



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112012029996-4 B1



(22) Data do Depósito: 23/03/2011

(45) Data de Concessão: 26/10/2021

(54) Título: PREPARAÇÃO DE CAPROLACTONA, CAPROLACTONA, 2,5-TETRAIDROFURANO-DIMETANOL, 1,6-HEXANODIOL OU 1,2,6-HEXANOTRIOL A PARTIR DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURALDEÍDO

(51) Int.Cl.: C07D 201/08; C07D 309/30; C07D 313/04.

(30) Prioridade Unionista: 26/05/2010 EP 10163881.5.

(73) Titular(es): NEDERLANDSE ORGANISATIE VOOR WETENSCHAPPELIJK ONDERZOEK (NWO).

(72) Inventor(es): JOHANNES GERARDUS DE VRIES; TEDDY.; PIM HUAT PHUA; IGNACIO VLADIMIRO MELIÁN CABRERA; HERO JAN HEERES.

(86) Pedido PCT: PCT NL2011050200 de 23/03/2011

(87) Publicação PCT: WO 2011/149339 de 01/12/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 26/11/2012

(57) Resumo: "PREPARAÇÃO DE CAPROLACTONA, CAPROLACTONA, 2,5-TETRAIDROFURANO-DIMETANOL, 1,6-HEXANODIOL OU 1,2,6-HEXANOTRIOL A PARTIR DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURALDEÍDO". A presente invenção refere-se a um método para a preparação de caprolactona, compreendendo conversão de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído por hidrogenação em pelo menos um composto intermediário selecionado do grupo de 2,5-tetraidrofuran-dimetanol, 1,6-hexanodiol e 1,2,6-hexanotriol, e preparação de caprolactona a partir do dito composto de intermediário. Além disso, a invenção refere-se a um método para a preparação de 1,2,6-hexanotriol compreendendo preparação de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído a partir de uma fonte renovável, conversão de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído em 2,5-tetraidrofuran-dimetanol e conversão de 2,5-tetraidrofuran-dimetanol em 1,2,6-hexanotriol. Além disso, a invenção refere-se a um método para a preparação de 1,6-hexanodiol a partir de 1,2,6-hexanotriol, em que 1,2,6-hexanotriol é submetido a uma reação de fechamento de anel, desse modo formando (tetraidro-2H-piran-2-il)metanol, e o (tetraidro-2H-piran-2-il)metanol é hidrogenado, desse modo formando 1,6-hexano diol.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"PREPARAÇÃO DE CAPROLACTONA, CAPROLACTONA, 2,5-TETRAIDROFURANO-DIMETANOL, 1,6-HEXANODIOL OU 1,2,6-HEXANOTRIOL A PARTIR DE 5-HIDROXIMETIL-2-FURFURALDEÍDO"**.

5 A invenção refere-se a um método para a preparação de épsilon-caprolactona (aqui em seguida chamada de: caprolactona). A invenção ulteriormente refere-se a um método para a preparação de épsilon-caprolactama (aqui em seguida chamada de: caprolactama) a partir de caprolactona.

10 Caprolactona é entre outros um produto útil para preparar caprolactama. É também usada como uma matéria prima para a preparação de poliésteres e resinas. Caprolactama é um monômero muito usado para a preparação de poliamida.

Industrialmente, caprolactona e caprolactama são em geral obtidas a partir de compostos de partida que são obtidos a partir de óleo mineral, tal como benzeno ou tolueno. Em virtude de um desejo em desenvolvimento para preparar materiais usando-se tecnologia mais sustentável seria desejável prover um método em que caprolactona ou caprolactama é preparada a partir de um composto que pode ser obtido a partir de um fonte biologicamente renovável. Além do mais, seria desejável prover um método que tenha uma marca ("footprint") ecológica menor do que processos químicos convencionais fazendo uso de produtos químicos a granel de origem petroquímica, em particular um método que necessita menos energia e/ou tem uma emissão de dióxido de carbono mais baixa do que os ditos processos convencionais.

Foi proposto preparar caprolactama a partir de um intermediário biologicamente obtido, fazendo uso de microorganismos geneticamente modificados que são capazes de converter um material de partida biologicamente renovável (tal como um açúcar) no intermediário. Por exemplo. WO 2005/068643 descreve a preparação de ácido 6-aminocaprício por um microorganismo geneticamente modificado. O ácido 6-aminocaprício pode depois disso ser convertido em caprolactama. Infelizmente, os títulos dos ácido

6-aminocapróico e/ou caprolactama obtidos nos Exemplos são baixos: na ordem de ppm's, indicando que a reação prossegue relativamente lenta, que é indesejável quando da operação em uma escala industrial.

WO2005/123669 refere-se à produção de caprolactama por aquecimento de um sal de L-lisina em um solvente compreendendo um álcool. A lisina pode ser obtida a partir de biomassa. O processo de produção atual de lisina a partir de biomassa, produz lisina em um preço que é mais alto do que o preço de mercado de caprolactama. Além disso, o processo usa hidroxilamina sulfonada cara. Desse modo esse processo não é realmente interessante para o uso industrial, na prática. Além do mais, a produção de hidroxilamina sulfonada é pensada ser relativamente consumidora de energia.

Seria desejável prover um método para a preparação de caprolactona ou caprolactama a partir de um composto de partida que pode ser obtido a partir de um fonte biologicamente renovável que não exige o uso de um microorganismo. Em particular, processos conhecidos fazendo uso de um microorganismo têm uma baixa taxa de conversão. Além disso, a concentração final do produto de interesse (caprolactama, caprolactona ou um precursor de qualquer um desses) é em geral baixo. Portanto, é contemplado um processo com base em um microorganismo não é provável de produzir caprolactona e caprolactama a preços competitivos (pelo menos nem no futuro próximo, por causa do processo de fermentação em geral lento e a baixa concentração do produto obtido em tal processo).

Também, o isolamento do produto de interesse do meio de cultura compreendendo o microorganismo usado para a preparação do produto é em geral relativamente complexo. Além disso, aumento de escala para uma instalação de alta capacidade e/ou redução de vezes de reação podem ser uma questão. Além do mais, pode haver questões legais ou questões de aceitação do consumidor com relação a fazer uso de organismos geneticamente modificados que poderiam frustrar a implementação do produto microbológico de um intermediário para caprolactona ou caprolactama em uma escala industrial. Finalmente, processos fermentativos podem produzir cor-

rentes de resíduos consideráveis (massa de células, meio de crescimento) que evocarão esforços consideráveis com relação a sua remoção de um modo aceitável.

É um objetivo da presente invenção prover um método para a
5 preparação de caprolactona ou para a preparação de caprolactama a partir de caprolactona a partir de um composto de partida que pode servir como uma alternativa para conhecer métodos. Em particular é um objetivo prover um método para a preparação de caprolactona ou para a preparação de caprolactama em que uma ou mais das questões acima mencionadas com
10 tecnologia da técnica anterior são superados ou pelo menos são aliviados.

Um ou mais outros objetivos que podem ser levados em conta pela presente invenção estarão evidentes a partir da descrição aqui mais abaixo.

Os inventores verificaram que é possível preparar caprolactona,
15 caprolactama, 2,5-tetraidrofurano-dimetanol, 1,6-hexanodiol ou 1,2,6-hexanotriol a partir de 5-hidroxi-2-furfuraldeído (HMF), que pode ser preparado a partir de um recurso renovável.

Correspondentemente, a presente invenção refere-se a um método para a preparação de caprolactona, compreendendo conversão de 5-
20 hidroximetil-2-furfuraldeído por hidrogenação em pelo menos um composto intermediário selecionado do grupo de 2,5-tetraidrofurano-dimetanol, 1,6-hexanodiol e 1,2,6-hexanotriol, e preparação de caprolactona a partir do dito composto de intermediário.

Além disso, a presente invenção refere-se a um método para a
25 preparação de 1,2,6-hexanotriol, compreendendo preparação de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído a partir de uma fonte renovável, conversão de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído em 2,5-tetraidrofurano-dimetanol e conversão de 2,5-tetraidrofurano-dimetanol em 1,2,6-hexanotriol.

Além disso, a presente invenção refere-se à preparação de
30 1,6-hexanodiol, compreendendo preparação de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído a partir de uma fonte renovável, conversão de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído em 2,5-tetraidrofurano-dimetanol e conversão de 2,5-tetraidrofurano-dimetanol

em 1,6-hexanodiol.

