

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 730 109**

51 Int. Cl.:

C07D 307/08 (2006.01)

C07C 29/149 (2006.01)

C07D 307/33 (2006.01)

C07C 51/573 (2006.01)

C12P 7/18 (2006.01)

C12P 17/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2016** **PCT/EP2016/050245**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.07.2016** **WO16110556**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2016** **E 16700181 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019** **EP 3242870**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de tetrahidrofurano, 1,4-butanodiol o gamma-butirolactona**

30 Prioridad:

09.01.2015 EP 15150615

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

08.11.2019

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:

DUEFERT, ALEXANDER;
PINKOS, ROLF y
WEISSKER, WOLF-STEFFEN

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 730 109 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

Procedimiento para la preparación de tetrahidrofurano, 1,4-butanodiol o gamma-butirolactona

La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de tetrahidrofurano y/o 1,4-butanodiol y/o gamma-butirolactona, en particular un procedimiento para la preparación de tetrahidrofurano (THF) a partir de ácido succínico que fue obtenido mediante reacción de biomasa, mediante transformación del ácido succínico en anhídrido succínico e hidrogenación del anhídrido succínico, con separación de los componentes secundarios molestos.

La preparación de THF mediante hidrogenación de derivados de ácidos carboxílicos como anhídrido maleico, ácido maleico, ésteres de ácido maleico, anhídrido succínico, ácido succínico así como diésteres de ácido succínico, es de por sí conocida. De este modo, el documento DE 100 61 556 A1 describe la hidrogenación de ácidos dicarboxílicos así como sus derivados sobre catalizadores de Cu en fase gaseosa. El punto difícil es la hidrogenación de anhídrido maleico preparado mediante oxidación en fase gaseosa de por ejemplo butano. De modo similar, describe el documento WO 2003 006 446, en el que aquí el punto difícil está en la hidrogenación de diésteres. En ningún documento se menciona como se prepara THF partiendo de ácido succínico preparado por fermentación.

En el documento EP 2 476 674 A2 se describe como se preparan compuestos cíclicos (lactonas y éteres) partiendo de ácidos carboxílicos C₄-C₆ o sus ésteres. Expresamente se menciona el uso de ácidos a base de biomasa o ésteres preparados a partir de ellos. Preferiblemente se usa un catalizador que es neutro, con ello no se generan productos secundarios que surgen por deshidratación. No se menciona el uso de anhídrido succínico. Así mismo, se enseña poco sobre cómo se separan tanto como sea posible contaminantes presentes en las sustancias de partida o se limita su influencia.

La preparación de ácido succínico a partir de biomasa es descrita por ejemplo en el documento WO 2010/092155 A1. Además, este documento WO describe también el uso repetido de ácido succínico o su diéster, para la producción de THF, butanodiol y/o gamma-butirolactona, en la que los ésteres son obtenidos por ejemplo mediante esterificación con reacción por destilación de succinato de diamonio. De otro modo, se transforman sales del ácido succínico mediante intercambiador iónico ácido, que es regenerado entonces por ejemplo con HCl, en ácido succínico libre. La purificación de este ácido succínico así obtenido ocurre entonces mediante concentración y cristalización. En el Ejemplo 9 se indica la pureza del ácido succínico con 99,8 %. No se describe qué contaminantes están presentes y cómo influyen estos entonces dado el caso en la hidrogenación. Tampoco se menciona anhídrido succínico.

La preparación de anhídrido succínico a partir de ácido succínico es de por sí conocida. En el documento DE-A-1 141 282 se describe la preparación de anhídrido succínico mediante alimentación de ácido succínico líquido a una columna, en la que se separa agua por destilación en la cabeza y en el fondo surge el anhídrido con una pureza de 95 - 97 %. No se revela nada sobre los contaminantes. De acuerdo con el documento FR 1 386 278 se deshidrata por destilación ácido succínico, en la cual el anhídrido permanece en el residuo. De acuerdo con el documento Org. Lett. 2011, 13, 892 se forma ácido succínico en un procedimiento de catálisis homogénea con el catalizador como compuesto de alto punto de ebullición; la purificación ocurre mediante precipitación del anhídrido y filtración de la mezcla de reacción.

El documento JP 2003 113 3171 A describe la purificación de anhídrido succínico mediante destilación, en el que en la destilación del ácido succínico crudo, la temperatura de fondo a baja presión está entre 125 y 200 °C, para evitar la coloración del producto. Solamente se describen dilactonas como contaminantes que deben evitarse. No se menciona la preparación del anhídrido succínico mediante ácido succínico obtenido a partir de procedimientos de fermentación. Además, no se explica una repercusión sobre subsiguientes etapas de hidrogenación, sólo se menciona una coloración de poliésteres preparados con anhídrido succínico contaminado.

Contrario a los productos que son preparados mediante reacciones químicas clásicas, está la particularidad de productos que son obtenidos a partir de biomasa, en los cuales un número dispar elevado de componentes secundarios podría perturbar aplicaciones posteriores, en los cuales grupos monofuncionales perturban la construcción de cadenas, sobre todo cuando deberían surgir polímeros con gran longitud de cadena. En el caso aquí presente, una aplicación importante de THF es la preparación de politetrahidrofurano. Además, los componentes secundarios pueden influir perturbando los catalizadores respecto a su selectividad y rendimiento del proceso, sobre todo influir negativamente en la vida útil de los catalizadores. Los ejemplos de estos componentes secundarios perturbadores, que pueden ser dañinos ya en cantidades inferiores a 1 ppm en peso, contienen los elementos N, P, S, As, Sb, Bi, Sn y halógenos como Cl, Br y I.

Los compuestos que contienen N, sobre todo cuando poseen propiedades básicas, pueden ocupar centros ácidos en los catalizadores y con ello deteriorar propiedades deseadas. En particular son dañinos los compuestos que

contienen nitrógeno, cuando atraviesan una etapa de hidrogenación, puesto que al respecto muchos de ellos se convierten en compuestos con acción básica. Esto puede impedir entonces la etapa de hidrogenación o procesos subsiguientes. Aquí a su vez se afecta negativamente la polimerización de THF, puesto que ésta es ejecutada en presencia de catalizadores ácidos. En particular en la hidrogenación de anhídrido succínico en presencia de compuestos que contienen N, en particular de amoníaco o aquellos que pueden liberar éste, puede surgir fácilmente pirrolidina, que impide el proceso de hidrogenación y, debido a su punto de ebullición similar al de THF, es solo difícilmente separable de éste, y posteriormente perturba la polimerización.

Los compuestos que contienen P, S, As, Sb, Bi, Sn o halógenos como Cl, Br y I son indeseados, puesto que en parte no sólo son venenosos para el medio ambiente, sino que también pueden envenenar los catalizadores de hidrogenación. Muchos de estos compuestos son volátiles, de modo que pueden resistir en parte procesos de purificación por destilación o en procesos en fase gaseosa pueden llegar a la corriente que va a ser hidrogenada.

En procesos de fermentación para la preparación de ácido succínico, como ácido surge por ejemplo no sólo ácido succínico, sino también una serie de otros ácidos como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico. Debido a su fuerza ácida, estos están en capacidad de deteriorar los catalizadores.

