

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 947 088**

51 Int. Cl.:

C07C 29/149 (2006.01)

C07C 31/12 (2006.01)

B01J 23/46 (2006.01)

B01J 21/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2019 E 19184107 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2023 EP 3594196**

54 Título: **Un proceso para producir 2-butanol a partir de gammavalerolactona**

30 Prioridad:

13.07.2018 FI 20185642

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

01.08.2023

73 Titular/es:

NESTE OYJ (100.0%)

Keilaranta 21

02150 Espoo, FI

72 Inventor/es:

LINDBLAD, MARINA;

KÄLDSTRÖM, MATS;

WALLENIUS, SUSANNA y

LAMMINPÄÄ, KAISA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 947 088 T3

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

DESCRIPCIÓN

Un proceso para producir 2-butanol a partir de gammavalerolactona

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a la producción selectiva de 2-butanol a partir de γ -valerolactona (GVL) con un catalizador.

Antecedentes

2-Butanol (sec-butanol, alcohol sec-butilico, metiletilcarbinol; $C_4H_{10}O$) es un disolvente incoloro con un olor característico a alcohol. Sólo es moderadamente miscible con agua, pero es miscible en todas las proporciones con muchos disolventes orgánicos.

10 2-Butanol se produce comercialmente mediante hidratación indirecta de corrientes fósiles de C-4, normalmente n-buteno. En la producción, se eliminan butadieno e isobutileno de la corriente de C-4 y la corriente resultante de butanos-butilenos (rafinato-2), normalmente rica en buteno-2, se hace reaccionar con ácido sulfúrico. La adición de agua hidroliza hidrogenosulfato de sec-butilo y sulfato de di-sec-butilo resultantes para dar 2-butanol y ácido sulfúrico; éter di-sec-butilico es un subproducto de las reacciones secundarias.

15 La mayor parte de 2-butanol producido industrialmente se utiliza para fabricar metiletilcetona, que se emplea en revestimiento de superficies, adhesivos, desparafinado de aceites lubricantes, fabricación de cintas magnéticas, tintas de impresión y en usos químicos. Una cantidad menor de 2-butanol se emplea como disolvente directo, así como en mezclas con hidrocarburos aromáticos, cetonas y otros alcoholes. 2-butanol también se utiliza como producto intermedio para la fabricación de productos químicos destinados a aplicaciones de disolvente, por ejemplo, mezclado
20 con hidrocarburos aromáticos, cetonas y otros alcoholes para su uso como disolvente de lacas nitrocelulósicas y acrílicas, y como agente de acoplamiento para aplicaciones en líquidos de freno hidráulicos, compuestos de limpieza industrial y decapantes. 2-butanol también se utiliza como materia prima en la fabricación de acetato de sec-butilo y en la producción de un derivado del xantato que es un colector en la flotación de minerales. Otros usos incluyen la fabricación de perfumes, esencias de frutas, colorantes y agentes humectantes.

25 La ruta de síntesis de 2-butanol descrita anteriormente se basa en fuentes fósiles. Además, el uso de 2-butanol fósil resulta problemático para los combustibles y productos químicos renovables debido a su origen fósil, y sería deseable 2-butanol renovable para tales usos. ROZENBLIT ABIGAIL Y COL., en "Reaction mechanism of aqueous-phase conversion of [gamma]-valerolactone (GVL) over a Ru/C catalyst", JOURNAL OF ENERGY CHEMISTRY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, vol. 25, nº. 6, 23 de noviembre de 2016 (2016-11-23), páginas 1008-1014, divulga un proceso de
30 preparación de 2-butanol. JINKUN LV Y COL., en "Catalytic conversion of biomass-derived levulinic acid into alcohols over nanoporous Ru catalyst", CATALYSIS SCIENCE & TECHNOLOGY, vol. 8, nº. 4, 1 de enero de 2018 (2018-01-01), páginas 975-979, divulga otro proceso para preparar 2-butanol.

De este modo, es un objeto de la presente invención proporcionar un método de producción selectiva de 2-butanol a partir de una materia prima renovable.