Além disso, a invenção refere-se a um método para a preparação de 1,6-hexanodiol a partir de 1,2,6-hexanotriol, em que 1,2,6-hexanotriol é submetido a uma reação de fechamento de anel, desse modo formando
5 (tetraidro-2*H*-piran-2-il)metanol também abreviado como 2-THPM), e o (tetraidro-2*H*-piran-2-il)metanol é hidrogenado, desse modo formando 1,6-hexano diol.

Além disso, a presente invenção refere-se a um método para a preparação de caprolactama compreendendo reação de caprolactona preparado em um método de acordo com a invenção.
10

A invenção é em particular vantajoso pelo fato de que os métodos da invenção podem prontamente ser realizados em uma grande escala, uma vez que o HMF pode ser preparado a partir de uma fonte renovável abundante, tal como frutose, e uma vez que os métodos podem ser realizados
15 sem usar um microorganismo para preparar o HMF a partir da fonte renovável e sem usar um microorganismo para preparar caprolactona, caprolactama, 2,5-tetraidrofuran-dimetanol, 1,6-hexanodiol ou 1,2,6-hexanotriol a partir de HMF.

O termo "ou" como usado aqui é definido como "e/ou" a não ser
20 que de outra maneira especificado.

O termo "um" ou "uma" como usado aqui é definido como "pelo menos um" a não ser que de outra maneira especificado.

Quando mencionando um nome (*por exemplo*, um composto, um aditivo, etc.) no singular, o plural destina-se a estar incluído. Assim, quando
25 mencionando uma porção específica, *por exemplo*, "composto", isso significa "pelo menos uma" daquela porção, por exemplo, "pelo menos um composto", a não ser que de outra maneira especificado.

Percentagens (%) são percentagem em peso com base no peso total, a não ser que de outra maneira especificado.

30 O termo 'fonte renovável' é usado aqui em particular para materiais que podem ser naturalmente reabastecidos de organismos vivos. Materiais fósseis que foram transformados por processos biológicos, tais como

carvão, óleo ou semelhantes, não são fontes renováveis. Mais em particular, fontes renováveis incluem biomassa que pode ser obtida a partir de material vivo (*por exemplo, material de planta*, ou componentes isolados lá de tal como lignocelulose, celulose, amido, ou glicose). Uma fonte preferida de biomassa é resíduo agrícola (agro resíduo), que é formado por partes das colheitas agrícolas que não são usadas para consumo de animal ou de ser humano. Normalmente seriam compostas, grandemente para CO₂.

O HMF podem em princípio ser obtido de qualquer maneira, em particular a partir de qualquer fonte renovável. De preferência, o HMF foi preparado a partir de um carboidrato. O carboidrato pode em particular ser selecionado do grupo de frutose, glicose, sacarose, amido, celulose e lignocelulose, incluindo misturas de quaisquer duas ou mais dessas, *por exemplo*, uma mistura compreendendo glicose e frutose.

HMF pode ser preparado a partir de frutose por um reação de desidratação catalisada por ácido. Isso pode ser realizado de um modo conhecido *per se*, por exemplo, em misturas aquosas/orgânicas, catalisadas por ácido sulfúrico como descrito por Dumesic e co-trabalhadores (*Nature* 2007, 447, 982-985) ou em DMSO catalisado por LaCl₃ (Ishida e co-workers, *Chemistry Letters* 2000, 22-23). Um outro método é descrito em Joseph B. Binder, e Ronald T. Raines, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, 131 (5), 1979-1985. Além disso, várias revisões existem que descrevem os vários processos, tal como: Dumesic e co-trabalhadores, *Angewandte Chemie International Edition*, 2007 46 7164-7183 e B. F. M. Kusters, *Amido*, 1990, 8, 314-321. Cujo conteúdo dessas publicações em relação às condições de reação de preparação de HMF é incorporado por referência.

Se um polímero de carboidrato for usado, esse pode primeiramente ser despolimerizado para prover unidades de monossacarídeos (*por exemplo*, glicose ou frutose). Isso pode ser realizado de um modo conhecido *per se*.

Se glicose for usada para preparar HMF, a glicose pode primeiramente ser convertida em frutose, *por exemplo*, de um modo conhecido *per se*. Por exemplo, em um processo adequado um produto compreendendo

glicose, tal como um xarope de milho ou um outro produto de amido, é primeiramente liquefeito usando-se uma alfa-amilase, então o produto liquefeito é enzimaticamente convertido em glicose usando-se uma glicoamilase, e depois disso o produto tratado com glicoamilase é tratado com isomerase de glicose para dar uma mistura de frutose e glicose. Essa mistura pode ser separada, *por exemplo*, por leito de movimento simulado (SMB) para dar que é chamado de Xarope de Amido de Milho com Alto Teor de Frutose (HFCS90), no caso o produto de partida é um xarope de milho. Esse tipicamente contém cerca de 90% em peso de frutose, com base no peso seco.

5

10 Naturalmente, outros xaropes provendo frutose podem ser usados. HFCS90 é uma matéria prima preferida para a produção de HMF.

A conversão de HMF em 1,6-hexanodiol pode ser feita de qualquer maneira.

Em uma concretização vantajosa, HMF é hidrogenado, desse modo formando 2,5-tetraidrofuran-dimetanol (THFDM), e depois disso THFDM é hidrogenado, desse modo formando 1,6-hexanodiol.

15

O 1,6-hexanodiol pode depois disso ser convertido em caprolactona.

Essa trajetória de hidrogenação dupla é vantajosa por numerosas razões. Antes de mais nada a hidrogenólise da ligação de éter necessita altas temperaturas e altas pressões. Sob essas condições, descarbonilação indesejada de HMF pode ser bastante rápida. Portanto, é preferido primeiramente hidrogenar a função de aldeído para dar um álcool e concomitantemente as duas ligações duplas do furano sob condições moderadas ao THF-dimetanol antes que se inicie a hidrogenólise das duas ligações de éter que ocorrem a temperaturas mais altas. Uma vantagem é que a primeira etapa de hidrogenação pode ser realizada com (barato) níquel de Raney. Impurezas potenciais que estão presente no HMF pode ser absorvido nesse catalisador barato antes que a corrente de processo alcance o segundo, em geral catalisador mais caro, desse modo prolongando o tempo de vida do segundo catalisador.

20

25

30

A hidrogenação de HMF para dar THFDM pode ser realizada de

um modo conhecido *per se*, por exemplo, como descrita por Schiavo e outros, em J. Bulletin de la Société Chimique de France (1991), p 704-11.

A hidrogenação de HMF para dar THFDM é usualmente realizada na presença de gás de hidrogênio e um catalisador de hidrogenação. Um catalisador de hidrogenação adequado pode em particular ser selecionado do grupo de catalisadores de níquel, tais como níquel de Raney, ou nanopartículas de níquel, ou em solução ou em um material de veículo, paládio, (*por exemplo*, sobre carvão ativo ou sobre um outro material de veículo ou na forma de nanopartículas), rutênio (sobre carbono, na forma de nanopartículas ou sobre um outro material de veículo), ródio (sobre carbono, na forma de nanopartículas ou sobre um outro material de veículo), platina (sobre carbono, na forma de nanopartículas ou sobre um outro material de veículo), ferro (sobre carbono, na forma de nanopartículas ou sobre um outro material de veículo), ouro (sobre carbono, na forma de nanopartículas ou sobre outro material de veículo) ou cromita de cobre. Catalisadores de níquel são preferidos. Especialmente preferido é o uso de níquel de Raney ou o uso de nanopartículas de níquel. É também possível usar misturas de catalisadores. A razão (W/W) de catalisador para HMF de preferência está na faixa de 1:1 a 1: 1000 de razões mais preferidas estão na faixa de 1:2 a 1:100

Como usado aqui, o termo 'nanopartículas' significa partículas de um material sólido ou semi-sólido tendo um diâmetro médio por peso, como determinável por microscopia de elétron por varredura (SEM) ou microscopia de elétron de transmissão (TEM) na faixa de 1-1000 nm, em particular na faixa de 5-500 nm.

