

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 726 286**

51 Int. Cl.:

**C07D 307/32** (2006.01)

**C07C 59/01** (2006.01)

**C07C 59/185** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016 E 16204213 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019 EP 3184517**

54 Título: **Un proceso selectivo para la conversión de ácido levulínico en gamma-valerolactona**

30 Prioridad:

**23.12.2015 FI 20156006**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**03.10.2019**

73 Titular/es:

**NESTE OYJ (100.0%)**

**Keilaranta 21**

**02150 Espoo, FI**

72 Inventor/es:

**TOPPINEN, SAMI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 726 286 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Un proceso selectivo para la conversión de ácido levulínico en gamma-valerolactona

### 5 Campo de la invención

La invención se refiere generalmente a la conversión de materia prima basada en biomasa en componentes clasificables como renovables, tales como componentes de combustible renovable para vehículos. En particular, pero no de forma exclusiva, la invención se refiere a la conversión de ácido levulínico en  $\gamma$ -valerolactona en una disposición de proceso en dos etapas.

### Antecedentes de la invención

El ácido levulínico se ha identificado como una materia prima química adecuada que se puede procesar a partir de azúcares de hexosa derivados de la biomasa. Su conversión en  $\gamma$ -valerolactona (gammavalerolactona, GVL) mediante hidrogenación y cierre del anillo de la lactona es una ruta prometedora para la fabricación de componentes renovables, para diversas síntesis, que se van a usar como componentes de combustible o para usos adecuados como tales.

Se ha notificado la conversión de ácido levulínico en  $\gamma$ -valerolactona en el documento US6617464B2. Se estudiaron y compararon diferentes catalizadores capaces de llevar a cabo la hidrogenación y el cierre del anillo necesarios para esta reacción. Las conversiones se llevaron a cabo a alta temperatura, 215 °C. Zhi-Pei Yan et al, Energy and Fuels, 2009, 23, 3853-3858 describen la conversión de ácido levulínico en gamma valerolactona con un índice de conversión del 92 % y una selectividad del 99 %.

Otro documento que divulga un proceso para la conversión de ácido levulínico en  $\gamma$ -valerolactona y además a productos tales como ácido adípico y adipato de amonio es el documento EP2537840B1. Dicha conversión se llevó a cabo a 130 °C en presencia de al menos un 0,08 % de agua con respecto a la cantidad de ácido levulínico. Incluso aunque los resultados muestran una alta selectividad, la conversión del ácido levulínico no fue satisfactoria variando entre 51-79 %.

Chalid et al. (M. Chalid et al., Green polymer precursors from biomass-based levulinic acid, Procedia Chemistry 4 (2012), páginas 260-267) han notificado una ruta de ácido levulínico hacia diversas  $\gamma$ -hidroxiamidas para su uso como precursores poliméricos. Una etapa en el proceso notificado en el anterior fue la hidrogenación bifásica del ácido levulínico a  $\gamma$ -valerolactona usando un catalizador de Ru-(TPPTS) homogéneo soluble en agua. La reacción continuó a través del producto intermedio del ácido 4-hidroxipentanoico (ácido 4-hidroxisalicílico, 4-HVA), que no era muy estable y reaccionaba fácilmente a gammavalerolactona a través de reacciones de ciclación. Incluso aunque el ácido levulínico se convirtió rápidamente (98 %) a 90 °C, el cierre del anillo de la gammavalerolactona no se completó después de 60 min de tiempo de reacción.

Por tanto, sigue existiendo la necesidad de controlar la ruta de reacción y optimizar además el rendimiento de la gammavalerolactona como producto final. El objetivo de la invención es proporcionar un proceso para la conversión del ácido levulínico con mejor selectividad hacia la  $\gamma$ -valerolactona. Otro objetivo es mejorar la recuperación de la  $\gamma$ -valerolactona en dicho proceso. Otro objetivo más de la invención es realizar la conversión del ácido levulínico en condiciones de proceso, en el que se minimizan los productos secundarios de la hidrogenación.