Es objetivo de la presente invención poner a disposición un procedimiento para la preparación de tetrahydrofurano y/o 1,4-butanodiol y/o gamma-butirolactona, preferiblemente de tetrahydrofurano (THF), a partir de ácido succínico preparado por fermentación, que evite las desventajas de procedimientos conocidos y suministre los productos deseados en mayor rendimiento y pureza. El catalizador de hidrogenación usado en la etapa necesaria de hidrogenación debería exhibir una vida útil prolongada. Además, el procedimiento debería ejecutarse de forma tan libre de complicaciones como fuera posible.

El objetivo se logra mediante un procedimiento para la preparación de tetrahydrofurano y/o 1,4-butanodiol y/o gamma-butirolactona, que comprende las etapas de

a) preparación de ácido succínico por fermentación,

b) transformación del ácido succínico de la etapa a), con escisión de agua y separación de agua, en anhídrido succínico,

c) transferencia del anhídrido succínico de la etapa b) a la fase gaseosa,

d) eliminación de los compuestos que tienen azufre del anhídrido succínico, mediante conducción del anhídrido succínico de la etapa c) sobre un lecho protector sólido (*guard bed*), que absorbe los compuestos que tienen azufre,

e) hidrogenación del anhídrido succínico gaseoso de la etapa d) en presencia de hidrógeno libre, sobre un catalizador metálico, hasta tetrahydrofurano y/o 1,4-butanodiol y/o gamma-butirolactona.

Se encontró de acuerdo con la invención que en la preparación de tetrahydrofurano, 1,4-butanodiol y/o gamma-butirolactona partiendo de ácido succínico, la hidrogenación puede ser ejecutada con una elevada vida útil del catalizador, cuando el ácido succínico preparado por fermentación es purificado vía anhídrido succínico, y los compuestos azufrados son eliminados del anhídrido succínico con ayuda de un lecho protector sólido (*guard bed*).

El 1,4-butanodiol puede reaccionar adicionalmente luego con ácidos dicarboxílicos o diisocianatos.

Aparte de los compuestos azufrados, mediante el lecho protector se adsorben y/o absorben preferiblemente también otros compuestos perturbadores que contienen P, As, Sb, Bi, Sn o halógenos como Cl, Br o I, de modo que no lleguen a la corriente que va a ser hidrogenada, que está en contacto con el catalizador de hidrogenación.

Etapa a)

En la biología se denomina fermentación a una forma de transformación enzimática de la materia orgánica. La fermentación es aplicada en muchos procedimientos de producción biotecnológica. Esta ocurre por ejemplo por adición de enzimas necesarias o por adición de células de bacterias, de mohos o de otros cultivos celulares biológicos, que realizan la fermentación en el marco de su metabolismo catalizado por enzimas.

Al respecto, el caldo de fermentación contiene preferiblemente enzimas, bacterias, mohos y/u otros cultivos celulares biológicos. Además, el caldo de fermentación contiene biomasa.

Se entiende por biomasa por ejemplo las sustancias que ocurren directamente en la naturaleza como almidones, celulosa o azúcar, o que se derivan de ellos como glicerina y por escisión de azúcares surgidos como glucosa, sacarosa, etc., así como CO₂. En esta relación, se remite al documento WO 2010/092155 A1 y las fuentes de

materias primas allí mencionadas. La preparación preferida del ácido succínico transcurre mediante fermentación.

Los microorganismos necesarios pueden estar ya presentes en los materiales de partida. Sin embargo, preferiblemente en procedimientos de fermentación de acuerdo con la invención se añaden cultivos celulares puros, para controlar mejor la fermentación y excluir productos secundarios indeseados. Por ello, es importante la operación del reactor en condiciones de esterilidad.

El campo principal de uso de la fermentación es la biotecnología para la preparación de los más diversos productos de fermentación, como bioetanol, aminoácidos, ácidos orgánicos, como ácido láctico, ácido cítrico y ácido acético, enzimas, como fitasa, antibióticos y otros productos farmacéuticos, biomonómeros y biopolímeros.

Para una detallada descripción de la fermentación, puede remitirse a los documentos WO 2009/024294 y WO 2010/092155. Los reactores de acuerdo con la invención pueden reemplazar fermentadores agitados así como también columnas de burbujas. Los procedimientos de fermentación son descritos en general en Chmiel; Bioprozesstechnik: Einführung in die Bioverfahrenstechnik, vol. 1, así como en Chmiel, Hammes and Bailey; Biochemical Engineering. Pueden ser también procedimientos en lote, lote alimentado, de alimentación repetida en lote o procedimientos de fermentación continua con o sin retorno de la biomasa. Para ello, para aumentar el rendimiento, frecuentemente son atravesados por aire, oxígeno, monóxido de carbono, dióxido de carbono, amoníaco, metano, hidrógeno, nitrógeno o mezclas de gases adecuados.

Los caldos de fermentación pueden ser también tratados previamente, por ejemplo puede eliminarse la biomasa del caldo de fermentación. Para ello pueden aplicarse por ejemplo procedimientos como filtración, sedimentación y flotación. La biomasa puede ser eliminada mediante centrifugación, separadores, decantadores, filtros o dispositivos de eliminación por flotación. Además, puede lavarse la biomasa, por ejemplo en forma de una diafiltración, para maximizar el rendimiento de producto. El caldo de fermentación puede ser además concentrado, por ejemplo mediante evaporación a condiciones adecuadas. Los evaporadores adecuados son conocidos.

La fermentación puede ser usada de acuerdo con la invención en particular para la fabricación de ácido succínico o sales o derivados de él. Por ejemplo en el documento WO 2010/092155 en las páginas 17 a 19 y en los Ejemplos, se describen procedimientos adecuados.

Después de la fermentación, por ejemplo de acuerdo con el documento WO 2010/092155 A1, ocurre en general la separación de la biomasa del producto, por ejemplo mediante filtración. Al respecto, se separan materiales, en particular células. Producto de la fermentación puede ser directamente el ácido succínico, sin embargo actualmente se alcanzan los máximos rendimientos cuando el ácido succínico es obtenido como sal, con ello la fermentación puede transcurrir en un intervalo de pH entre 6 y 8. Estas sales son por ejemplo mono- y disales del ácido succínico con amoníaco o aminas, así como de los metales alcalinos o alcalinotérreos. También son posibles mezclas. A partir de estas sales, el ácido succínico es obtenible mediante acidificación. Esto puede ocurrir por ejemplo con ayuda de intercambiadores iónicos ácidos, que a continuación son regenerados nuevamente en general con ácidos minerales como ácido clorhídrico o sulfúrico, o mediante acidificación con ácidos como ácido fórmico, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido carbónico o ácido fosfórico. Así mismo, es posible también la denominada electrodialisis, en la cual mediante corriente y membranas surge la solución acuosa de ácido succínico y, dependiendo del ión contrario del ácido succínico, surgen por ejemplo hidróxidos alcalinos o alcalinotérreos, que pueden ser retornados a la fermentación.

En función de los contaminantes que surgen en el procedimiento de preparación y del procesamiento hasta el ácido succínico purificado, este puede exhibir compuestos que contienen P, S, As, Sb, Bi, Sn o halógenos como Cl, Br y I.