A hidrogenação pode convenientemente ser realizada em um reator de fluxo tal como um reator de tanque agitado contínuo (CSTR) ou um reator de tubo. A hidrogenação é de preferência realizado em um solvente. Solventes próticos ou água são solventes preferidos. Etanol e propanol são solventes particularmente preferidos.

A razão molar de gás de hidrogênio para HMF é em geral pelo menos estequiométrica. De preferência um gás de hidrogênio em excesso é usado. Em particular, a razão molar de pode estar na faixa de 10 a 2000. A

pressão de hidrogênio de preferência está entre 1 e 12 MPa (10 e 120 bar) uma faixa mais preferida é de 5-10 MPa (50-100 bar).

A temperatura durante a hidrogenação de HMF é usualmente escolhida na faixa de 50-250 °C, em particular na faixa de 60-150 °C; preferi-
5 da está a temperatura na faixa de 70-110 °C.

A hidrogenação de THFDM para 1,6-hexanodiol pode ser realizada de um modo conhecido *per se*, por exemplo, como descrita na patente U.S. no. 3.070.633, cujo conteúdo é incorporado aqui por referência.

Em particular, a hidrogenação de THFDM pode ser realizada
10 com gás de hidrogênio na presença de um catalisador de hidrogenação. Um catalisador de hidrogenação adequado pode em particular ser selecionado do grupo de catalisadores com base em cobre, mais em particular catalisadores de cobre em que pelo menos um além do elemento de metal está presente. O elemento de metal não necessita estar em um estado metálico. E-
15 xemplos de catalisador de cobre incluindo pelo menos um além disso elemento de metal são cromita de cobre e zinco de cobre.

Outros catalisadores que podem ser usados incluem no ródio sobre um suporte sólido, tal como ródio sobre sílica. O catalisador de ródio pode ser dopado com um ou mais outros elementos. Um dopante preferido
20 é rênio.

A hidrogenação de THFDM pode ser realizada em um reator de hidrogenação convencional, em particular em um CSTR ou um reator de tubo.

A hidrogenação de THFDM pode ser realizada em um solvente
25 inerte (*por exemplo*, um álcool inerte, tal como metanol, etanol ou 1-propanol, um cicloalcano, tal como cicloexano, ou em dimetoximetano) ou na ausência de um solvente inerte.

A razão molar de gás de hidrogênio to THFDM é em general pelo menos estequiométrica. De preferência um gás de hidrogênio em excesso
30 é usado. Em particular, a razão molar de pode estar na faixa de 10 a 2000.

A temperatura durante a hidrogenação de THFDM é usualmente escolhida na faixa de 80-350 °C, em particular na faixa de 120-330 °C. Uma

temperatura preferida usada pode depender do tipo de catalisador usado. Uma faixa preferida para o uso com cromita de cobre é de 250-320 °C. Uma faixa preferida para o uso com um catalisador de Rh/Re é de 120-250 °C.

5 A pressão de hidrogênio durante a hidrogenação de THFDM é usualmente escolhida na faixa de 5-20 MPa (50-200 bar); uma pressão de hidrogênio preferida é entre 8-12 MPa (80-120 bar).

A razão de substrato para catalisador (w/w) é usualmente escolhida entre 1:1 e 500:1; uma faixa preferida é de 4:1 to 50:1.

10 Em um método preferido, a primeira e a segunda etapa de hidrogenação são diretamente acopladas no sentido que a hidrogenação de HMF e a hidrogenação do produto da reação de hidrogenação de HMF são realizadas no mesmo reator, ou no sentido que o produto da reação de hidrogenação de HMF é continuamente alimentado de um primeiro reator em um segundo reator de uma primeira zona de reação dentro de um reator (em
15 que a primeira reação de hidrogenação é realizada) em uma segunda zona de reação dentro daquele reator (em que a segunda etapa de hidrogenação é realizada). Em particular, o produto da reação de hidrogenação de HMF pode ser diretamente alimentado do primeiro reator ou primeira zona de reação no segundo reator ou primeira zona de reação. Como usado aqui, 'diretamente alimentado' em particular significa alimentado sem armazenagem intermediária do produto, sem etapas de reação química intermediárias. A segunda hidrogenação de preferência ocorre a temperaturas mais altas do que a primeira hidrogenação. Correspondentemente, se desejado, o alimento pode ser aquecido quando sendo transferido da primeira para a segunda
20 etapa de hidrogenação. O produto então pode ser convertido em caprolactona.

Em uma concretização da segunda hidrogenação acima, THFDM é hidrogenado para dar 1,2,6-hexanotriol ou 1,6-hexanodiol, que então pode ser convertido em caprolactona, se desejado.

30 Vários catalisadores podem ser usados para essa hidrogenação tais como aqueles com base em paládio, níquel, ródio, rutênio, molibdênio, cobre e cromo ou suas misturas. Ródio é um metal preferido. Esses catali-

sadores podem ser depositados sobre um material de veículo, tal como sílica, alumina ou óxido de titânio. Em particular bons resultados foram alcançados com sílica e óxido de titânio. Mais em particular, bons resultados foram observados com G-6 3 sílica de Fuji. Os catalisadores podem também ser dopados com outros elementos tais como rênio, molibdênio e tungstênio. Um catalisador preferido é um catalisador de ródio-rênio, em particular um catalisador de ródio-rênio sobre sílica. Muito preferido é um catalisador de Rh/Re sobre G-6 3 sílica de Fuji.

A razão molar de catalisador de hidrogenação (tal como ródio) para dopante (tal como rênio) pode ser escolhida dentro de amplas faixas, em particular na faixa de 100: 1 a 1:100. De preferência a dita razão está na faixa de 10:1 a 1:10; ainda mais preferida é uma razão entre 1:2 e 2:1.

Temperaturas preferidas são entre 80-160 °C, mais preferidas entre 100-140 °C.

Pressões podem em particular estar entre 4 e 14 MPa, (entre 40 e 140 bar) de preferência entre 6 e 10 MPa (entre 60 e 100 bar).

A hidrogenação é de preferência realizada em um solvente. Solventes práticos ou água são solventes preferidos. Etanol e propanol são solventes mais preferidos.

O 1,2,6-hexanotriol pode ser além disso hidrogenado para dar 1,6-hexanodiol usando-se um catalisador com base em paládio, níquel, ródio, rutênio, cobre e cromo ou suas misturas. Esses catalisadores podem ser depositados sobre um material de veículo, por exemplo, sílica. Eles podem também ser dopados com um ou mais outros elementos, tal como rênio. Um catalisador preferido é com base em cromita de cobre.

A hidrogenação de 1,2,6-hexanotriol pode ser realizada em um reator de hidrogenação convencional, em particular em um CSTR ou um reator de fluxo.

A hidrogenação de 1,2,6-hexanotriol pode ser realizada em um solvente inerte (*por exemplo*, um álcool inerte, tal como metanol, etanol ou 1-propanol, um cicloalcano, tal como cicloexano, ou em dimetoximetano) ou na ausência de um solvente.

A razão molar de gás de hidrogênio to 1,2,6-hexanotriol é em geral pelo menos estequiométrica. De preferência um gás de hidrogênio em excesso é usado. Em particular, a razão molar de pode ser na faixa de 10 a 2000.

5 A temperatura durante a hidrogenação de 1,2,6-hexanotriol é usualmente escolhida na faixa de 150-350 °C. A temperatura usada pode depender do tipo de catalisador usado. Uma faixa preferida para o uso com cromita de cobre é de 250-320 °C.

10 A pressão de hidrogênio durante a hidrogenação de 1,2,6-hexanotriol é usualmente escolhida na faixa de 5-20 MPa (50-200 bar), de preferência na faixa de 8-12 MPa (80-120 bar).

A razão de substrato para catalisador (w/w) usualmente é escolhida na faixa de 1:1 a 500:1; uma faixa preferida é de 4:1 a 50:1.

15 Em ainda uma outra concretização, HMF é diretamente convertido em 1,6-hexanodiol ou 1,2,6-hexanotriol.

Por exemplo, HMF pode ser hidrogenado com hidrogênio na presença de cromita de cobre como um catalisador de hidrogenação, desse modo produzindo 1,6 hexanodiol ou 1,2,6-hexanotriol. Condições de reação adequadas pode, por exemplo, ser com base na patente US no. 3.083.236
20 cujo conteúdo é incorporado por referência, em particular o Exemplo IV(a).