35 Sumario

La invención se describe en las reivindicaciones adjuntas. Cualquier aspecto, realización o ejemplo no abarcado por las reivindicaciones se presenta en la presente memoria como divulgación útil para comprender la invención, y para resaltar determinados aspectos de la misma.

40 Según el primer aspecto, se proporciona un proceso para la producción selectiva de 2-butanol a partir de γ -valerolactona (GVL) que comprende:

- a. Proporcionar en un reactor al menos un catalizador de metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en hierro, rutenio, cobalto, rodio e iridio;
- b. Calentar una materia prima que contiene GVL, formando así una materia prima GVL calentada;
- c. Formar una mezcla de reacción mediante alimentación al reactor:
 - 45 i. La materia prima GVL calentada; y
 - ii. Gas de hidrógeno; y
- d. Mantener la temperatura de la mezcla de reacción en el intervalo de 220-300°C para permitir la producción selectiva de productos de reacción que comprenden 2-butanol;

en el que no se añade agua durante el proceso.

Una ventaja del presente proceso es que se consigue un proceso eficaz y selectivo para producir 2-butanol a partir de una materia prima renovable de forma controlada. Con la presente invención es posible utilizar GVL derivado de una fuente lignocelulósica para producir 2-butanol y coproductos. De este modo, se pueden evitar los inconvenientes relacionados con las materias primas fósiles.

- 5 Según el segundo aspecto se proporciona el uso de un catalizador que comprende al menos un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en hierro, rutenio, cobalto, rodio e iridio, en la producción selectiva de 2-butanol a partir de GVL.

Según otro aspecto, se proporciona el uso de un catalizador que comprende al menos un metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en hierro, cobalto, rodio e iridio, en la producción selectiva de 2-butanol a partir de GVL.

10

Una ventaja de la presente utilización es la elevada selectividad de producción de 2-butanol y la posibilidad de controlar la producción de coproductos mediante las condiciones de proceso.

Figuras

Las Figuras 1A y 1B muestran la distribución de productos (según GC-MS) en experimentos de hidrogenación GVL sobre catalizadores de Rh/ZrO₂ y Ru/ZrO₂ para productos líquidos obtenidos a 225 y 250 °C.

15

Descripción detallada de la invención

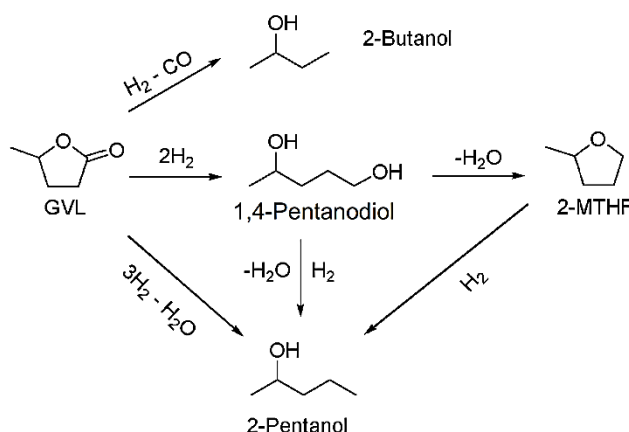
Tal y como se utiliza en la presente memoria, el término "comprender" incluye los significados más amplios "incluir", "contener" y "abarcarse", así como las expresiones más restringidas "consistir en" y "consistir únicamente en".

En una realización, la selectividad de la producción de 2-butanol es de al menos un 50 %, analizada como % de área de GC-MS.

20

Con la elevada selectividad obtenida en la producción de 2-butanol es posible disminuir la formación de coproductos y disponer de un proceso que proporcione principalmente 2-butanol como producto de reacción. De este modo, en una realización, el presente proceso puede optimizar la producción de 2-butanol, lo que resulta ventajoso cuando no se desean coproductos.

25 El Esquema 1 muestra un esquema de reacción simplificado según la invención, que representa parte de los compuestos formados a partir de GVL mediante la presente hidrogenación selectiva. Los compuestos derivados de ácido pentanoico -también un producto de hidrogenación a partir de GVL- no se incluyen ya que son de menor importancia para los catalizadores Rh y Ru.