### Sumario

Las temperaturas sugeridas en la bibliografía proporcionan una rápida conversión del ácido levulínico en gammavalerolactona. El presente inventor ha comunicado ahora por primera vez que las temperaturas por encima de 140 °C producen productos secundarios indeseados en condiciones ricas en hidrógeno. Por tanto, la conversión casi completa de ácido levulínico notificada en la técnica anterior no proporciona necesariamente el mejor rendimiento de la gammavalerolactona, ya que las condiciones de proceso incluso favorecen reacciones de hidrogenación adicionales. En condiciones de laboratorio, estos productos secundarios pueden no ser interesantes o ni siquiera analizables, pero a escala industrial se vuelven relevantes y se necesita una mejor selectividad.

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un proceso para producir gammavalerolactona en el que el ácido levulínico se convierte catalíticamente en gammavalerolactona mediante la ruta de reacción a través del ácido 4-hidroxipentanoico como intermedio. Dicho producto de reacción se hace reaccionar además en condiciones que evitan la hidrogenación adicional para convertir el ácido 4-hidroxipentanoico restante en gammavalerolactona. Esta combinación de condiciones proporciona una producción selectiva de gammavalerolactona, en la que se disminuye la formación del producto secundario.

Más específicamente, se proporciona un proceso para producir gammavalerolactona que comprende

- convertir el ácido levulínico con hidrogenación catalítica en ácido 4-hidroxipentanoico y gammavalerolactona, y

- hacer reaccionar dicho ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona en condiciones que evitan la hidrogenación adicional.

5 De acuerdo con las realizaciones del presente proceso, la selección de las condiciones de reacción contribuye a la selectividad. En la conversión catalítica del ácido levulínico, es decir, la hidrogenación catalítica, la temperatura puede seleccionarse para ser de 60 a 120 °C, preferentemente de 80 a 110 °C. Estas condiciones han mostrado experimentalmente ahora proporcionar una conversión satisfactoria de ácido levulínico, pero al mismo tiempo, cantidades muy bajas de productos secundarios indeseados.

10 La hidrogenación catalítica de la primera etapa establece requerimientos mínimos para las condiciones en las que la reacción de hidrogenación tiene lugar. Sin embargo, el presente inventor ha descubierto que diseñar las condiciones en la segunda etapa para evitar reacciones de hidrogenación adicionales contribuye a la selectividad y minimiza las reacciones secundarias relacionadas con la hidrogenación en exceso. Como la hidrogenación satisfactoria requiere la optimización y el control de las condiciones de reacción, la transferencia a la segunda etapa puede simplemente  
15 implementarse por la eliminación de al menos uno de los parámetros necesarios para que tenga lugar la hidrogenación.

El presente método en dos etapas encuentra su base en los hallazgos experimentales que se refieren a las condiciones de reacción diferentes para cada etapa.

20 Es esencial que las condiciones de reacción para la conversión del ácido 4-hidroxipentanoico en gammavalerolactona sean capaces de prevenir las reacciones de hidrogenación. Como etapa de reacción, esto se proporciona eliminando al menos un parámetro relevante para que tenga lugar la hidrogenación. Cuando se convierte todo el ácido levulínico, la selección de las condiciones de reacción en la segunda etapa promueve la  
25 última etapa, la reacción del ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona. Al mismo tiempo, se evitan las reacciones del ácido 4-hidroxipentanoico y la gammavalerolactona ya formada a productos secundarios hidrogenados de los mismos. De acuerdo con diferentes realizaciones, existen diversas opciones para proporcionar dichas condiciones e implementar dicha eliminación en al menos una de las condiciones de reacción de hidrogenación. De acuerdo con una realización, la conversión del ácido levulínico y la conversión del ácido 4-  
30 hidroxipentanoico se llevan a cabo en dos reactores diferentes, preferentemente uno a continuación del otro. Las variables del proceso en cada reactor pueden ajustarse para proporcionar condiciones óptimas para, en primer lugar, la reacción de hidrogenación y, a continuación, el cierre del anillo. De acuerdo con otra realización, dichas dos conversiones se llevan a cabo en un reactor, pero la atmósfera gaseosa comprende en primer lugar hidrógeno y tras ajustar el tiempo se cambia a un gas inerte. De acuerdo con una tercera realización, las condiciones que evitan la  
35 hidrogenación adicional se proporcionan disminuyendo la presión tras la primera etapa, la conversión del ácido levulínico.