Para suprimir descarbonilação que pode ocorrer durante hidrogenação, qualquer uma das hidrogenações de acordo com a invenção pode ser realizada na presença de CO (ou um precursor para CO). A precursor para CO é um composto que sob condições de hidrogenação reage para
25 formar CO. Precursores podem em particular ser selecionados de ácido fórmico e ésteres de ácido fórmico. A quantidade de CO (ou precursor para CO) relativamente para hidrogênio pode em particular estar na faixa de 0,01-1, de preferência na faixa de 0,01 e 0,1 (mol para mol).

30 Como indicado acima, a invenção também refere-se a um método para a preparação de 1,6-hexanodiol a partir de 1,2,6-hexanotriol, em que 1,2,6-hexanotriol é submetido a uma reação de fechamento de anel, desse modo formando (tetraidro-2H-piran-2-il)metanol, e o (tetraidro-2H-

piran-2-il)metanol é hidrogenado, desse modo formando 1,6-hexano diol. Uma vantagem de tal método é sua alta seletividade. O 1,2,6-hexanotriol pode em princípio ser obtido de qualquer maneira. Vantajosamente, pode ser feito a partir de THFDM, como descrito em outro lugar na presente revelação. Desse modo, esse método de preparação de 1,6-hexanodiol torna possível preparar 1,6-hexanodiol a partir de THFDM com uma alta seletividade global.

A reação de fechamento de anel é convenientemente catalisada por um catalisador ácido. Isso pode ser um catalisador de ácido sólido, tal como zeólito ácido ou um catalisador de sílica alumina ou zircônia sulfatada ou um material de troca de íons ácidos, em particular um resina de troca de íons ácidos.

Um zeólito adequado pode em particular ser selecionado do grupo de zeólitos de ZSM-5 (sílica) e beta-zeólitos.

O material de troca de íons ácidos pode em particular ser selecionado do grupo de materiais tendo grupos sulfonatos como grupos funcionais. Em particular bons resultados foram alcançados com Smopex101®, copolímeros de divinilbenzeno de estireno sulfonatados, tal como Amberlyst^R, ou um fluoropolímero sulfonatado, tal como Nafion (*por exemplo*, Nafion SAC-13). Em uma outra concretização, o catalisador ácido é um ácido solúvel, tal como ácido carboxílico aromático ou alifático, tal como ácido acético, ácido trifluoroacético ou ácido benzóico ou um ácido sulfônico alifático ou aromático, tal como ácido metilsulfônico, ou ácido trifluorometilsulfônico ou ácido para-toluenossulfônico ou pode ser um ácido fosfônico alifático ou aromático tal como ácido benzeno fosfônico. Pode também ser um ácido mineral, tal como ácido sulfúrico ou ácido fosfórico. Na prática ácidos fortes tal como ácido triflurossulfônico são preferidos.

A reação de fechamento de anel pode ser realizada sem um solvente; no entanto o uso de um solvente é preferido, como o leva a seletividades mais altas. Na prática qualquer solvente que é ácido estável na temperatura de reação e em que o substrato que é solúvel pode ser usado. Sulfolano é um solvente preferido.

A reação é convenientemente realizada a temperaturas elevadas, em particular a uma temperatura de pelo menos 50 °C. In uma concretização da invenção a reação ocorre usando-se reagentes gasosos e um catalisador de ácido sólido, de preferência a uma temperatura de 200 °C ou mais. Em uma outra concretização, a reação ocorre na fase aquosa, de preferência a uma temperatura entre 50 e 200 °C, mais de preferência a uma temperatura entre 100 e 150 °C.

A hidrogenação de (tetraidro-2H-piran-2-il)metanol para formar 1,6-hexanodiol podem em princípio ser com base nas condições de hidrogenação para a hidrogenação de THFDM, como descrito em outro lugar na presente revelação. Em particular, boa seletividade foi alcançada com um catalisador de ródio-rênio sobre sílica. A razão molar de ródio para rênio pode em particular estar na faixa de 100: 1 a 1:100; de preferência entre 10:1 e 1:10; mais preferida é uma razão entre 1:2 e 2:1.

Em um método particularmente preferido de acordo com a invenção 1,2,6-hexanotriol é formado por hidrogenação de 5-tetraidrofuran-dimetanol, que pode ter sido obtido a partir de uma fonte renovável, conversão de 1,2,6-hexanotriol, assim obtido, em (tetraidro-2H-piran-2il) metanol (2-THPM), e conversão de 2-THPM, assim obtido em 1,6-hexanodiol. Esse método oferece em particular uma boa seletividade e fornece em direção a 1,2,6-hexanotriol e 1,6-hexanodiol (uma seletividade global de pelo menos 95 % a 57 % de conversão de THFDM foi viável, ou uma seletividade global de pelo menos 86 % a conversão de THFDM completa).

Se desejado, o método pode ser realizado a uma conversão completa de 1,2,6-hexanotriol em 1,6-hexanodiol. Então, o 1,6-hexanodiol pode ser recuperado a partir do produto obtido a partir da reação, produto esse que então compreende tanto 1,2,6-hexanotriol quanto 1,6-hexanodiol, e o 1,2,6-hexanotriol é então reciclado para a reação, se desejado. A recuperação de 1,6-hexanodiol pode ser realizada de um modo conhecido *per se*.

A formação de 1,2,6-hexanotriol e a formação de 1,6-hexanodiol é em geral catalisada por um catalisador de hidrogenação. A formação de 2-THPM é em geral catalisada por um catalisador de fechamento de anel (u-

sualmente um catalisador ácido). As etapas de reação podem ser realizadas como descrito em outro lugar aqui. Um catalisador de hidrogenação preferido é um catalisador de ródio-rênio, em particular um catalisador de ródio-rênio sobre sílica. Um catalisador de fechamento de anel preferido é um material de troca de íons ácidos, em particular uma resina de troca de íons ácidos ou outro material de troca de íons tendo grupos sulfonatos como grupos funcionais. Particularmente preferido é um fluoropolímero sulfonatado, tal como Nafion.

Em particular, bons resultados foram alcançados com tal método, em que o 1,2,6-hexanotriol, o (2-tetraidro-2H-piran-2-il) metanol, e o 1,6-hexanodiol são formados em um processo de um único vaso. É contemplado que em particular a presença combinada de um catalisador de hidrogenação e um catalisador de desidratação é vantajoso para obtenção de 1,6-hexanodiol em um bom fornecimento, em particular um fornecimento de 86 % ou mais.

É também possível imobilizar um catalisador de hidrogenação sobre a superfície de um catalisador de ácido sólido ácido. Um catalisador preferido é Rh/Re sobre Nafion SAC-13.

O 1,6-hexanodiol assim obtido pode ulteriormente ser usado para a preparação de caprolactona de acordo com a invenção, ou usado para uma outra finalidade.

A preparação de caprolactona a partir de 1,6-hexanodiol pode ser realizada de qualquer maneira. A preparação de caprolactona a partir de 1,6-hexanodiol é uma lactonização assim chamada de um diol. Tais processos eram conhecidos na técnica por um período de 40 anos. Para essa conversão é possível usar pelo menos um catalisador selecionado do grupo de catalisadores de metal homogêneo e catalisadores de metal heterogêneo. Muitos catalisadores heterogêneos são adequados para esse processo. Catalisadores podem ser com base em rutênio, ósmio, ródio, irídio, paládio, platina, cobre, cobalto, níquel de vanádio ou ferro. Esses metais podem ser entrados como catalisadores em uma forma oxidada ou em uma forma reduzida. Usualmente o catalisador heterogênio será suportado sobre um materi-

al de veículo. Exemplos de materiais de veículo adequados incluem sílica, alumina, carvão ativo, e sulfato de bário.

Por exemplo, caprolactona pode ser preparada em um método compreendendo misturação de (vaporizado) 1,6-hexanodiol) com hidrogênio, contato da mistura com um catalisador, tal como óxido de cobre, e recuperação da caprolactona formada. Tal conversão pode ser com base em um método descrito na patente U.S. no. 3.317.563 (publicada em 1967), cujo conteúdo, em particular as condições especificadas nas reivindicações de 1-6 e nos exemplos, são incorporados por referência.

Além disso, caprolactona pode ser preparada a partir de 1,6-hexanodiol, usando-se carbonato de prata, *por exemplo*, sobre celite. Condições adequadas podem ser com base em Tetrahedron (1975), 31(2), 171-6, cujo conteúdo é incorporado por referência.