Puesto que la fermentación es ejecutada en agua, el ácido succínico o sus sales surgen mayormente como soluciones acuosas. La acidificación de las sales para obtener ácido succínico libre es así mismo mayormente un proceso acuoso, con obtención de soluciones acuosas de ácido succínico, con un contenido de en general 1 a 15 % en peso de ácido succínico, a las cuales dependiendo de la concentración dado el caso tiene que moderarse la temperatura, con ello el ácido succínico no precipita, en tanto no se desee esto.

También es posible concentrar las soluciones, antes de la acidificación de las sales, mediante eliminación de agua, por ejemplo mediante separación por destilación o mediante evaporación. A continuación puede acidificarse a temperaturas de 20 - 100 °C la solución de sal usualmente caliente, con un contenido de por ejemplo 10 a 60 % en peso de sal de ácido succínico. A continuación puede enfriarse, con ello precipita el ácido succínico. El ácido succínico separado por cristalización es a continuación separado por filtración de la solución acuosa de sal, por ejemplo sales de Na o de Mg de ácido sulfúrico o sales de ácido sulfúrico.

Para la purificación adicional, un primer cristalizado del ácido succínico puede ser disuelto otra vez en agua, sin embargo con pérdidas de producto por transferencias al exterior, y cristalizado nuevamente. Esto puede ocurrir

hasta que se ha purificado el ácido succínico hasta la especificación deseada, sin embargo con cada etapa de cristalización, desciende el rendimiento. En el procedimiento de acuerdo con la invención, la cristalización se realiza preferiblemente máximo dos veces, de modo particular preferiblemente máximo una vez. Esto también porque las cristalizaciones no sólo reducen el rendimiento, sino que también las inversiones para ello son considerables.

El ácido succínico producido de este modo contiene en general los siguientes contaminantes, en los que la cantidad de contaminantes disminuye con el número de etapas de purificación, en el que a continuación se acidificaron con HCl y los datos de % se refieren a % en peso o ppm en peso, calculado sobre el respectivo elemento.

Solución acuosa de ácido succínico después de acidificar con HCl

Cristales después de la 1a cristalización:

Suma de halógenos calculados como cloro 0,01 a 2 %

Azufre 0,001 a 0,1 %

Nitrógeno 0,001 a 0,1 %

Fósforo 0,01 a 100 ppm

Suma de arsénico, antimonio, bismuto, estaño 0,01 a 20 ppm

Magnesio 0,1 a 1000 ppm

Suma de hierro, manganeso, cromo, molibdeno 0,1 a 100 ppm

Calcio 0,1 a 100 ppm

Suma de sodio, potasio 0,1 a 100 ppm

Cristales después de la 2a cristalización:

Suma de halógenos calculados como cloro 0,01 a 20 ppm

Azufre 0,01 a 10 ppm

Nitrógeno 0,01 a 10 ppm

Fósforo 0,01 a 3 ppm

Suma de arsénico, antimonio, bismuto, estaño 0,01 a 3 ppm

Magnesio 0,01 a 3 ppm

Suma de hierro, manganeso, cromo, molibdeno 0,01 a 3 ppm

Calcio 0,01 a 3 ppm

Suma de sodio, potasio 0,01 a 3 ppm

De acuerdo con la invención, preferiblemente el contenido de ácido sulfúrico, referido al ácido succínico, al final de la etapa a) está en el intervalo de 0,001 a 0,1 % en peso o 0,01 a 10 ppm.

Preferiblemente en la etapa a) se fabrica el ácido succínico por fermentación a partir de por lo menos una fuente de carbono y después de la separación de la biomasa del caldo de fermentación mediante acidificación, se transforma en la forma ácida. De modo particular preferiblemente, el ácido succínico así fabricado, es transformado en la etapa b) sin otras etapas adicionales de purificación.

En las siguientes etapas, los datos de temperatura indicados se refieren, en tanto no se indique de otro modo, al fondo de las respectivas evaporación o destilación. Las presiones indicadas se refieren, en tanto no se indique de otro modo, a la cabeza de la destilación (presión de cabeza). Para evaporaciones simples, se refiere a la presión en la etapa de evaporación.

Etapas b)

En el procedimiento de acuerdo con la invención se incorpora ahora en la etapa b) de acuerdo con la invención, ácido succínico como solución acuosa o como producto fundido que puede contener aun agua. Dependiendo del contenido de agua, en una primera etapa puede eliminarse agua de la solución, en lo cual al respecto ya puede ocurrir la transformación de ácido succínico en el anhídrido, en lo cual al respecto a su vez se libera agua, que es entonces separada en esta etapa. Preferiblemente se incorpora una solución de ácido succínico con una concentración de 5 - 50 % en peso, en uno o varios dispositivos de evaporación conectado sucesivamente o en paralelo, en los cuales se separa por destilación agua preferiblemente a 100 a 250 °C (temperatura medida en el fondo) y preferiblemente a presiones absolutas de 5 a 100 kPa. Se prefieren 150 a 220 °C, de modo particular preferiblemente 150 a 200 °C, a presiones absolutas preferidas de 10 a 50 kPa, de modo particular preferiblemente a presiones absolutas de 15 kPa a 30 kPa. Para el aprovechamiento óptimo de energía, los dispositivos de evaporación pueden estar acoplados, dado el caso con otras unidades de la instalación, a una estructura térmica compuesta. Sobre el dispositivo de evaporación puede colocarse una columna, que mediante el retorno evita la pérdida de ácido o anhídrido succínico. El dispositivo de evaporación puede ser por ejemplo un recipiente simple, que puede ser agitado y/o bombeado. Así mismo, es posible un evaporador de película descendente, de capa delgada, de circulación natural, de circulación forzada o de tubos en bobina. El producto de fondo, en el cual se encuentra el anhídrido succínico ya formado y que exhibe un contenido de agua de preferiblemente 0,01 a 30 % en peso, preferiblemente 0,05 a 15 % en peso, de modo particular preferiblemente 0,1 a 10 % en peso, puede ser ahora transferido como tal a la etapa c), o puede reaccionar adicionalmente y ser concentrado en otra unidad de destilación.

Etapa c)

En la etapa c) se transfiere el anhídrido succínico de la etapa b) a la fase gaseosa.

Preferiblemente puede ejecutarse la etapa c) en por lo menos un dispositivo de destilación a una presión de cabeza en el intervalo de 2 a 200 kPa y una temperatura de fondo en el intervalo de 100 a 300 °C, con separación de sustancias de alto punto de ebullición en el fondo. Preferiblemente en esta forma de realización, la etapa c) es ejecutada a presión más baja que la etapa b), y en la etapa c) se separan agua y dado el caso sustancias de bajo punto de ebullición, por la cabeza, y el anhídrido succínico gaseoso es obtenido en una salida lateral.

De modo alternativo pueden unirse la etapa b) y la etapa c) y ser ejecutadas en por lo menos un dispositivo de destilación a una presión de cabeza en el intervalo de 2 a 200 kPa y una temperatura de fondo en el intervalo de 100 a 300 °C, preferiblemente véase abajo con separación de sustancias de alto punto de ebullición por el fondo, separación de agua por la cabeza y obtención de anhídrido succínico gaseoso por una salida lateral. A continuación se ilustran en detalle las alternativas individuales del procedimiento.