La conversión del ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona se llevó a cabo a una temperatura de al menos 100 °C. Cuando no se usa catalizador, dicha temperatura es de 130 a 200 °C y más preferentemente de 150 a  
40 170 °C. De acuerdo con otras condiciones del proceso de realización para hacer reaccionar dicho ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona comprende un catalizador ácido. En presencia del catalizador, la temperatura para hacer reaccionar dicho ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona es de 100 a 150 °C y más preferentemente de 100 a 120 °C.

45 Algunas realizaciones de la presente invención proporcionan beneficios adicionales, por ejemplo, los tiempos de reacción pueden ser más cortos que en los procesos de la técnica anterior. Además, se puede necesitar menos catalizador de Ru.

50 Se ilustrarán diferentes realizaciones de la presente invención o se han ilustrado solamente en conexión con algunos aspectos de la invención. Una persona experta aprecia que cualquier realización de un aspecto de la invención puede aplicarse al mismo aspecto de la invención y a otros aspectos

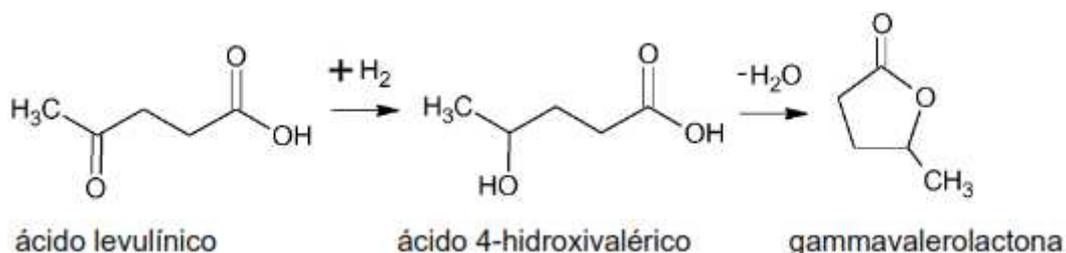
### Descripción detallada

55 La producción de ácido levulínico está relacionada con el concepto de una biorrefinería, una realización que integra procesos y equipo de conversión de biomasa para producir combustibles, energía y productos químicos procedentes de la biomasa.

60 La composición química de la biomasa depende fuertemente de su fuente. El carbohidrato más abundante en la naturaleza es la celulosa. La celulosa es un polisacárido insoluble en agua no ramificado que consiste en varios cientos a decenas de miles de unidades de glucosa. El ácido levulínico puede producirse a partir de azúcares de hexosa, tales como glucosa, mediante una reacción catalizada por ácidos que produce un mol de ácidos levulínico y fórmico a partir de un mol de una hexosa. El ácido levulínico puede usarse como tal para diferentes aplicaciones, o hacerse reaccionar adicionalmente con otros bioprecusores o bioproductos.

65 La reacción del ácido levulínico a gammavalerolactona procede mediante el ácido 4-hidroxiácido de acuerdo con

el siguiente esquema.



- 5 Incluso aunque la hidrogenación y la formación del anillo se presentan como reacciones sucesivas, en la práctica, la conversión del ácido levulínico a gammavalerolactona procede fácilmente. En la bibliografía (Chalid) se ha observado el ácido 4-hidroxivalérico como un intermedio inestable. Sin embargo, en el presente proceso, el mecanismo de reacción y control del mismo se ha tenido en cuenta y se ajustaron respectivamente las condiciones de proceso. Por tanto, el presente proceso se denomina también proceso en dos etapas o proceso en dos pasos, en el que se pueden optimizar los diferentes requerimientos de cada etapa.