Além disso, caprolactona pode ser preparada por tratamento de 1,6-hexanodiol com oxigênio ou um gás compreendendo oxigênio (*por exemplo*, no ar) na presença de um catalisador de metal de transição; exemplos adequados são ouro, níquel, rutênio, ródio, irídio, platina ou um catalisador de paládio. Os catalisadores podem estar na forma de um catalisador homogêneo, contendo ligantes ou eles podem ser um catalisador heterogêneo sobre um veículo, tal como sílica, alumina ou carbono, ou eles podem estar na forma de nanopartículas. Condições adequadas podem, por exemplo, ser com base em JP 55 024 107, JP 61 048 509 ou JP 2010208968A, cujo conteúdo é incorporado por referência.

Além disso, caprolactona pode ser preparada por lactonização oxidativa de 1,6-hexanodiol com bromito de sódio, *por exemplo*, com base em um método descrito em Chemistry Letters (1983), (7), 1097-100 ou in JP 59 025 383, cujo conteúdo é incorporado por referência.

Além disso, caprolactona pode ser preparada a partir de 1,6-hexanodiol na presença de ânion de Preyssler como um catalisador usando-se peróxido de hidrogênio como oxidante. Condições adequadas podem ser com base em Bamoharram *e outros*, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 252 (2006) 90-95 cujo conteúdo é incorporado por referência.

Em uma concretização vantajosa, a conversão de 1,6-hexanodiol em caprolactona é realizada na presença de um catalisador de metal de transição homogêneo que é ativo como um catalisador redox. Em geral, qualquer catalisador que é ativo como catalisador de hidrogenação de transferência ou como catalisador de racemização é adequado. Muitos artigos revistos e capítulos de livro foram escritos sobre esses catalisadores, tal como G. Zassinovich, G. Mestroni, S. Gladiali, *Chemical Reviews*, 1992, 92, 1051-1069. D. Klomp, U. Hanefeld, J. A. Peters in *Handbook of Homogeneous Hidrogenação*, J. G. de Vries, C. J. Elsevier, eds., Wiley-VCH, Weinheim, 2007, Vol 1, p585-630. Yangsoo Ahn, Soo-Byung Ko, Mahn-Joo Kim, Jaiwook Park, *Coordination Chemistry Reviews* 252 (2008) 647–658. Esses catalisadores podem ser com base em rutênio, ósmio, ródio, irídio, paládio, platina, cobre, cobalto, níquel de vanádio ou ferro, em particular sobre rutênio, irídio, cobalto e níquel. Em geral, o catalisador homogêneo para a conversão do 1,6-hexanodiol em caprolactona estará na forma de um complexo. Em particular eles podem compreender um ou mais ligantes selecionados do grupo de ligantes à base de fósforo, alcóxidos, aminas, arenos, CO, ciclopentadienos substituídos, ciclopentadienos não substituídos; ligantes de CN ciclometaláveis (*isto é*, ligantes que ligam via um átomo de carbono aniônico e um átomo de nitrogênio neutro ou aniônico que estão ligados entre si), ligantes de CP (*isto é*, ligantes que ligam via um átomo de carbono aniônico e um átomo de fósforo neutro ou aniônico que estão ligados entre si), ligantes de CNN (*isto é*, ligantes que ligam via um átomo de carbono aniônico e dois grupos de nitrogênio que estão ligados entre si), ligantes de CPP (*isto é*, ligantes que ligam via um átomo de carbono aniônico e dois átomos de fósforo selecionado do grupo de átomos de fósforo neutros ou átomos de fósforo aniônicos que estão ligados entre si) e outros ligantes ciclometaláveis.

Ligantes à base de fósforo incluem fosfinas monodentado, fosfinas bidentados, fosfitos, fosfonitos, fosfonitos, fosfinitos e fosforamiditos.

Aminas incluem aminas tendo mais do que uma amina por molécula, *por exemplo*, diaminas. Exemplos de aminas que podem ser usados como ligantes incluem piridina, bipyridina e 1,10-fenantrolina.

Ligantes de CN ciclometaláveis incluem benzilamina, *N*-metil-benzilamina *N,N*-dimetil-benzilamina.

Ligantes de CP incluem tris-orto-tolil-fosfina. Ligantes de CNN incluem 1,3-dimetilaminometilbenzeno.

5 Ligantes de CNN incluem 1,3-bis-(difenilfosfinometil)benzeno.

Um ligante pode além disso ser selecionado de moléculas de solvente tendo propriedades de ligante, tal como tetraidrofurano (THF) ou acetonitrila. O complexo de ligante(s) e metal pode também ter um ou mais ânions selecionados do grupo de haletos, carboxolatos e ânions de não co-
10 ordenação, tal como BF_4^- ou PF_6^- .

Bons resultados foram alcançados com complexos de irídio, tal como $[\text{Cp}^*\text{IrCl}_2]_2$ ou com complexos de rutênio, em particular com complexos de tipo $\text{Ru}(\text{fosfina})_n\text{X}_m$ onde $n = 1, 2, 3$ ou 4 e $m = 1, 2$ ou 3, ou suas misturas. Também particularmente adequados são complexos feitos *in situ* pela adição
15 de ligantes de fósforo monodentado ou bidentado a $[\text{Ru}(\text{areno})\text{Cl}_2]_2$ em que areno é benzeno, cimeno ou trimetilbenzeno.

A razão molar de substrato para catalisador pode em particular estar entre 1 e 1 000 000. Preferida é uma razão molar na faixa de 100-200 000.

20 Frequentemente esses catalisadores necessitam a presença de uma quantidade catalítica de uma base, para boa atividade catalítica. A base pode ser uma base mineral, por exemplo, uma base mineral selecionada do grupo de KOH, NaOH, KHCO_3 , K_2CO_3 , Na_2CO_3 , Cs_2CO_3 e NaHCO_3 , ou pode ser uma base orgânica, por exemplo, trietilamina, tributilamina ou DABCO
25 (1,4 diazabicyclo[2.2.2]octano).

A razão molar do catalisador para base pode variar consideravelmente e pode também ser dependente do catalisador empregado. Em geral a dita razão molar estará na faixa de 1:1 a 1: 100 000; de preferência de 1:5 a 1:100.

30 A lactonização pode ser realizada como uma desidrogenação em que hidrogênio é formado como produto colateral. Esse hidrogênio é opcionalmente usado para a hidrogenação de HMF para dar 1,6-hexanodiol ou

de THFDM para dar 1,6-hexanodiol ou de 1,2,6-hexanotriol para dar 1,6-hexanodiol. É também possível realizar a lactonização na presença de um aceitante de hidrogênio ou um oxidante. Aceitantes de hidrogênio adequados incluem cetonas, tal como acetona, ou metil isobutilcetona (MIBK) ou alcenos tal como isobuteno. Os álcoois resultantes podem ser usados como tais ou podem ser desidrogenados para regenerar a cetona e um equivalente de hidrogênio. A lactonização pode também ser realizada na presença de um oxidante tal como peróxido de hidrogênio ou oxigênio.

A lactonização pode ser realizada sem um solvente ou na presença de um solvente adequado que é inerte às condições de reação, tal como hidrocarboneto ou hidrocarboneto halogenado. É também possível usar uma cetona que participa na reação como um aceitante de hidrogênio como solvente. Em um método preferido em que uso é feito de um catalisador de ciclização homogêneo, a conversão do 1,6-hexanodiol em caprolactona é realizada na presença de um catalisador de transferência de fases. O catalisador de transferência de fases (PTC) é de preferência selecionado do grupo de sais de amônio quaternário, em particular do grupo de sais de tetraalquilamônio, e polialquilenos glicóis, em particular polietileno glicóis. O grupo alquila em geral compreenderá de 1 a 20 átomos de carbono. O contra íon pode ser um haleto, tal como cloreto ou brometo, ou HSO_4^- ou acetato ou tosilato. Em geral a escolha do ânion não é crítica. Exemplos de PTC's adequados são brometo de tetrabutilamônio ou cloreto de benziltrimetilamônio ou sulfato de hidrogênio de tetra-octilamônio. A quantidade de PTC com relação à quantidade de substrato está entre 0,01-50% em mol; mais preferido é entre 1-25% em mol. A temperatura da reação pode variar entre 50-200 °C; mais preferida entre 80-150 °C.