Junto con el agua, en esta etapa se retiran preferiblemente ácidos carboxílicos dañinos como sobre todo ácido fórmico y ácido acético, con ello posteriormente estos no pueden deteriorar por corrosión el catalizador.

En esta otra unidad de destilación (o varias conectadas sucesivamente o en paralelo) se fabrica o purifica adicionalmente anhídrido succínico, el cual puede contener aun ácido succínico. Es al respecto decisivo que el anhídrido succínico sea llevado a la fase gaseosa, con ello puede ser separado preferiblemente de contaminantes con alto punto de ebullición. Con ello, el efecto de purificación es tan alto como sea posible, si la destilación es operada preferiblemente con retorno. Preferiblemente el retorno, referido a la cantidad introducida de ácido succínico/anhídrido succínico está entre 0,1 y 10 unidades de cantidad, de modo particular preferiblemente 0,2 a 5 unidades de cantidad. Las sustancias de alto punto de ebullición son descargadas por el fondo.

En esta etapa existen dos variantes preferidas de procedimiento: de acuerdo con una variante, la separación de sustancias de alto punto de ebullición del anhídrido succínico gaseoso ocurre a 100 a 300 °C, preferiblemente 150 a 270 °C, de modo particular preferiblemente 170 a 250 °C (temperaturas de fondo) y presiones absolutas (de cabeza) de 2 a 200 kPa, preferiblemente de 3 a 100 kPa y de modo particular preferiblemente de 4 a 50 kPa. Al respecto, el anhídrido succínico gaseoso generado para la fabricación de THF preferiblemente no condensa y es descargado del dispositivo de destilación. A continuación es transferido al paso c) de acuerdo con la invención.

De acuerdo con la otra variante, que comprende la interconexión/combinación de las etapas c) a e) de acuerdo con la invención, la evaporación de anhídrido succínico ocurre en presencia de hidrógeno, en la cual una parte del anhídrido succínico en forma de gas condensa, para la generación del retorno. El resto alcanza, junto con la corriente de hidrógeno sobre el lecho protector, la hidrogenación. Esto es ejecutado en general a temperaturas de fondo de 150 a 300 °C, preferiblemente 160 a 270 °C, de modo particular preferiblemente 180 a 250 °C, a presiones (absolutas) de 100 kPa a 6,5 MPa, preferiblemente 200 kPa a 3,0 MPa, de modo particular preferiblemente a 500 kPa a 2,0 MPa. En una variante preferida, se deja el anhídrido succínico junto con un solvente con un punto de ebullición mayor al del anhídrido succínico, con el hidrógeno para la evaporación del anhídrido succínico. Esto tiene como ventaja que por ejemplo puede operarse de manera más eficiente una

columna para el retiro o arrastre del anhídrido, puesto que también con concentración decreciente de anhídrido, los fondos de la columna se humedecen con el solvente de alto punto de ebullición. Al respecto, se conduce el solvente preferiblemente mediante la columna de arrastre al circuito. Ejemplos de estos solventes que preferiblemente deberían ser inertes frente al anhídrido succínico e hidrógeno, son ftalatos o tereftalatos a base de alcoholes C₄ a C₁₅, por ejemplo dibutilftalato, los correspondientes ftalatos o tereftalatos de núcleo hidrogenado, hidrocarburos, éteres a base de óxido de etileno y/u óxido de propileno y similares.

Para el aumento del rendimiento, puede retornarse la corriente de fondo que contiene anhídrido succínico, total o al menos parcialmente a una o varias etapas precedentes. Sin embargo, sobre todo para procesos que operan por largo tiempo para la fabricación de cantidades técnicas de producto THF, puede ser ventajosa una descarga para evitar acumulaciones. Por ello se prefiere procesar nuevamente esta corriente de descarga en otro dispositivo de destilación. Preferiblemente para ello se usa un evaporador de capa delgada, en el cual se separa por destilación anhídrido succínico en la cabeza, el cual es retornado entonces a una de las etapas precedentes. La corriente de sustancias de alto punto de ebullición es descargada. La evaporación es ejecutada preferiblemente a 100 a 300 °C, preferiblemente 150 a 270 °C, de modo particular preferiblemente a 180 - 250 °C y presiones absolutas de preferiblemente 0,1 a 20 kPa, preferiblemente entre 0,3 y 10 kPa, de modo particular preferiblemente a 0,5 a 5 kPa.

Para eliminar en la etapa c) de acuerdo con la invención los compuestos que tienen N, básicos, dañinos, se prefiere transformar los compuestos básicos en sustancias que tienen alto punto de ebullición. Estos compuestos básicos que tienen N pueden ser por ejemplo amoniaco, aminas alifáticas, aminoácidos, etc. Para impedir que estos pasen a una fase gaseosa junto con anhídrido succínico, es ventajoso transformar estos en compuestos de alto punto de ebullición. Esto puede ocurrir por ejemplo trabajando en presencia de un ácido, el cual junto con los compuestos básicos forma sales de alto punto de ebullición. Estos son por ejemplo sales de ácidos carboxílicos con alto punto de ebullición como ácido adípico, aminoácidos ácidos, ácidos sulfónicos como ácido dodecibencenosulfónico, ácido metanosulfónico, ácidos minerales como ácido fosfórico, ácido sulfúrico o heteropoliácidos como ácido wolframatofosfórico. Preferiblemente por equivalente de compuesto básico se añaden 1 a 1,5 mol-equivalente de ácido. Otra posibilidad preferida, dado el caso complementaria para la formación de sal, es la transformación química de compuestos básicos que tienen N, en compuestos de alto punto de ebullición, por ejemplo la formación de amidas. Para ello se transforman por ejemplo en sales de amonio de ácido sulfónico o de ácido carboxílico, con tiempos de residencia de 0,1 a 2 h y temperaturas de 150 - 300 °C. Esto puede transcurrir por ejemplo en los fondos de los dispositivos de evaporación. Son asociados de reacción adecuados por ejemplo ácidos sulfónicos o ácidos carboxílicos como se describió anteriormente. Si antes de la hidrogenación no se eliminan de la manera más amplia los componentes básicos que tienen N, entonces tiene con ello que calcularse dado el caso que los centros ácidos de catalizador necesarios para la preparación de THF sean neutralizados gradualmente y por ello se reduce el rendimiento de THF.

Etapas e)

En la etapa e) de acuerdo con la invención se alimenta anhídrido succínico gaseoso junto con hidrógeno, a una hidrogenación en fase gaseosa. Al respecto, la relación molar de hidrógeno a anhídrido succínico preferiblemente es de 20 - 300 a 1, preferiblemente 30 - 250 a 1, de modo particular preferiblemente 50 - 200 a 1. Las presiones (absolutas) están preferiblemente en 100 a 6.500 kPa, preferiblemente en 200 a 3.000 kPa, de modo particular preferiblemente en 500 a 2.000 kPa. Las temperaturas son preferiblemente de 150 a 350 °C, preferiblemente 170 a 320 °C, de modo particular preferiblemente 200 a 300 °C.