En la presente descripción, la conversión de ácido levulínico a ácido 4-hidroxivalérico y a gammavalerolactona puede denominarse como reacción de hidrogenación, primera reacción, primera etapa o primer paso. Sin embargo, dicha referencia no debe interpretarse como limitada a la reacción de hidrogenación, ya que para una persona experta en la técnica es bien sabido que la reacción procede fácilmente incluso para dar como resultado gammavalerolactona, dado que el tiempo de reacción es suficientemente largo. Por tanto, el producto de reacción de dicha conversión de ácido levulínico comprende gammavalerolactona y ácido 4-hidroxivalérico, en el que la gammavalerolactona, normalmente, es el producto principal. De acuerdo con el presente proceso, la temperatura de reacción se selecciona lo suficientemente baja para proporcionar una mezcla de ambos de los mencionados productos. De acuerdo con una realización que involucra dos reactores, el reactor en el que tiene lugar la hidrogenación se denomina reactor de hidrogenación o primer reactor.

Es generalmente sabido por una persona experta en la materia que para que se produzca una reacción de hidrogenación se deben ajustar los requisitos a las condiciones de reacción. Básicamente, se necesita una fuente de H<sub>2</sub>, temperatura y presión en un intervalo, y que esté presente un catalizador. El hidrógeno gaseoso, H<sub>2</sub> (g), es el más usado industrialmente. Alternativamente, el hidrógeno puede originarse a partir de moléculas donantes.

Además, los catalizadores heterogéneos se usan normalmente en hidrogenaciones industriales. Los catalizadores heterogéneos proporcionan ventajas tales como la estabilidad del catalizador, la facilidad de separación del producto del catalizador, una amplia gama de condiciones de reacción aplicables, y una alta capacidad catalítica para la hidrogenación de grupos funcionales difíciles de reducir. Los catalizadores heterogéneos comerciales se describen generalmente, por ejemplo, en los manuales de catalizadores. La hidrogenación del carbonilo se practica en operaciones en fase vapor y en operaciones en fase líquida, siendo la fase líquida más común para los procesos discontinuos que implican recipientes agitados. Los reactores de lecho fijo adiabáticos en serie con reactores de intercambio con enfriamiento intermedio o calor multitubular pueden utilizarse con sistemas en fase vapor, aunque pueden emplearse lechos adiabáticos de goteo para la alimentación de carbonilo líquido y alimentación de hidrógeno gaseoso simultáneamente. Es ventajoso operar reactores en fase líquida a presiones superiores para maximizar el H<sub>2</sub> disuelto en el reactor.

Se ha publicado el mecanismo de reacción del ácido levulínico a gammavalerolactona mediante intermedio y se ha estudiado la cinética. Sin embargo, las reacciones secundarias que se producen además de la reacción de 4-HVA a gammavalerolactona no se han estudiado en detalle, ya que las condiciones de reacción para convertir el ácido levulínico en gammavalerolactona se han seleccionado normalmente para promover la reacción que procede completamente a la gammavalerolactona. Hasta el momento, no se ha reconocido la necesidad de separar 4-HVA de gammavalerolactona en la reacción.

Cuando se hace referencia a la segunda reacción, segunda etapa o segundo paso, en esta descripción, se refiere a la formación de gammavalerolactona a partir de ácido 4-hidroxivalérico restante presente en la mezcla de reacción, después que se ha convertido prácticamente todo el ácido levulínico. De acuerdo con una realización que involucra dos reactores, el reactor cuyas condiciones se seleccionan para evitar la hidrogenación para promover la reacción del ácido 4-hidroxivalérico a gammavalerolactona, se denomina segundo reactor.

Excepcionalmente, la segunda etapa puede llevarse a cabo sobre una fracción del producto de reacción obtenido a partir de la reacción de hidrogenación. El beneficio de dicha reacción es que la mayoría del producto de reacción que comprende gammavalerolactona puede derivar la segunda etapa y se necesita por tanto un equipo de reacción más pequeño. La separación o purificación necesaria es sin embargo muy costosa.