Caprolactama pode ser preparada a partir de caprolactona de um modo conhecido *per se*. Em um método preferido da invenção caprolactama é preparada em um método compreendendo reação de caprolactona com amônia. Processos adequados são, *por exemplo*, descritos na patente U.S. no. 3.000.880, na patente U.S. no. 3.025.06 e na patente U.S. no. 3.064.008, cujo conteúdo é incorporado por referência, em particular o con-

teúdo tratando com as condições de reação para a preparação de caprolactama a partir de caprolactona.

A invenção agora será ilustrada pelos seguintes exemplos.

5 Exemplo 1 Hidrogenação direta de HMF para dar 1,6-hexanodiol

Em uma autoclave agitada de 100 ml, 0,1 g de cromita de cobre e 0,06 g de Pd sobre carbono (10 %) foi adicionado a uma solução de 0,5 g de HMF em 25 ml de metanol. A tampa da autoclave foi fechada, agitação foi iniciada a 1000 rpm e depois de três ciclos a vácuo/nitrogênio a autoclave foi pressurizada a 3 MPa H₂ e a temperatura foi elevada para 80 °C. Depois de 1,5h a pressão de hidrogênio foi elevada para 15 MPa e a temperatura para 270 °C. A autoclave foi mantida agitada sob essas condições por outras 14,5 h. Depois do resfriamento para a temperatura ambiente a pressão foi liberada e o conteúdo da autoclave foi submetido a análise de GC, que mostrou a presença de 4.2% de 1,6-hexanodiol e 2,3% de 1,2,6-hexanotriol.

Exemplos 2-15 Hidrogenação de HMF para dar THFDM.

Em uma autoclave agitada de 100 ml 0,05 g de 5% em mol de Ru/C (Aldrich) foi adicionado a uma solução de 0,5 g de HMF em 30 ml de metanol. A tampa da autoclave foi fechada, agitação foi iniciada a 1000 rpm e depois de três ciclos a vácuo/nitrogênio a autoclave foi pressurizada a 5 MPa H₂ e a temperatura foi elevada para 75 °C. Depois de 1,5 h a pressão de hidrogênio foi elevada para 9 MPa e a temperatura para 200 °C. A autoclave foi mantida agitada sob essas condições por outras 14 h. Depois do resfriamento para a temperatura ambiente a pressão foi liberada e o conteúdo da autoclave foi submetido a análise de GC, que mostrou a presença de 30% de THFDM.

Do mesmo modo vários outros catalisadores foram testados nessa hidrogenação e os resultados são coletados na tabela 1

Tabela 1 Hidrogenação de HMF para dar 2,5-THF-dimetanol ^a

Exemplo	Catalisador	%-2,5-THF-dimetanol
2	Ru/C (ALD) 5%	30
3	Ru/C (JM) 5%	46

Exemplo	Catalisador	%-2,5-THF-dimetanol
4	Ru/C (JM) 0,5%	12
5	Pd/C 10%	38
6	G-69B (Sud)	55
7	Ra-Ni	79
8	CuCr (ALD)	9
9	CuCr (AC)	11
10	CuCr-Pd/C	62

Fornecedores entre parênteses: ALD=Aldrich; JM=Johnson Matthey; Sud= empresa; AC=Através

^a Em todos os casos 100% de conversão do material de partida foram observados.

5 A partir desses resultados está claro que níquel de Raney (Ra-Ni) é um catalisador muito bom para essa conversão.

Exemplos 11-15 (sumarizado na Tabela 2) mostram o efeito da temperatura sobre a hidrogenação de HMF com níquel de Raney a 9 MPa em metanol.

10 **Tabela 2:** Hidrogenação de HMF com Ra-Ni a diferentes temperaturas.^a

Exemplos	Temperatura	Fornecimento de 2,5-THF-dimetanol
11	250	50
12	200	79
13	150	88
14	100	99
15	75	91

^a Em todos os casos 100% de conversão do material de partida foram observados.

15 A partir desses exemplos está claro que 100 °C é uma ótima temperatura para a hidrogenação de HMF para dar THFDM com Ra-Ni, e que Ra-Ni é um catalisador adequado.

Exemplo 16-22 Hidrogenação de THFDM para dar 1,6-hexanodiol.

Em uma autoclave agitada de 100 ml 0,1g de cromita de cobre foi adicionado a uma solução de 0,5 g de THFDM em 30 ml de *n*-propanol. A tampa da autoclave foi fechada, agitação foi iniciada a 1000 rpm e depois de três ciclos a vácuo/nitrogênio a autoclave foi pressurizada a 10 MPa H₂ e a temperatura foi elevada para 260 °C. A autoclave foi mantida agitada sob essas condições por outras 6 h. Depois do resfriamento para a temperatura ambiente a pressão foi liberada e o conteúdo da autoclave foi submetido a análise de GC, que mostra a presença de 17,3 % de 1,6-hexanodiol e 3,7% de 1,2,6-hexanotriol. Outros catalisadores foram testados sob condições similares (Tabela 3).

Tabela 3: Hidrogenação de THFDM

Exemplo	Catalisador	Conversão	Fornecimento 1,6-hexanodiol	Fornecimento 1,2,6-hexanotriol
16	CuCr	70%	17,3%	3,7%
17	CuZn (JM PR-A)	26%	1,8%	5,4%
18	CuZn (JM PR-B)	71%	2,1%	2,0%
19	CuZn (Sud T-2 130	28%	2,2%	1,1%

Nos Exemplos 20-22 o efeito da temperatura e duração na hidrogenação de THFDM com CuCr foi investigado nas experiências que foram realizadas de outro modo idênticas ao Exemplo 16.

Tabela 4: Hidrogenação de THFDM com CuCr

Exemplo	Tempo	Temperatura	1,6-hexanodiol	1,2,6-hexanotriol
20	6h	260 °C	17%	4%
21	15h	260 °C	22%	1%
22	6h	320 °C	15%	0%

Preparação de Rh/Re catalisador para o uso nos Exemplos 23-32

Sílica foi precalcina a 773K por 3 h antes da impregnação a não ser que de outra maneira mencionado. Duas gramas de sílica foram agitadas com uma solução aquosa de 176 mg de RhCl₃ durante 2 horas. De-

pois disso a água foi separada por filtração e o sólido restante foi seco a 383K por 13-14 h. A seguir, o sólido foi impregnado com uma solução aquosa de 113 mg de NH_4ReO_4 , depois da filtração e da secagem ao passo que antes da etapa final for calcinado em ar a 773K por 3 h.

5 O catalisador foi medido para ter um teor de Rh de 4% em peso e um teor de Re de 2 % em peso.

É também possível aplicar duas soluções em uma única etapa de impregnação. O catalisador preparado nessa forma foi testado no Exemplo 24.

10 É também possível usar materiais de veículos outros que não sílica tal como alumina ou óxido de cério.

Para as finalidades de comparação foram também preparados que foram apenas impregnados com Rh (testados no Exemplo 25) ou com Re (testado no Exemplo 26) de acordo com o procedimento descrito acima.

15 Resultados com todos os quatro tipos de catalisadores podem ser encontrados na Tabela 5.

^a grau de sílica 9385 (Aldrich); ^bSílica G-6 5 microns (Fuji Silysia); ^c Sílica G-6 3 microns (Fuji Silysia); ^d Primeira impregnação com Rh, seguido por impregnação com Re em uma segunda etapa.

20 ^eImpregnação simultânea com Rh e Re em uma única etapa
Exemplo 23-32 preparação de 1,2,6-hexanotriol

Em uma autoclave de 60 ml, 25 mg do catalisador de Rh/Re preparado de acordo com o procedimento acima foram adicionados a uma solução de 100 mg de THFDM em 29 ml de água. A autoclave foi fechada, 25 agitação foi iniciada a 1000 rpm e depois de 3 ciclos de nitrogênio a vácuo a pressão de hidrogênio foi ajustada a 1 MPa e a temperatura a 120 °C. Depois de 1 h a pressão de hidrogênio foi elevada para 8 MPa. Depois de 4 h a autoclave foi deixada se resfriar para a temperatura ambiente e a pressão foi liberada. Análise do conteúdo por GC mostrou a conversão de THFDM de 25 16,5%, um fornecimento de 1,2,6-hexanotriol de 7,5% e a fornecimento de 30 1,2,6-hexanotriol de 0,4%.