30 **Esquema 1.** Productos de hidrogenación selectiva de GVL.

El % de área de GC-MS se puede calcular de la siguiente manera: la cantidad relativa (% de área) de cada compuesto en la corriente de producto se determinó mediante GC-MS. Cada pico se integró (<https://goldbook.iupac.org/html/P/P04453.html>) y la cantidad relativa (% de área) se obtuvo comparando las áreas de un pico individual con la suma de los picos del cromatograma GC-MS.

35 Como comprenderá el experto, dependiendo de las condiciones de proceso dentro del reactor, la distribución de los compuestos entre las fases líquida y gaseosa puede variar. Por ejemplo, GVL y 2-butanol pueden estar presentes principalmente en la fase líquida, pero en cierta medida, también en la fase gaseosa. Del mismo modo, los compuestos más ligeros, tales como metano e hidrógeno, están presentes principalmente en la fase gaseosa.

En una realización, la materia prima contiene al menos un 80 % en peso de GVL.

- Un elevado contenido de GVL en la materia prima resulta ventajoso para proporcionar un proceso de reacción catalítica, que procede eficientemente de GVL como material de partida hasta productos de reacción, en particular 2-butanol. La parte restante de la materia prima puede contener agua, ácido levulínico, ácido pentanoico, furfural y/o ácido sulfúrico. De este modo, el proceso se puede utilizar para procesar corrientes de alimentación que contengan GVL y que contengan otras sustancias además de GVL.
- En una realización, las condiciones de proceso proporcionan 2-butanol en fase líquida, en la que la relación de 2-butanol con respecto a 2-metiltetrahidrofurano es de al menos 2, analizada como % de área de GC-MS. En otra realización, la relación de 2-butanol con respecto a 2-metiltetrahidrofurano es de al menos 2,0, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5, 5,5 o 6, analizada como % de área de GC-MS. De este modo, el proceso se puede utilizar ventajosamente para producir grandes cantidades de 2-butanol. Esto se puede conseguir seleccionando el catalizador y las condiciones de reacción, tales como la temperatura. Las condiciones de reacción adecuadas pueden estar seleccionadas, prefiriéndose condiciones de proceso que conduzcan la reacción en la dirección de la producción de 2-butanol en lugar de 2-MTHF en el Esquema 1.
- En una realización, las condiciones del proceso proporcionan 2-butanol en una fase líquida, y en la que la fase líquida comprende GVL, 2-butanol, 2-metiltetrahidrofurano y pentanol, tal como 1-pentanol o 2-pentanol.
- En una realización, la fase líquida contiene menos de un 80 % de área GVL de GC-MS, preferentemente menos de un 80, 70, 60, 50, 40, 30 o 25 GC-MS % de área GVL.
- En una realización, la fase líquida contiene al menos un 15 % de área GC-MS de 2-butanol.
- En una realización, la fase líquida contiene al menos un 10 % de área GC-MS de 2-butanol, preferentemente al menos un 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 55 o 60 % de área GC-MS de 2-butanol.
- En una realización, la fase líquida contiene un 3-15 % de área GC-MS de 2-MTHF, preferentemente un 3-8, 4-6, 4-10, 5-15, 5-10, 6-11, 7-11, 7-10, o menos de un 15, menos de un 10, menos de un 8, menos de un 6 o menos de un 5 % de área GC-MS de 2-MTHF.
- En una realización, la fase líquida contiene un 2-8 % de área GC-MS de 1-/2-pentanol, preferentemente un 2-7 o 2,5-6,5 % de área GC-MS de 1-/2-pentanol.
- En una realización, el catalizador comprende Rh, Ru o una combinación de los mismos.
- Una ventaja de contar con Ru y/o Rh en el catalizador es la elevada selectividad y rendimiento de la producción de 2-butanol.
- En una realización, el catalizador se proporciona sobre un soporte. En otra realización, el soporte es un soporte sólido poroso. Esto tiene la ventaja de mejorar la disponibilidad de metal catalíticamente activo mediante su dispersión en un sólido poroso. Además, el soporte poroso puede mejorar la actividad y selectividad del catalizador.
- En una realización, el soporte comprende óxido de Zr, óxido de Al, óxido de Ti, sílice o una combinación de los mismos.
- En una realización, el catalizador comprende Rh/ZrO₂ o Ru/ZrO₂, o una combinación de los mismos. Esto tiene la ventaja de una alta selectividad y rendimiento.
- En una realización, la temperatura se mantiene dentro del intervalo 220-270 °C durante producción de 2-butanol. En una realización preferida, la temperatura se mantiene dentro del intervalo 220-255 °C.
- A esta temperatura, la vía de producción del 2-butanol es (véase el Esquema 1).
- En una realización, la temperatura se mantiene dentro del intervalo 240-260 °C durante la producción de 2-butanol. En esta temperatura la vía de producción de 2-butanol resulta incluso más preferida.
- En una realización, la temperatura se mantiene en el intervalo seleccionado enfriando y calentando la materia prima que contiene GVL. Opcionalmente, la temperatura del reactor se controla mediante transferencia de calor por conducción, preferentemente a través de las paredes del reactor. En otra realización, o además de los medios anteriores, la temperatura se controla diluyendo la materia prima. Como el experto sabe, la hidrogenación es típicamente una reacción exotérmica, y el aumento de temperatura dentro del reactor se puede controlar diluyendo la materia prima, lo que ralentiza la reacción y el calor resultante.
- En una realización, la fase líquida comprende 2-butanol, 2-metiltetrahidrofurano, 2-pentanol, 1-pentanol, 2-butanona, éster 2-penten-1-ílico de ácido pentanoico, éster pentílico de ácido pentanoico.
- Los inventores descubrieron que una temperatura de reacción más baja tiene como resultado un menor rendimiento de 2-butanol con mayor selectividad, mientras que una temperatura más elevada tiene como resultado un mayor rendimiento de 2-butanol y otros productos de reacción. De este modo, se puede utilizar una temperatura más alta para aumentar el rendimiento de 2-butanol, con el fin de generar más productos de reacción y convertir más GVL en