Preferentemente, el producto de reacción de la primera reacción se somete a la segunda reacción como tal, sin etapas de separación o purificación. En dicho caso, dicho producto de reacción de la primera reacción comprende gammavalerolactona como componente principal, ácido 4-hidroxisalicílico como componente minoritario y trazas de productos secundarios de la hidrogenación y material de partida de ácido levulínico. Preferentemente, las cantidades de cada una de dichas trazas son menores del 1 % en peso y preferentemente menores del 0,7 % en peso, y lo más preferentemente, menores del 0,5 % en peso del peso total del producto de reacción de la primera reacción. Debido a las condiciones de reacción en la segunda etapa, las cantidades de cada una de dichas trazas de productos secundarios de la hidrogenación son menores del 1 %, preferentemente menores del 0,7 % en peso, más preferentemente menores del 0,5 % en peso y lo más preferente también menores del 0,1 % en peso del peso total del producto de reacción de la segunda etapa. Por ejemplo, la cantidad de 1,4-pentanodiol era del 0,1 % en peso después de la primera etapa y dentro de la precisión de la medida parecía haber disminuido más durante el segundo paso del experimento llevado a cabo.

Los presentes resultados que toman en consideración dichas pequeñas cantidades de productos secundarios son sorprendentes, ya que las publicaciones de la técnica anterior no han descrito totalmente su papel. A escala laboratorio no tienen relevancia y en algunas condiciones, las concentraciones pueden ser demasiado bajas para facilitar el análisis. Sin embargo, a escala industrial, las pérdidas en los rendimientos del proceso, así como el procesamiento, la separación y la descarga de productos secundarios indeseables tienen efecto inmediatamente sobre la economía global de la producción.

Considerando el proceso industrial, es esencial convertir todo el ácido levulínico en 4-HVA y gammavalerolactona. Una persona experta en la materia tiene medios para seleccionar los controles del proceso para asegurar esta conversión. Seleccionar una temperatura inferior puede requerir un tiempo de residencia más largo que una temperatura mayor. Sin embargo, se ha mostrado experimentalmente que las temperaturas por encima de aproximadamente 140 °C conducen a la formación de productos secundarios indeseados en condiciones de riqueza de hidrógeno y, por consiguiente, dichas condiciones se evitan en el presente documento. Basándose en los resultados experimentales, el mejor intervalo de temperatura para la reacción de hidrogenación es de 60 a 120 °C, preferentemente de 80 a 110 °C.

La conversión de ácido levulínico a 4-HVA y gammavalerolactona se lleva a cabo preferentemente en presencia de un catalizador. El catalizador adecuado para las reacciones de hidrogenación en las condiciones actuales comprende normalmente metal. El metal de hidrogenación se selecciona preferentemente entre metales del Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos, más preferentemente Co, Ni, Ru, Pd, y Pt, o una combinación de los mismos. Un catalizador preferido comprende catalizador de Ru sobre un transportador. Dicho catalizador puede seleccionarse entre materiales de rutenio soportados sobre carbono o soportados sobre alúmina. Los catalizadores de Ru/C comercialmente disponibles, en los que el contenido de rutenio es de aproximadamente 1 - 5 %, se han considerado experimentalmente adecuados. Normalmente, dicho catalizador está presente en la reacción como gránulos u otra forma adecuada de catalizador heterogéneo en el reactor.