Los catalizadores heterogéneos usados para la hidrogenación tienen como metal de hidrogenación preferiblemente al menos uno de los elementos elegidos de entre Ru, Re, Co y Cu. Los catalizadores preferidos contienen al menos Cu. La fracción de % en peso del metal de hidrogenación en el peso total del catalizador (calculado como elemento) esta preferiblemente entre 0,5 y 80 %. En el caso de Cu la fracción preferida está entre 10 y 80 %, de modo particular preferiblemente entre 25 y 65 %.

Los metales de hidrogenación son aplicados preferiblemente sobre un sistema de soporte. Los soportes adecuados exhiben preferiblemente centros ácidos y contienen preferiblemente óxidos que se basan en B, Al, Si, Ti, Zr, La, Ce, Cr, o carbono, por ejemplo en forma de carbón activado. Otro soporte que está presente en forma no oxidica, es por ejemplo SiC.

La fabricación de los catalizadores es lograda por ejemplo mediante empapamiento de precursores de metal activo, por ejemplo soluciones de sal de Cu, sobre los soportes. Son adecuados también catalizadores de precipitación, en los cuales los componentes activos precipitan sobre un soporte o precipitan junto con el material de soporte, desde precursores disueltos de los mismos. Después del secado y dado el caso calcinación del material de catalizador se activa el catalizador con hidrógeno, preferiblemente antes de comenzar la hidrogenación.

Los catalizadores preferidos de modo particular contienen, aparte de Cu, también óxido de aluminio.

Los catalizadores heterogéneos son en general cuerpos moldeados con un promedio de tamaño de partícula, que está por encima de un milímetro. Preferiblemente se usan cuerdas, comprimidos, cuerdas de estrella, trilobulares, cuerpos huecos, etc.

Como reactores para la hidrogenación se usan tipos conocidos por los expertos. Ejemplos de ellos son reactores de pozo, reactores de haz de tubos, reactores de capa turbulenta, etc. Puede realizarse la hidrogenación en un reactor o en varios reactores dispuestos de modo paralelo o sucesivo, también pueden combinarse mutuamente varios tipos. La transformación de anhídrido succínico hasta el final de los reactores es preferiblemente > 95 %, preferiblemente > 99%, de modo particular preferiblemente > 99,9 %. Después de los reactores se enfría la corriente de gas que conduce el producto, preferiblemente a menos de 60 °C, para la condensación de THF. Se prefieren menos de 40 °C, de modo particular preferiblemente menos de 20 °C. Esto puede transcurrir también en varias etapas, en las que mediante el uso de varios enfriadores a lo largo de la corriente de gas, desciende la temperatura. Preferiblemente la hidrogenación es operada con gas en circuito. Para ello se retorna a la reacción la corriente de gas liberada tan ampliamente como sea posible de producto, mediante un compresor de gas de circuito, en lo cual es usado preferiblemente para evaporar el anhídrido succínico. El hidrógeno consumido por la hidrogenación y dado el caso pérdidas por gas de escape o gas disuelto en la descarga líquida, es completado de manera correspondiente. Cuando se opera con gas de escape para la descarga de eventuales gases inertes, como por ejemplo nitrógeno y argón que son incorporados junto con el hidrógeno o compuestos que surgen, como por ejemplo metano o dióxido de carbono, entonces se descarga preferiblemente menos de 10 % preferiblemente menos de 5 % de modo particular preferiblemente menos de 3 % de la cantidad, referida al hidrógeno fresco que se conduce.

Etapas d)

La etapa d) precedente de acuerdo con la invención es esencialmente responsable porque el proceso de hidrogenación pueda ser operado por tanto tiempo como sea posible, con elevada selectividad y elevado rendimiento. Esto se hace posible mediante absorción de los venenos de catalizador que forman compuestos volátiles y junto con anhídrido succínico podrían alcanzar la hidrogenación y por ejemplo contienen los elementos P, S, As, Sb, Bi, Sn o halógenos como Cl, Br y I, ante todo azufre, sobre un catalizador o material de absorción, denominado aquí también como lecho protector (*guard bed*).

El catalizador que debería absorber estos venenos de catalizador es, en tanto sea posible, un catalizador que no deteriora el anhídrido succínico, sino que por el contrario preferiblemente ya actúa hidrogenado en dirección del producto deseado y, después de la absorción de los venenos de catalizador, concretamente se permite suspender su actividad de hidrogenación, aunque no actúa descomponiendo el anhídrido o sobre posible producto llevado conjuntamente en el gas de circuito, por ejemplo THF. Preferiblemente el catalizador exhibe un perfil tan agudo como sea posible para elevado poder de absorción respecto a los venenos de catalizador. Al respecto, perfil agudo significa que los mencionados venenos de catalizador son absorbidos en el lecho protector en un ámbito espacialmente muy estrecho y no exhiben una distribución amplia sobre la longitud del lecho protector. Por ello, es posible intercambiar de manera focalizada el lecho protector consumido, en lo cual tienen que intercambiarse sólo pequeñas cantidades de lecho protector. Se prefiere que, medido en el comportamiento del azufre, en el logro de por lo menos 90 % de la capacidad de absorción bajo condiciones de reacción, después de otros 50 cm, preferiblemente 40 cm, de modo particular preferiblemente 30 cm a lo largo de la ruta de hidrogenación haya sido absorbido justo 10 % del azufre. Al respecto, debe cuidarse que los catalizadores que, dependiendo de su proceso de fabricación contengan por ejemplo sulfato, puedan falsear las mediciones. En este caso es necesario deducir el "valor cero" de azufre correspondiente al valor que es causado por el azufre en la alimentación de hidrogenación.

Los catalizadores adecuados para la eliminación de P, S, As, Sb, Bi, Sn y halógenos como Cl, Br y I, en particular azufre, contienen por ejemplo Mo, Co, Ru, Re y Cu, en tanto no debieran actuar hidrogenando también, por ejemplo ZnO. Se prefieren Ru y Cu, de modo particular se prefiere Cu. Al respecto, es ventajoso cuando el contenido de metal que puede absorber los venenos de catalizador, es tan alto como sea posible. De este modo, el contenido del destinado a la absorción de los componentes venenosos, medido como elemento, es preferiblemente mayor a 10 % respecto al peso total de catalizador, preferiblemente > 25 %, de modo particular preferiblemente > 40 %, aunque preferiblemente no mayor a 90 %, puesto que de otro modo la superficie con capacidad de absorción, es muy pequeña. La capacidad de absorción de azufre está normalizada sobre el contenido de metal, preferiblemente entre 0,5 y 10 % en peso preferiblemente entre 1 y 10 % en peso.

En una forma de realización preferida de modo particular, el catalizador para la eliminación de venenos del catalizador contiene los mismos componentes que el verdadero catalizador de hidrogenación, en el que en el caso ideal, para evitar confusiones en la carga de los equipos, o coste adicional en la producción de catalizador, se usa el mismo catalizador para hidrogenación y eliminación de los venenos.