productos de reacción. Por consiguiente, es posible seleccionar una temperatura de reacción más baja temperatura para obtener una producción más selectiva de 2-butanol y menor cantidad de otros productos de reacción.

En una realización, la materia prima que contiene GVL se calienta a una temperatura dentro del intervalo 220-300 °C, preferentemente entre 220-235, 220-230, 240-260, o 245- 255 °C, o aproximadamente 225 o 250 °C.

- 5 En una realización, la temperatura se mantiene dentro del intervalo de 220-235, 220-230, 240-260, o 245-255 °C, o aproximadamente 225 o 250 °C.

En una realización preferida la temperatura se mantiene en 220-230 °C, más preferentemente a aproximadamente 225 °C. A esta temperatura, el proceso proporciona una fase líquida que contiene GVL, 2-butanol, 2-metiltetrahidrofurano y 2-pentanol.

- 10 En una realización preferida la temperatura se mantiene en 245-255 °C, más preferentemente en aproximadamente 250 °C. A esta temperatura, el proceso proporciona una fase líquida que contiene 2-butanol, 2-metiltetrahidrofurano, 2-pentanol, 1-pentanol, 2-butanona, éster 2-penten-1-ílico de ácido pentanoico y éster pentílico de ácido pentanoico.

En una realización, durante la producción de 2-butanol se mantiene en el interior del reactor una presión comprendida entre 40 y 100 bares, preferentemente entre 50 y 90 bares. En otra realización, se mantiene dentro del reactor una presión de 70-90 bar, 75-85 o aproximadamente 80 bar.

- 15

En una realización, el proceso es continuo. En comparación con los procesos por lotes, tal como los procesos por lotes a escala de laboratorio, la realización de la presente invención como proceso continuo resulta ventajosa. Por ejemplo, se puede controlar la temperatura de proceso supervisando la temperatura de la corriente de alimentación que entra en el reactor.