De acuerdo con el presente proceso, la reacción de 4-HVA a gammavalerolactona se lleva a cabo en condiciones que evitan una hidrogenación adicional. En la práctica, evitar la hidrogenación adicional se consigue más fácilmente mediante la eliminación de al menos una de las condiciones de la reacción de hidrogenación necesarias en la primera reacción, para hacer reaccionar en una segunda reacción dicho ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona. De acuerdo con una realización, se proporcionan dichas condiciones llevando a cabo dicha reacción en un segundo reactor, en el que no tiene lugar la hidrogenación. Opcionalmente, la temperatura en dicho segundo reactor puede ser mayor que en dicho primer reactor, preferentemente mayor de 140 °C, más preferentemente, de 150 a 200 °C, y, lo más preferentemente de 150 - 170 °C. Sin embargo, en el caso de que se use un catalizador ácidos en dicha segunda reacción, la temperatura puede estar entre 100 °C y 150 °C, preferentemente entre 100 °C y 120 °C. La presión es preferentemente menor que en el primer reactor.

Básicamente, un medio para prevenir reacciones de hidrogenación adicionales es la eliminación del catalizador de la hidrogenación, el catalizador de la primera etapa. Opcionalmente, de acuerdo con otra realización, la reacción de 4-HVA a gammavalerolactona puede promoverse mediante el uso de otro catalizador que sea adecuado para dicha reacción. Dicho catalizador puede seleccionarse entre un catalizador ácido, tal como una IER (resina de intercambio iónico) o zeolita. En realizaciones en las que la reacción de 4-HVA a gammavalerolactona, la segunda reacción, se promueve mediante el uso de un catalizador, la temperatura puede ser menor, de 100 a 150 °C, preferentemente de 100 a 120 °C.

De acuerdo con una realización, se proporcionan las condiciones que evitan la hidrogenación adicional para la conversión del ácido 4-hidroxisalicílico a gammavalerolactona sustituyendo la atmósfera de hidrógeno por una atmósfera de gas inerte. Generalmente, los gases inertes comprenden los gases nobles o gases que se comportan de forma inerte en las condiciones de reacción del presente proceso. Los gases inertes pueden comprender nitrógeno, argón, y dióxido de carbono o cualquier mezcla de los mismos, de las que se prefieren nitrógeno, dióxido de carbono o mezclas de los mismos. Se puede proporcionar dicha atmósfera llevando a cabo dichas reacciones en un reactor o llevando a cabo la hidrogenación en un primer reactor y la conversión del ácido 4-hidroxisalicílico en un segundo reactor. Llevar a cabo ambas reacciones en un reactor proporciona beneficios en los procesos de tipo

discontinuo en los que el equipo de proceso es más simple debido a las condiciones cambiantes dentro de un reactor. Se puede llevar a cabo el cambio de la atmósfera junto con un cambio de temperatura, en el cual, la temperatura de la segunda etapa puede ser mayor que para la primera etapa. Llevar a cabo la primera y la segunda reacciones en diferentes reactores proporciona beneficios, especialmente cuando el proceso se lleva a cabo de forma continua.

Se puede proporcionar el gas inerte como un flujo al reactor. Con flujo de gas inerte, la reacción de ácido 4-hidroxiácido a gammavalerolactona puede promoverse adicionalmente en dicha segunda etapa mediante la eliminación del agua durante la reacción. El agua retirada de la reacción y eliminada del reactor desplaza el equilibrio de la reacción en la dirección deseada, hacia la formación de gammavalerolactona. El eventual ácido 4-hidroxiácido que retrorreacta a ácido levulínico se reduce de esta forma.

De acuerdo con otra realización más, se proporcionan las condiciones que evitan la hidrogenación adicional de la segunda reacción disminuyendo sustancialmente la presión del reactor tras dicha primera reacción.

De acuerdo con otra realización, el proceso tiene lugar en un reactor que se ha dispuesto para comprender dos lechos, comprendiendo un lecho el catalizador de Ru necesario para la conversión del ácido levulínico, y comprendiendo el otro lecho el catalizador ácido que favorece la conversión del 4-HVA a gammavalerolactona.

## SECCIÓN EXPERIMENTAL

La descripción anterior proporciona ejemplos no limitantes de algunas realizaciones de la invención. Resulta evidente para una persona experta en la materia que la invención no está restringida a los detalles presentados, sino que la invención puede implementarse por otros medios equivalentes. Algunas de las características de las realizaciones anteriormente divulgadas pueden utilizarse con ventaja sin el uso de otras características. En la parte experimental, especialmente en las tablas adjuntas, se usan las referencias siguientes: ácido levulínico (LA), ácido 4-hidroxiácido (4-HVA) y gammavalerolactona (GVL).