Nos exemplos 23-32 diferentes catalisadores, misturas de catali-

sadores e materiais de veículos foram testados na hidrogenação de THFDM. Essas reações foram realizadas nos frascos de vidro tapados que continham uma barra agitadora, cujo septo foi perfurado com uma agulha para equalizar a pressão. Até 6 desses frascos foram hidrogenados ao mesmo tempo na autoclave.

5

Tabela 5: Hidrogenação de THFDM para dar principalmente 1,2,6-hexanotriol

Exem- xem- plo	Catalisador	% de conv	% de forneci- mento 1,6	% de forne- cimento 1,2,6	% de sele- tividade 1,6	% de sele- tividade 1,2,6
23	Rh-Re/SiO ₂ ^a (2- etapa) ^d	16,5	0,4	7,5	2,2	45,7
24	Rh-Re/SiO ₂ ^a (1- etapa) ^e	15,3	0,0	6,8	0,0	44,2
25	Rh/SiO ₂	3,1	0,0	0,0	0,0	0,0
26	Re/SiO ₂	3,4	0,0	0,0	0,0	0,0
27	Rh-Re/CeO ₂ (2- etapa) ^d	9,5	0,0	2,0	0,0	21,0
28	Rh-Re/Al ₂ O ₃ (2- etapa) ^d	4,0	0,0	0,0	0,0	0,0
29	Rh/Al ₂ O ₃ + Re	10,5	0,0	4,4	0,0	42,4
30	Rh/Al ₂ O ₃	2,1	0,0	0,0	0,0	0,0
31	Rh-Re/SiO ₂ ^b (2- etapa) ^d	14,1	0,0	10,4	0,0	73,9
32	Rh-Re/SiO ₂ ^c (2- etapa) ^d	30,9	1,0	25,8	3,4	83,5
33	Rh 4 wt. % Re/Rh 0,5 (mol/mol)	11	0,0	10,3	0,0	94

^a Silica grade 9385 (Aldrich) ; ^b Silica G-6 5 mikron (Fuji Silysia) ; ^c Silica G-6 3 mikron (Fuji Silysia);

10 ^d primeira impregnação com Rh, seguido por impregnação com Re em um segunda etapa.

^e impregnação simultânea com Rh e Re em uma etapa única.

Essas experiências mostram que é possível hidrogenar THFDM com alta seletividade para dar 1,2,6-hexanotriol, quando uma combinação de ródio e rênio é usada.

Exemplo 34 Hidrogenação de 1,2,6-hexanotriol para dar 1,6-hexanodiol

Em uma autoclave de 100 ml 0,1 g de CuCr(BASF) foi adicionado a uma solução de 0,5 g de 1,2,6-hexanotriol em n-propanol. Depois de
5 três ciclos a vácuo/nitrogênio agitação foi iniciada a 1000 rpm, a autoclave foi pressurizada com hidrogênio a 10 MPa e a temperatura é elevada para 260 °C. Depois de 6 h a autoclave foi deixada ir para a temperatura ambiente e a pressão foi liberada. GC do conteúdo mostrou uns 40% de fornecimento de 1,6-hexanodiol.

10 Exemplo 35: Lactonização de 1,6-hexanodiol

Um frasco de 3 gargalos de 50 ml foi dotado com um condensador de refluxo uma entrada de nitrogênio e uma barra de agitação magnética. K₂CO₃ (0,2 mmol) foi adicionado, seguido por 1 mmol de 1,6-hexanodiol e 25 ml de acetona. A solução foi submetida a 3 ciclos de vácuo/nitrogênio e
15 2% em mol de [Ir(Cp*)Cl]₂ (Cp* = pentametil-ciclopentadieno) foram adicionados. A mistura foi mantida sob nitrogênio e foi aquecida sob refluxo enquanto se agitando por 24 h. Depois desse período GC mostrou 44% de conversão com a seletividade para 33% em caprolactona.

Exemplo 36- 3: Lactonização de 1,6-hexanodiol

20 Nos exemplos 36-38 outros catalisadores foram testados na lactonização de 1,6-hexanodiol em caprolactona (Tabela 6).

Tabela 6: Lactonização de 1,6-hexanodiol

Exemplo	Catalisador	Conversão	Selectividade para caprolactona
35	[Cp*IrCl ₂] ₂	44%	33 %
36	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	31%	81%
37	[p-cymenRuCl ₂] ₂ +dppp*	54%	87%
38	RuCl ₃ +dppp	3%	90%

* dppp = 1,3(difenilfosfina)propano

Nos Exemplos 39-45 três catalisadores foram testados do mesmo modo que no Exemplo 35, com a diferença que diferentes solventes foram testados.

25

Tabela 7: Lactonização de 1,6-hexanodiol

Exemplo	Catalisador	Solvente	Conversão	Seletividade para caprolactona
39	[Cp*IrCl ₂] ₂	acetona	44%	33%
40		MIBK	10%	57%
41		acetona	31%	81%
42	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	MIBK	64%	76%
43		CHCl ₃	3%	
44	[<i>p</i> -cimenoRuCl ₂] ₂	acetona	54%	87%
45	+dppp	MIBK	87%	90%

Exemplos 46 e 47: Lactonização de 1,6-hexanodiol

Nesses exemplos a lactonização de 1,6-hexanodiol foi realizada de acordo com o método descrito no exemplo 34 usando-se MIBK como sol-
 5 vente e K₂CO₃ como base. Nessas duas experiências 20% em mol de Bu₄NBr foram adicionalmente adicionados. Esses resultados mostram que a adição de um catalisador de transferência de bases a essas reações de lactonização é benéfica. Os resultados são exibidos na Tabela 8.

Tabela 8

Exem- plo	Catalisador	PTC	Conver- são	Seletividade a caprolactona
46	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃	Bu ₄ NBr (20% em mol)	95%	97%
47	[RuCl ₂ (<i>p</i> - cimeno)] ₂ , dppp	Bu ₄ NBr (20% em mol)	99%	98%

10 Exemplos 48-49 preparação de 1,6-hexanodiol a partir de 1,2,6-hexanotriol

1,2,6-hexanotriol foi convertido em (tetraidro-2*H*-piran-2-il)metanol:

15 A reação foi realizada em um frasco de fundo redondo de três gargalos de 100 mL. 1,2,6-hexanotriol (3,3543 g, 25,0 mmoles) foi dissolvido em sulfolano (25 mL). Então, ácido trifluorometanossulfônico (13,3 µL, 0,15 mmol,) foi adicionado. A mistura de reação foi aquecida até 125 °C por 30

mins. GC mostra conversão completa com 100% seletividade no produto desejado.

A seguir, 0,1 g de (tetraidro-2*H*-piran-2-il)metanol (THPM) foi posto em um frasco de 8 ml e o frasco foi enchido com água (2 g) como o solvente. O catalisador (10 mg, 10% em peso para THPM) foi adicionado à solução. O frasco foi então posto em uma autoclave de aço inoxidável. A autoclave foi selada e cinco vezes pressurizada com gás de hidrogênio e foi ventilada a fim de remover ar. Em primeiro lugar, a pressão e a temperatura foram ajustadas para 1 MPa e 180 °C, respectivamente. Depois de 1 h, a pressão foi aumentada para 8 MPa e a reação foi parada depois de 3,5 h.

Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9

Exemplo	Catalisadores	% de conv	% de sel. a 1,6-hexanodiol
48	Rh-Re/SiO ₂ JM ^a	16,6	100
49	Rh-Re/SiO ₂ Fuji ^{b,c}	8,3	100

^a 6.5% em peso de Rh

^b 4% em peso de Rh

^c quando a reação foi realizada por 20 h (ao invés de 3,5 h): 8,6% de conversão e 100% de seletividade para 1,6-hexanodiol

Exemplo 50-62: preparação de 1,6 hexanodiol a partir de THFDM (via 1,2,6-HT e 2-THPM)

1,6 hexanodiol foi preparado a partir de THFDM usando-se as seguintes reações em um único vaso.