- 20 En una realización, el presente proceso se lleva a cabo sin añadir más disolventes.

El presente proceso se lleva a cabo sin añadir agua, es decir, es un "proceso seco".

En procesos anteriores se ha identificado agua como componente esencial para lograr la selectividad con vistas a la producción de 2-butanol. Sorprendentemente, el presente proceso fue selectivo para 2-butanol.

En una realización, el proceso es un proceso de flujo continuo y el reactor es un reactor de lecho fijo.

- 25 En una realización, la selectividad se determina calculando la cantidad relativa (% de área) de cada compuesto en la corriente de producto por medio de CG-EM, integrando cada pico y comparando el área de pico individual con la suma de los picos en el cromatograma CG-EM.

En una realización, la mezcla de reacción contiene al menos un 25 % de área GC-MS de GVL.

- 30 En una realización, al menos parte de GVL sin reaccionar presente en la fase líquida se recicla al interior del reactor. Esto tiene la ventaja de una mayor conversión total de GVL, lo que tiene como resultado una mayor eficiencia de proceso.

En una realización, la fase líquida contiene al menos un 15 % de 2-butanol analizado como % de área de GC-MS.

- 35 En una realización se controla la presión dentro del reactor, y el metano formado durante el proceso se convierte en gas de hidrógeno. Con la producción combinada de gas de hidrógeno se mejora la conversión total de GVL en el producto de reacción, mejorando de este modo la eficiencia de proceso.

En una realización, el metano formado en el proceso se conduce fuera del reactor a través de una salida en la pared del reactor, y la conversión en hidrógeno se lleva a cabo en una unidad de conversión adicional. En una realización, la unidad de conversión adicional está en conexión fluida con el reactor a través de al menos una tubería, tal como una tubería de descarga para extraer fluido del reactor y, opcionalmente, a través de una tubería de entrada para introducir fluidos en el reactor.

- 40

En una realización, al menos una parte del hidrógeno gaseoso obtenido a partir de metano se recicla al reactor. En una realización, el gas de hidrógeno se purifica antes de introducirse en el reactor.

Una ventaja de obtener metano y convertirlo en gas de hidrógeno es la mejora de la rentabilidad de proceso.

- 45 En una realización se recupera al menos un producto de reacción adicional seleccionado entre 2-MTHF, 2-butanona y pentanoato de pentilo.

La recuperación de dichos productos de reacción adicionales resulta ventajosa porque se pueden utilizar, por ejemplo, en la fabricación de disolventes y agentes aromatizantes.

En una realización, GVL se deriva de una fuente lignocelulósica.

Una ventaja de la utilización de GVL a partir de una fuente lignocelulósica es que 2-butanol producido procede de una fuente renovable. De este modo, se evitan los problemas relacionados con las materias primas fósiles.

En una realización, el producto de reacción es al menos uno de los siguientes: 2-MTHF, 2-butanona y pentanoato de pentilo.

- 5 En una realización, el proceso comprende una etapa adicional de destilación y/o extracción de la fase líquida para separar 2-butanol y otros componentes.

En una realización, la cantidad de metal en el catalizador es inferior a un 5 % en peso. En otra realización, la cantidad de metal en el catalizador es menor que un 4 % en peso, 3 % en peso, 2 % en peso, 1 % en peso o un 0,5 % en peso, preferentemente aproximadamente un 1 % en peso.

- 10 En una realización, el reactor funciona en modo continuo.

En una realización el reactor es un reactor de lecho fijo.

En una realización, se recupera 2-butanol a partir del reactor en fase líquida.

En una realización, el proceso implica una etapa de separación de una fase gaseosa de una fase líquida. En una realización, la fase gaseosa se separa de la fase líquida para separar los productos de reacción.