### 1 Configuración del proceso continuo para estudiar el efecto de diferentes temperaturas sobre la formación del producto secundario durante la hidrogenación

Se configuró un experimento con una duración de casi dos meses para estudiar el efecto de la temperatura sobre la conversión del ácido levulínico a gammavalerolactona, ácido 4-hidroxiácido, y productos secundarios. Las condiciones constantes del reactor fueron una presión de 50 bares (5000 kPa) y un tiempo de contacto con el catalizador como WHSV 1 h<sup>-1</sup>. El ácido levulínico se usó como materia prima en el experimento para producir gammavalerolactona mediante hidrogenación sobre el catalizador de reducción (Ru/C al 2 %) en un sistema de reactor tubular. Las condiciones de reacción se mantuvieron por otra parte constantes, pero la temperatura se cambió según la secuencia: 140, 150, 130, 150, 110, 90, 150 y 180 °C.

En la Tabla 1 se muestra la formación de ácido 4-hidroxiácido y diferentes productos secundarios a diversas temperaturas de reacción. Los valores dados representan áreas de cromatografía de gases (áreas de CG) calculadas como promedios. Así, se observa claramente que a temperaturas de 90-110 °C el contenido de uno cualquiera de los productos secundarios no excede del 1 % en peso. Sin embargo, a temperaturas mayores, la suma de los productos secundarios era mayor y los contenidos individuales fueron también mayores.

Más específicamente, el contenido de 1,4-pentanodiol y 2-butanol disminuyó a temperaturas menores (90 y 110 °C). A 180 °C, el contenido de 2-butanol, 2-pentanol, 1-pentanol y 1,4-pentanodiol y 2-metil-tetrahidrofurano aumentó claramente en comparación con las condiciones térmicas inferiores.

Tabla 1. Compuesto detectado a partir de la hidrogenación del LA sobre el catalizador de Ru/C a diferentes temperaturas de reacción.

Compuestos	Temperatura de reacción [°C], CG [área-%]					
	90	110	130	140	150	180
2-metil-THF	0,0	0,0	0,1	0,3	0,2	0,7
2-butanol	0,0	0,0	0,	0,4	0,2	1,5
2-pentanol	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2
GVL	90,2	96,6	96,9	95,3	96,0	95,7
1,4-pentanodiol	0,2	0,4	1,5	2,5	1,4	0,7
LA	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
4-HVA	6,8	2,5	1,0	0,8	1,6	0,6
Ácido fuerte	0,1	0,0	0,1	0,2	0,1	0,1
Suma	99,4	99,6	99,7	99,6	99,6	99,3

Los resultados del ensayo muestran que la concentración del ácido 4-hidroxipentanoico aumenta a temperaturas bajas mientras que las concentraciones de otros productos secundarios disminuyen simultáneamente. La explicación es que la buena selectividad para dar gammavalerolactona y del ácido 4-hidroxiacético está favorecida a bajas temperaturas.

5 2 Experimento discontinuo que utiliza la mezcla del producto de hidrogenación del ácido levulínico como alimentación

10 Se configuró un experimento para proporcionar condiciones que evitaran la hidrogenación adicional, es decir, no estaba presente el hidrógeno. La reacción se llevó a cabo en condiciones en las que la temperatura era de 150 °C, presión de 2-3 bares (200-300 kPa) y no estaba presente el catalizador. Se estudió el efecto del segundo paso del proceso en dos etapas con un experimento discontinuo, en el que una mezcla de producto obtenida de la conversión del ácido levulínico se usó como alimentación. Dicha alimentación se obtuvo a partir de la reacción descrita en el ejemplo 1. La mezcla de producto contenía principalmente gammavalerolactona y el ácido 4-hidroxiacético intermedio de hidrogenación pero también algo de ácido levulínico sin reaccionar. A partir del análisis de la cromatografía de gases (CG), cuyos resultados se resumen en la tabla 2, se puede concluir que el ácido 4-hidroxiacético se convirtió satisfactoriamente en gamma valerolactona. Al mismo tiempo, la formación de los productos secundarios se restringió eficazmente.