As reações foram realizadas em 100 mg de 2,5-THF-dimetanol em 2 g de água em uma única autoclave agitada (processo de um único vaso), com Rh-Re (6,5% em peso Rh; Re/Rh = 0,5) em SiO₂ da Johnson Matthey como catalisador de hidrogenação (25% em peso o material de partida a temperatura ambiente) e vários catalisadores ácidos (catalisador de fechamento de anel) em 15% em peso do material de partida a temperatura ambiente. As condições eram como se segue: temperatura = 120 °C. A pressão era de 1 MPa para a primeira hora e depois disso 8 MPa para as 19

horas restantes.

Os resultados são mostrados na Tabela 10. A seletividade para o produto colateral principal, 1,5 hexanodiol, é também mostrada.

Tabela 10:

Exem- plo	Catalisador ácido	t₂ (h)	% de con- ver- são	% de se- letivida- de para 1,6- hexano- diol	% de seletivi- dade para 1,5- hexa- nodiol	% de se- letivida- de para 1,2,6- hexano- diol
50	Sulfonated car- bon	20	65	26	4	70
51	Sulfonated car- bon	4	22	9	1	90
52	Zeolite 1	20	82	39	9	52
53	Zeolite 1	4	37	15	0	81
54	Zeolite 2	20	92	61	12	27
55	Zeolite 2	4	38	18	0	77
56	Zeolite 3	20	87	47	7	46
57	Zeolite 3	4	29	9	0	88
58	Nafion [®] SAC-13	20	100	86	14	0
59	Nafion [®] SAC-13	4	57	21	0	74
60	Sulph-ZrO ₂	20	88	49	9	42
61	Amberlyst [™] -16	20	91	56	10	34
62	Smopex [®] -101	20	93	60	10	30

- 5 Zeólito 1 é ZAP-27 (Si/Al = 12,5) e Zeólito 2 é ZAP-55 (Si/Al = 21,1) (esses são os tipos de ZSM-5 sílica ver: I. Melián-Cabrera, C. Mentrut, J.A.Z. Pieterse, R.W. van den Brink, G. Mul, F. Kapteijn, .A. Moulijn, Catalysis Communications 6 (2005) 301–305.); e Zeólito 3 é 814E (um tipo de beta zeólito da Zeolyst International, SiO₂/Al₂O₃ Razão molar: 25). Para a prepa-
10 ração de carbono sulfonatado, ver Exemplo XX abaixo

É mostrado que 100 % de conversão é obtido com fluoropolímero sulfonatado (Nafion[®] SAC-13) como o catalisador ácido, no período de 20 horas, com 86 % de seletividade em direção a 1,6 hexanodiol. Os resultados

para outros catalisadores são também satisfatórios pelo fato de que a seletividade para os produtos desejados (1,6-hexanodiol e 1,2,6 hexanotriol) é alta (mais do que 85%)

Exemplo 63 Preparação de Carbono Sulfonatado

- 5 20 g de D-glicose foi aquecida até 400 °C (5 °C/min) sob um fluxo de N₂ em um forno tubular por 15 h para produzir sólidos marrons-pretos. Os sólidos obtidos foram pesados e então foram moídos para dar um pó. O pó produzido foi aquecido em H₂SO₄ concentrado (95-97% da Merck) a 150 °C sob N₂ por 15 h para introduzir grupos SO₃H para dentro dos anéis de
- 10 carbono aromáticos (30 ml H₂SO₄ por grama). Depois do resfriamento para a temperatura ambiente, os sólidos foram filtrados usando-se 1000 cm³ de água destilada. Subsequentemente, os precipitados pretos foram lavados repetidamente com água destilada quente (T > 80 °C) até que nenhuma acidez fossem detectados na água residual. O material foi colocado em uma placa
- 15 petri e foi seco de um dia para o outro em um forno a 90 °C. Composição: CH_{0.55}O_{0.57}S_{0.013}. Acidez total: 1,61 mmoles/g. densidade de SO₃H: 0,61 mmol/g

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a preparação de caprolactona, caracterizado pelo fato de que compreende conversão de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído por hidrogenação em pelo menos um composto intermediário selecionado do grupo de 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol, 1,6-hexanodiol e 1,2,6-hexanotriol, e
5 preparação de caprolactona a partir do dito composto intermediário.
2. Método de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o 5-hidroximetil-2-furfuraldeído é obtido a partir de uma fonte renovável.
- 10 3. Método de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que 5-hidroximetil-2-furfuraldeído é hidrogenado, desse modo formando 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol, e o dito 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol é hidrogenado, desse modo formando 1,6-hexanodiol e/ou 1,2,6-hexanotriol.
- 15 4. Método de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que 5-hidroximetil-2-furfuraldeído é hidrogenado na presença de um catalisador de hidrogenação de níquel de Raney ou um outro catalisador de níquel.
5. Método de acordo com as reivindicações 1-3, caracterizado
20 pelo fato de que 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol é hidrogenado na presença de uma cromita de cobre catalisador de hidrogenação.
6. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 3 a 5, caracterizado pelo fato de que 1,2,6-hexanotriol é formado por hidrogenação de 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol, 1,2,6-hexanotriol é convertido em (2-tetra-
25 hidro-2*H*-piran-2il)metanol, (2-tetra-hidro-2*H*-piran-2il)metanol é convertido em 1,6-hexanodiol, e a caprolactona é preparada a partir do 1,6-hexanodiol.
7. Método de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o 1,2,6-hexanotriol, o (2-tetra-hidro-2*H*-piran-2-il) metanol, e o 1,6-hexanodiol são formados em um processo de único vaso.
- 30 8. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo fato de que a conversão de 1,6-hexanodiol em caprolactona é realizada na presença de um catalisador de ciclização

homogênea, um catalisador de transferência de fases e base.

9. Método de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o catalisador ciclização é selecionado do grupo de complexos de rutênio, complexos de irídio, complexos de cobalto e complexos de níquel, a base é selecionada do grupo de carbonatos de metal alcalino, e o catalisador de transferência de fases é selecionado do grupo de sais de amônio quaternário e polialquilenos glicólicos, em particular do grupo de sais de tetraalquilamônio.

10. Método de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo fato de que 5-hidroximetil-2-furfuraldeído é preparado a partir de um carboidrato.

11. Método de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que o carboidrato é selecionado do grupo de frutose, glicose, amido, celulose e lignocelulose, incluindo suas misturas.

12. Método para a preparação de caprolactama, caracterizado pelo fato de que compreende reação de caprolactona preparada em um método como definido em qualquer uma das reivindicações precedentes com amônia.

13. Método para a preparação de 1,2,6-hexanotriol, caracterizado pelo fato de que compreende preparação de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído a partir de uma fonte renovável, conversão de 5-hidroximetil-2-furfuraldeído em 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol e conversão de 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol em 1,2,6-hexanotriol, em que a conversão de 2,5-tetrahidrofuran-dimetanol em 1, 2, 6- hexanotriol é uma hidrogenação catalisada por catalisador de ródio sobre sílica.

14. Método de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de que a fonte renovável é selecionada do grupo de carboidratos, em particular do grupo de frutose, glicose, amido, celulose e lignocelulose, incluindo suas misturas.

15. Método para a preparação de 1,6-hexanodiol, caracterizado pelo fato de que compreende conversão de 1,2,6-hexanotriol obtida em um método como definido em qualquer uma das reivindicações 13-15 em 1,6-

hexanodiol.

16. Método para a preparação de 1,6-hexanodiol a partir de 1,2,6-hexanotriol, de acordo com a reivindicação 15, caracterizado pelo fato de que 1,2,6-hexanotriol é submetido a uma reação de fechamento de anel, desse modo formando (tetra-hidro-2H-piran-2-il)metanol, e o (tetra-hidro-2H-piran-2-il)metanol é hidrogenado, desse modo formando 1,6-hexano diol.

17. Método de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que compreende hidrogenação de 1,2,6-hexanotriol, desse modo formando 1,6-hexanodiol.

18. Método para a preparação de 1,6-hexanodiol a partir de 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol, de acordo com a reivindicação 15, 16 ou 17, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de hidrogenação de 2,5-tetra-hidrofuran-dimetanol para dar 1,2,6-hexanotriol, fechamento de anel de 1,2,6-hexanotriol para (tetra-hidro-2H-piran-2-il)metanol e hidrogenação de (tetra-hidro-2H-piran-2-il)metanol para 1,6-hexanodiol, em que as ditas etapas são realizadas em um processo de único vaso.