El catalizador para la eliminación de los venenos de catalizador es usado preferiblemente como capa dispuesta de

manera fija por ejemplo en un reactor de pozo o de haz de tubos. Esto puede ocurrir de manera espacialmente separada del verdadero catalizador de hidrogenación, es decir en dos equipos, para evitar muchos equipos pero preferiblemente en un reactor, junto con el catalizador de hidrogenación. Independientemente de si se usa sólo uno o varios equipos, existe la posibilidad de trabajar con tan poco catalizador como sea posible, para eliminar los

5 venenos de catalizador, cuando este, en tanto sea posible antes de ser cargado completamente, es retirado y completado nuevamente de tiempo en tiempo. Esto tiene sentido entonces cuando el proceso de acuerdo con la invención, por ejemplo debido a trabajos de mantenimiento, tiene que ser suspendido de cualquier modo.

La relación de volumen del verdadero catalizador de hidrogenación al catalizador que elimina los venenos, es preferiblemente 3 - 200 a 1, preferiblemente 5 - 100 a uno, de modo particular preferiblemente 10 - 50 a 1.

- 10 El catalizador para la eliminación de venenos es activado antes de su uso, preferiblemente con hidrógeno a temperaturas y condiciones análogas a las del verdadero catalizador de hidrogenación. De esta forma puede alcanzarse una vida útil del catalizador de hidrogenación de más de 6 meses, preferiblemente más de 1 año.

La eliminación de compuestos de azufre y otros venenos de catalizador puede ocurrir también en fase líquida. Esto es entonces ventajoso cuando otras etapas de proceso, que conducen al producto deseado, ocurren en la fase

15 líquida, por ejemplo la hidrogenación o una esterificación de anhídrido succínico o ácido succínico hasta diésteres de ácido succínico, como por ejemplo dimetiléster de ácido succínico, el cual es hidrogenado entonces en la fase gaseosa.

Los catalizadores son los mismos que pueden aplicarse también en la fase gaseosa y, en tanto tengan naturaleza metálica, han sido activados previamente por ejemplo con hidrógeno. Las temperaturas para eliminar

20 componentes secundarios indeseados en fase líquida están en el intervalo de 50 - 250 °C, preferiblemente 70 a 230 °C, de modo particular preferiblemente 90 a 210 °C. En principio la presión no es crítica, en tanto no ocurra ebullición. Está entre 50 y 30.000 kPa absolutos. En tanto se usen materiales metálicos, la eliminación de los compuestos indeseados ocurre preferiblemente en presencia de hidrógeno.

También es posible tratar con anhídrido puro, pero disolverlo en solventes inertes o en productos de reacción como

25 THF, gamma-butirolactona o butanodiol o en metanol o en agua.

Etapas f)

Preferiblemente el procedimiento comprende también la etapa f) ubicada posteriormente, que comprende la separación mediante destilación de agua y sustancias de alto punto de ebullición, del tetrahidrofurano, 1,4-

30 butanodiol y/o gamma-butirolactona. Preferiblemente la etapa f) para la fabricación de tetrahidrofurano es ejecutada en por lo menos tres columnas de destilación, en las que

f1) en una primera columna de destilación se separan en el fondo las sustancias de alto punto de ebullición y en la cabeza se obtiene un azeótropo de tetrahidrofurano/agua,

f2) el azeótropo de tetrahidrofurano/agua de la etapa f1) es separado en una segunda columna, que es operada a presión más alta que la primera columna en la etapa f1), en un azeótropo de tetrahidrofurano/agua, que se separa

35 en la cabeza y preferiblemente es retornado a la etapa f1), y tetrahidrofurano, el cual es obtenido en el fondo y

f3) en una tercera columna el tetrahidrofurano obtenido en el fondo en la etapa f2) es liberado de los compuestos de alto punto de ebullición, los cuales son descargados en el fondo.

A continuación se ilustran en más detalle formas preferidas de realización de la etapa f).

La etapa f) de acuerdo con la invención incluye la purificación de la descarga de hidrogenación. Esta contiene predominantemente los dos productos de hidrogenación THF y agua, aparte de ello en pequeñas cantidades referidas al producto THF, preferiblemente menos de 7 % molar de n-butanol, preferiblemente menos de 5 %, preferiblemente menos de 2 %, preferiblemente menos de 1 % de gamma-butirolactona, así como otros productos, mayormente por debajo de 1 % molar referido a THF, preferiblemente por debajo de 0,5 % como n-propanol, metanol, ácido butírico, n-butilaldehído, n-butilmetiléter y otros compuestos cuantitativamente irrelevantes. El

40 rendimiento de THF, referido al anhídrido succínico usado, durante la totalidad del tiempo de trabajo del catalizador de hidrogenación es preferiblemente mayor a 90 %, preferiblemente mayor a 95 %, de modo particular preferiblemente mayor a 96 %.

En una primera columna, la descarga de hidrogenación es liberada de sustancias de alto punto de ebullición, en la que en la cabeza se retira un azeótropo de THF/agua, el cual dado el caso puede contener aun n-butilaldehído y otras sustancias de bajo punto de ebullición, y en el fondo se retira agua, n-butanol y, si se ha formado, gamma-butirolactona. Este producto de fondo puede ser separado aparte, para obtener butanol y gamma-butirolactona, en el que esta última puede ser retornada a la hidrogenación. El producto de cabeza es incorporado a otra columna,

50

que es operada preferiblemente a presión mayor que la primera columna. Aquí a su vez se separa un azeótropo de THF/agua en la cabeza, pero esta vez, debido a la alta presión, con una elevada cantidad de agua. Este azeótropo es retornado preferiblemente a la primera columna. En tanto debiera surgir metanol en la hidrogenación, éste puede ser descargado en esta columna en la cabeza junto con tal vez THF, en la que entonces el azeótropo de THF/agua, es obtenido preferiblemente por una salida lateral en la parte de refuerzo. El producto de fondo de la segunda columna, THF casi libre de agua (< 1.000 ppm de agua), es ya usado nuevamente como tal, o en una tercera columna es sometido una vez más a "destilación fina", por ejemplo para descargar eventuales sustancias de alto punto de ebullición como n-butiraldehído. La primera columna con preferiblemente 10 a 80, preferiblemente 40 a 60 platos teóricos es operada a una presión absoluta de preferiblemente 50 kPa a 400 kPa, preferiblemente 100 kPa a 30.000 kPa, la segunda columna con preferiblemente 10 a 70, preferiblemente 40 a 60 platos teóricos es operada a una presión absoluta de preferiblemente 500 kPa a 2.000 kPa, preferiblemente 600 kPa a 1.200 kPa. Las columnas pueden exhibir diferentes accesorios como por ejemplo cuerpos de relleno, empaques de chapa, empaques de tejido o pisos.

El procesamiento de la descarga de hidrogenación puede ocurrir también como se divulga en el documento DE-A-3726805 o en el documento WO03/074507. Los conceptos alternativos de purificación incluyen por ejemplo la reducción del contenido de agua mediante filtración por membrana. Así mismo, es posible la eliminación de agua por medio de lejía de sodio o de potasio concentradas. De acuerdo con estos procedimientos de separación de agua, el THF es purificado preferiblemente en al menos una columna.