- 15 En una realización, los productos de reacción se recuperan a partir del reactor conduciéndolos a un recipiente de producto. En una realización, el recipiente de producto se mantiene a presión atmosférica. En otra realización, la presión de la corriente de alimentación producto de reacción del reactor se reduce de manera controlada antes de alimentar el recipiente de producto, y se lleva a cabo la separación de gas-líquido hasta la corriente de alimentación producto de reacción antes de almacenar en el recipiente de producto. Preferentemente, los coproductos ligeros en fase gaseosa y, opcionalmente, en fase líquida se almacenan en un recipiente de producto refrigerado.

En una realización, se recupera al menos una parte de la fase gaseosa obtenida durante la separación gas-líquido. En otra realización, los coproductos seleccionados presentes en la fase gaseosa se recuperan por condensación.

En una realización, la relación H_2 /corriente de alimentación es de aproximadamente 2000. En otra realización, la relación es de 100-2000, preferentemente de 200-1000.

- 25 La relación H_2 /alimentación se puede calcular de la siguiente manera: Relación H_2 /alimentación (N L/L) = Caudal de H_2 (NL/h)/Caudal de GVL (ml/h) x 1000

En una realización, la fase líquida contiene éster 2-penten-1-ílico de ácido pentanoico, 2-pentanol, éster pentílico de ácido pentanoico, 1-pentanol, 2-butanona, 2-butanol, 2-MTHF y GVL.

- 30 En una realización, al menos una parte de 2-butanol producido en el proceso se utiliza para fabricar productos químicos, combustibles o mezclas de combustibles.

De este modo, con el presente proceso que emplea GVL derivado de fuente lignocelulósica es posible obtener una fuente renovable de 2-butanol y co-productos.

En una realización, el proceso se lleva a cabo a escala industrial.

En una realización, las etapas a-c del presente proceso se llevan a cabo en dicha secuencia.

35 Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan para ilustrar diversos aspectos de la presente invención. No pretenden limitar la invención, que queda definida por las reivindicaciones adjuntas.

Ejemplo 1 - Producción de 2-butanol a partir de GVL sobre catalizadores Rh/ZrO₂ y Ru/ZrO₂

Preparación de catalizador

- 40 Se prepararon los catalizadores Ru/ZrO₂ y Rh/ZrO₂ utilizando RuCl₃·nH₂O y Rh(NO₃)₃, respectivamente, como precursores metálicos. El material de soporte de ZrO₂ se molió y tamizó hasta alcanzar el tamaño de partícula deseado de 0,125-0,180 mm y se calcinó a 600 °C. El precursor metálico se añadió por medio de impregnación húmeda incipiente sobre el soporte y, a continuación, se secó a 100 °C durante la noche y se calcinó en aire a 450 °C durante 2 horas. Los contenidos de metal medidos para los catalizadores finales fueron un 0,85 % en peso de Ru y un 0,86 % en peso de Rh.

La hidrogenación de GVL sobre Rh/ZrO₂ y Ru/ZrO₂ se llevó a cabo en reactores de lecho fijo de flujo continuo. Se rellenaron cinco gramos de catalizador en el reactor sin dilución de material inerte. Se utilizó γ -valerolactona comercial (Sigma-Aldrich ≥ 99 %) tal como se recibió sin ninguna dilución. Los catalizadores se secaron bajo flujo de nitrógeno

(10 l/h) a 120 °C durante 1 hora. La tasa de calentamiento fue de 0,5 °C/min. Tras el secado, se ajustó el flujo de hidrógeno a 10 l/h y se aumentó la presión a 15 bares. Los catalizadores se redujeron a 400 °C durante 5 horas. La tasa de calentamiento fue de 3 °C/min. Después de enfriar y remojar el catalizador a 100 °C, se ajustaron las condiciones de ensayo a WHSV 0,5 h⁻¹, relación H₂/corriente de alimentación 2000 NL/L y presión 80 bar. Durante el experimento de hidrogenación sólo se varió la temperatura.

Condiciones de reacción y proceso de ensayo

Las condiciones de reacción utilizadas en los experimentos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de reacción para la preparación de 2-butanol a partir de GVL (la densidad de GVL utilizada fue de 1,0259 g/cm³ (50 °C)).