20 Tabla 2. Resultados del segundo paso del proceso en dos etapas.

Compuesto	Área de CG-% de alimentación	Tiempo de reacción de 5 h
GVL	88,9	97,3
1,4-pentanodiol	0,3	0,1
Ácido levulínico	1,2	1,2
4-HVA	8,7	0,7
Ácido fuerte	0,1	0,4
Suma	99,2	99,7

25 El aumento en la gammavalerolactona es sustancialmente mayor en comparación con la disminución de 4-HVA, indicando que la gammavalerolactona podría también formarse a partir de algún otro intermedio diferente a 4-HVA. Dando los resultados como área-%, es posible observar que el aumento del área de la gammavalerolactona está en el mismo intervalo que la disminución del área de 4-HVA.

30 Así, la descripción anterior se considerará meramente ilustrativa de los principios de la invención, y no como limitación de la misma. Por tanto, el alcance de la invención solo está restringido por las reivindicaciones de patente adjuntas.

**REIVINDICACIONES**

1. Un proceso para producir gammavalerolactona en un proceso en dos etapas, que comprende
  - 5     • en la primera etapa, convertir ácido levulínico con hidrogenación catalítica en ácido 4-hidroxipentanoico y gammavalerolactona, y
  - en la segunda etapa, hacer reaccionar dicho ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona en condiciones que evitan la hidrogenación adicional.
- 10  2. El proceso de la reivindicación 1, en el que las condiciones de reacción para hacer reaccionar dicho ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona comprenden una temperatura de al menos 100 °C.
3. El proceso de las reivindicaciones 1 o 2 en el que la temperatura para hacer reaccionar dicho ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona es de 130 a 200 °C y más preferentemente de 150 a 170 °C.
- 15  4. El proceso de las reivindicaciones 1 o 2 en el que las condiciones para hacer reaccionar dicho ácido 4-hidroxipentanoico a gammavalerolactona comprenden un catalizador ácido.
5. El proceso de la reivindicación 4 en el que la temperatura para hacer reaccionar dicho ácido 4-hidroxipentanoico en gammavalerolactona es de 100 a 150 °C y más preferentemente de 100 a 120 °C.
- 20  6. El proceso de una de las reivindicaciones anteriores, en el que las condiciones de reacción en la primera etapa, para dicha hidrogenación catalítica del ácido levulínico, comprenden al menos una de las siguientes
  - 25     • temperatura de 60 a 120 °C, preferentemente de 80 a 110 °C
  - catalizador seleccionado entre metales del Grupo VIII de la Tabla periódica de los elementos o una combinación de los mismos.
7. El proceso de la reivindicación 6 en el que el catalizador de dicha hidrogenación catalítica se selecciona entre Co, Ni, Ru, Pd, Pt, o una combinación de los mismos.
- 30  8. El proceso de una de las reivindicaciones 1-7, en el que se proporcionan las condiciones que evitan la hidrogenación adicional en la segunda etapa llevando a cabo la conversión del ácido levulínico en un primer reactor y la conversión del ácido 4-hidroxipentanoico en un segundo reactor.
- 35  9. El proceso de una de las reivindicaciones 1-8, en el que se proporcionan las condiciones que evitan una hidrogenación adicional en la segunda etapa disminuyendo la presión de hidrógeno tras la conversión del ácido levulínico.
- 40  10. El proceso de una de las reivindicaciones 1-9, en el que se proporcionan las condiciones que evitan la hidrogenación adicional en la segunda etapa llevando a cabo la conversión del ácido levulínico en atmósfera de hidrógeno y la conversión del ácido 4-hidroxipentanoico en una atmósfera de gas inerte.