Previamente se han descrito variantes preferidas del procedimiento, respecto a la fabricación de tetrahidrofurano (THF).

En tanto el 1,4-butanodiol sea el producto de reacción, entonces en una primera etapa de destilación se separan del butanodiol mediante destilación, agua y productos secundarios como alcoholes, por ejemplo n-butanol, n-propanol así como THF. En una segunda etapa se purifica adicionalmente el butanodiol, incorporándolo por ejemplo en una columna con salida lateral y separando en la cabeza componentes que entran en ebullición más fácilmente que butanodiol, como gamma butirrolactona, obteniendo butanodiol en la corriente lateral y descargando en el fondo sustancias con alto punto de ebullición. Las sustancias con alto punto de ebullición y gamma-butirrolactona pueden, al menos parcialmente, infiltrarse nuevamente en la hidrogenación, por ejemplo hasta de 50 %. En lugar de una columna con salida lateral, pueden usarse también dos columnas separadas una de otra, en las que se obtiene butanodiol como producto puro, en la cabeza de la segunda columna.

Si el producto es gamma-butirrolactona, entonces la purificación por destilación se orienta al mismo esquema del butanodiol.

La invención es ilustrada en más detalle mediante los siguientes Ejemplos.

Ejemplos

Ejemplo 1: obtención de anhídrido succínico (BSA)

Se acidificó una descarga cruda de fermentación obtenida de acuerdo con el documento WO 2010/092155 A1, Ejemplo 6, después de la separación de la biomasa mediante filtración, con HCl hasta un pH de 3. Se bombeó continuamente esta mezcla a un recipiente bombeado que tiene tiempo de retención, con columna en la parte superior. Para aproximadamente 4 horas de promedio de tiempo de residencia, se separó por destilación entonces agua a 20 kPa y 180 °C de temperatura de fondo. El fondo líquido, caliente a aproximadamente 180 °C, que contenía sustancias de alto punto de ebullición, BSA y menos de 5 % de ácido succínico libre, fue introducido de manera continua a una columna con salida lateral en la parte de refuerzo y separado por destilación a una presión de cabeza de 5 kPa y temperatura de fondo de aproximadamente 180 °C. En la cabeza se retiró esencialmente agua, que tenía un contenido 2 ppm en peso de N, y en la salida lateral se descargó BSA y en el fondo se descargaron las sustancias de alto punto de ebullición. En las sustancias de alto punto de ebullición se encontraba 0,03 % en peso de N, 0,02 % en peso de S. De esta forma se obtuvo BSA, referido al ácido succínico en la descarga de fermentación, con rendimiento de aproximadamente 97 %. El BSA exhibía un contenido de azufre de 5 ppm en peso.

Ejemplo 2a: hidrogenaciones hasta THF

El equipo usado en los Ejemplos consistía en una parte de admisión calentada de manera concomitante, con recipiente de suministro y bomba, un evaporador lleno con anillos de vidrio, un reactor de tubos de 3 m de longitud con diámetro interno de 2,7 cm y calentamiento o enfriamiento exterior de aceite de doble chaqueta o así como tubo de elemento térmico interior, un primer separador enfriado con agua, un segundo separador enfriado a 6 °C así como un ventilador de gas en circuito y dispositivos de gas fresco y gas de escape. Para la evaporación de anhídrido succínico se condujeron al evaporador el anhídrido succínico (BSA), el gas en circuito y el hidrógeno

fresco. La relación molar de hidrógeno fresco a BSA fue 2,1 a 1, en la que el exceso de gas fue descargado como gas de escape. La relación molar de gas de circuito a BSA fue aproximadamente 100 a 1.

Ejemplo de comparación 2b:

Se llenó el reactor con 1 litro de un catalizador de CuO (50 % en peso)/Al₂O₃ (cuerda de 2,5 mm). Por encima del catalizador se llenaron 100 ml de esferas de vidrio como empaque inerte. Después de crear condiciones inertes con nitrógeno, se activó el catalizador con una mezcla de nitrógeno/hidrógeno, a presión normal (la corriente de gas es ajustada a 99,5 % de nitrógeno y 0,5 % de hidrógeno, entonces se calienta el reactor a 130 °C. Después de 2 horas se calienta el reactor nuevamente en etapas de 5 °C, en lo cual cada ajuste de temperatura es mantenido por 30 minutos. Después de alcanzar 180 °C se aumenta el contenido de hidrógeno a 1 %, después de una hora a 5 % a su vez por una hora, después de eso se eleva el contenido de hidrógeno a 100%). Después de la activación del catalizador se inicia la operación del ventilador de gas de circuito y se ajusta la presión en el reactor a 900 kPa absolutos así como la temperatura del reactor a 230 °C.

A continuación se inició la admisión de BSA al reactor. Se suministraron continuamente 100 g de BSA/h. Después de ello se elevó la temperatura en el primer tercio del reactor hasta 245 °C, se redujo entonces hasta casi calentamiento de aceite/nivel de enfriamiento (aproximadamente 230 °C), entonces en el último tercio del empaque de catalizador elevar nuevamente a 235 °C y justo antes del final del empaque de catalizador reducir nuevamente a casi 230 °C.

Se combinaron las descargas líquidas de reacción que surgen en los separadores y se purificaron, y se analizaron por cromatografía de gases (porcentaje de superficie por GC). Se encontró 98,3 % de THF y 1,5 % de n-butanol. El resto consistía en varios compuestos, como componente individual no más de 0,05 %, como n-butiraldehído, dibutiléter y gamma-butirolactona.

Después de un tiempo de trabajo de 1.000 h se había modificado el perfil de temperatura en el reactor, a efecto de que los sitios de máxima temperatura se habían desplazado ligeramente hacia atrás y la temperatura de reacción al final del reactor estaba en aproximadamente 232 °C, por consiguiente no se alcanzó ya el calentamiento de aceite/nivel de enfriamiento. En la descarga de hidrogenación se encontró 95,1 % de THF, 1,8 % de n-butanol, 2,8 % de gamma-butirolactona, 0,1 % de BSA, así como en cada caso por debajo de 0,05 % por ejemplo n-butiraldehído, ácido butírico, dibutiléter y metilbutiléter.

Poco tiempo después tuvo que apagarse la instalación puesto que, presumiblemente por cobertura de BSA, el separador amenazó con obstruirse.

Ejemplo 2b de acuerdo con la invención:

Se repitió el Ejemplo 2 de comparación, con la diferencia de que por encima del 1 litro de catalizador, en lugar de 100 ml de esferas de vidrio, se empacaron en este orden 10 ml de esferas de vidrio, 50 ml de CuO (60 % en peso)/Al₂O₃, comprimidos de 3 mm, y 40 ml de esferas de vidrio. Las esferas de vidrio entre los dos catalizadores de Cu sirvieron para poder separar estos de manera simple, de cara al análisis pretendido. La altura del llenado de los 50 ml de catalizador fue, considerando el diámetro del diámetro interno del reactor y del tubo interior con el elemento térmico, de aproximadamente 10 cm.

Después de un tiempo de ensayo de 2.000 h se interrumpió el ensayo, sin que se hubieran cambiado esencialmente los perfiles de temperatura o la composición de descarga. Así, en la descarga se encontró 98,2 % de THF, 1,6 % de n-butanol. El resto consistía en varios compuestos, como componente individual no más de 0,05 % como n-butiraldehído, dibutiléter y gamma-butirolactona.

Mediante destilación en tres columnas se purifica producto, en lo cual la primera columna descarga esencialmente agua, butanol y gamma-butirolactona por el fondo, la segunda columna, la cual es operada a una presión mayor a la primera columna, separa por destilación en la cabeza un azeótropo de agua/THF, el cual es retornado a la primera columna, y da como resultado en el fondo THF anhidro, el cual en una tercera columna es esencialmente liberado de butiraldehído (producto de fondo). El THF resultante tiene una pureza de > 99,9 % y puede ser usado como tal por ejemplo para la fabricación de poliTHF. Contiene menos de 1 ppm en peso de N.

Los comprimidos de 50 ml de catalizador de Cu fueron desintegrados bajo gas protector de nitrógeno en 5 fracciones iguales y se investigó su contenido de azufre. Contra un contenido de azufre de 0,01 % en peso en el catalizador no usado, los contenidos de azufre en las dos primeras capas estuvieron en 1,5 o 0,3 % en peso, en la tercera capa en 0,1 % y en la 4ª y 5ª capas estuvo en aproximadamente 0,02 %. Bajo las condiciones de reacción, la capacidad máxima de absorción de azufre está de acuerdo con ello en por lo menos 1,5 % en peso.

Hidrogenación hasta 1,4-butanodiol

Ejemplo 3 de comparación:

Se hidrogenó el anhídrido succínico del Ejemplo 1 como solución acuosa al 20 % en peso sobre un catalizador de Re/Pt/C análogo al Ejemplo 1 del documento DE10009817 A1 (admisión 100 g/h, temperatura 155 °C, presión 22.000 kPa, 20 mol de hidrógeno/h, 120 ml de catalizador, reactor de tubo, 2 cm de diámetro, modo de operar por escurrimiento. inicialmente el rendimiento de 1,4-butanodiol fue de aproximadamente 95 % para 100% de transformación (resto de butanol, propanol, THF y gamma-butirolactona). Ya después de 100 h se redujo la transformación a 98% y el rendimiento de butanodiol fue aun de sólo 90 %.

Ejemplo 4 (de acuerdo con la invención):

Se repitió el Ejemplo 3 con la diferencia de que se condujeron 50 g/h de anhídrido succínico a 125 °C sobre 100 ml del catalizador (CuO (60 % en peso)/Al₂O₃ comprimidos de 3 mm) del Ejemplo 2b a 150 kPa de sobrepresión y 5 litros normales de hidrógeno/h en modo de operar de fondo (reactor de tubo, calentamiento con aceite, 2 cm de diámetro). Se recolectó la descarga, de modo correspondiente al Ejemplo 3 de comparación se disolvió en agua y se hidrogenó como se describe allí. El resultado de hidrogenación fue también después de 100 h como al comienzo (rendimiento de 98 % butanodiol, transformación de 100%).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de tetrahidrofurano y/o 1,4-butanodiol y/o gamma-butirolactona, que comprende las etapas de

a) preparación de ácido succínico por fermentación,

5 b) transformación del ácido succínico de la etapa a), con escisión de agua y separación de agua, en anhídrido succínico,

c) transformación del anhídrido succínico de la etapa b) a la fase gaseosa,

10 d) eliminación de los compuestos que tienen azufre del anhídrido succínico, mediante conducción del anhídrido succínico gaseoso de la etapa c) sobre un lecho protector sólido (*guard bed*), que absorbe los compuestos que tienen azufre,

e) hidrogenación del anhídrido succínico gaseoso de la etapa d) en presencia de hidrógeno libre, sobre un catalizador que contiene metal, hasta dar tetrahidrofurano y/o 1,4-butanodiol y/o gamma-butirolactona.

15 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** en la etapa a) se fabrica ácido succínico por fermentación a partir de por lo menos una fuente de carbono y después de la separación de la biomasa del caldo de fermentación, mediante acidificación se transforma en la forma ácida.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el ácido succínico de la etapa a) es transferido, sin otra etapa más de purificación, a la etapa b).

20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la escisión de agua y separación de agua en por lo menos un dispositivo de evaporación, ocurre a una presión en el intervalo de 5 a 100 kPa y una temperatura de fondo en el intervalo de 100 a 250 °C.

5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la etapa c) en por lo menos un dispositivo de destilación es ejecutada a una presión de cabeza en el intervalo de 2 a 200 kPa y una temperatura de fondo en el intervalo de 100 a 300 °C, con separación de sustancias de alto punto de ebullición, por el fondo.

25 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la etapa c) es ejecutada a presión más baja que la etapa b) y en la etapa c) en la cabeza se separan agua y dado el caso sustancias de bajo punto de ebullición, y se obtiene anhídrido succínico gaseoso en una salida lateral.

30 7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** se unen la etapa b) y la etapa c) y son ejecutadas en por lo menos un dispositivo de destilación a una presión de cabeza en el intervalo de 2 a 200 kPa y una temperatura de fondo en el intervalo de 100 a 200 °C, con separación de sustancias de alto punto de ebullición por el fondo, separación de agua por la cabeza y obtención de anhídrido succínico gaseoso en una salida lateral.

8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la etapa e) es ejecutada a una presión en el intervalo de 100 a 6.500 kPa y una temperatura en el intervalo de 150 a 350 °C.

35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** en el catalizador de hidrogenación en la etapa e), el metal de hidrogenación es elegido de entre Ru, Re, Co, Cu y mezclas de ellos.

10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el catalizador de hidrogenación en la etapa e) es un catalizador de soporte, en el cual el material de soporte contiene carbono y/o por lo menos un óxido de B, Al, Si, Ti, Zr, La, Ce y/o Cr.

40 11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** el lecho protector sólido en la etapa d) contiene un metal que liga azufre, elegido de entre Ru, Re, Co, Cu y mezclas de ellos, y preferiblemente exhibe los mismos ingredientes y/o la misma composición que el catalizador de hidrogenación en la etapa e).

45 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, que además después de la etapa e) comprende la siguiente etapa f)

f) separación por destilación de agua y sustancias de alto punto de ebullición, de tetrahidrofurano, 1,4-butanodiol y/o gamma-butirolactona.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, **caracterizado porque** la etapa f) para la fabricación de tetrahidrofurano es realizada en por lo menos tres columnas de destilación, en donde

f1) en una primera columna de destilación en el fondo se separan sustancias de alto punto de ebullición y en la cabeza se obtiene un azeótropo de tetrahidrofurano/agua,

- 5 f2) en una segunda columna, que es operada a presión más elevada que la primera columna en la etapa f1), el azeótropo de tetrahidrofurano/agua de la etapa f1) es separado en un azeótropo de tetrahidrofurano/agua, que es separado por la cabeza y preferiblemente retornado a la etapa f1), y tetrahidrofurano, que es obtenido por el fondo,

f3) el tetrahidrofurano obtenido por el fondo en la etapa f2) es liberado en una tercera columna de las sustancias de alto punto de ebullición, las cuales son descargadas por el fondo.