Condición de reacción	Unidad	Valor
Temperatura	°C	225 y 250
Presión	bar	80
Cantidad de catalizador	g	5
Tasa de avance GVL	g/h	2,5
	ml/h	2,44
WHSV	1/h	0,5
Caudal de H ₂	g/h	0,43
	NL/h	4,8
Relación H ₂ /corriente de alimentación	NL/L	≈2000

Tasa de alimentación GVL (ml/h) = Tasa de alimentación GVL (g/h)/Densidad GVL (1,0259 g/cm³)

La velocidad espacial horaria en peso es el caudal másico de los reaccionantes dividido entre la masa de catalizador en el reactor,

WHSV (1/h) = Caudal GVL (g/h)/Cantidad de catalizador (g)

Caudal H₂ (g/h) = Caudal H₂ (NL/h)/22,41 (L/mol) x peso molecular H₂ (g/mol)

Relación H₂ /corriente de alimentación (NL/L) = caudal de H₂ (NL/h)/caudal de GVL (ml/h) x 1000

Ejemplo 2 - Análisis de muestra

Las distribuciones de producto obtenidas en la hidrogenación GVL sobre los catalizadores Rh/ZrO₂ y Ru/ZrO₂ a 225 y 250 °C se muestran en la Figura 1A y 1B y en la Tabla 2.

Según los resultados de GC-MS, la conversión de GVL así como el rendimiento de 2-butanol aumentaron cuando la temperatura de hidrogenación se incrementó de 225 a 250 °C.

La corriente de producto líquido obtenida en el experimento de hidrogenación se analizó con cromatografía de gases - espectrometría de masas offline, GC-MS (Agilent GC 6890A con MSD 5973). Los picos del cromatograma GC se asignaron a varios compuestos por medio de MS. La cantidad relativa (% de área) de cada compuesto en la corriente de producto se determinó por medio de GC-MS. Cada pico se integró (<https://goldbooiupac.org/html/P/P04453.html>) y la cantidad relativa (% de área) se obtuvo comparando el área de pico individual con la suma de los picos en el cromatograma GC-MS. La cantidad de GVL (% en peso) se determinó cuantitativamente con GC-FID a partir del factor de respuesta que se calibró con GVL pura.

La cromatografía de gases - detector de ionización de llama o GC-FID es una técnica analítica muy común que se utiliza ampliamente en los mercados petroquímico, farmacéutico y de gas natural.

Un FID suele utilizar una llama de hidrógeno/aire en la que se hace pasar la muestra para oxidar las moléculas orgánicas y producir partículas con carga eléctrica (iones). Los iones se recogen y producen una señal eléctrica que posteriormente se mide.

La conversión de GVL calculada a partir de la cantidad cuantitativa de GVL restante en el producto fue de un 50,5 y un 69,8 % en peso para Rh/ZrO₂ a 225 y 250 °C, respectivamente, y de un 42,8 y un 78,7 % en peso para Ru/ZrO₂ a 225 y 250 °C, respectivamente.

5 Tabla 2. Distribución de productos, selectividad de 2-butanol y relación de 2-butanol con respecto a MTHF en las fases líquidas orgánicas obtenidas a 225 y 250 °C con los catalizadores Rh/ZrO₂ y Ru/ZrO₂ (en % de área de GC).

		Rh/ZrO ₂ a 225°C	Rh/ZrO ₂ a 250°C	Ru/ZrO ₂ a 225°C	Ru/ZrO ₂ a 250°C
GVL	% de área	75,4	58,0	69,1	29,1
2-MTHF	% de área	5,7	4,8	7,6	9,5
2-butanol	% de área	16,1	25,7	20,7	51,2
1-/2-pentanol	% de área	2,8	4,8	2,6	6,2
Butanona	% de área	-	1,6	-	3,3
Ésteres	% de área	-	3,6	-	-
Otros componentes menores	% de área	-	0,55	-	0,79
Desconocidos	% de área	-	0,97	-	-
Selectividad de 2-butanol	% de área	65,4	61,2	67,0	72,2
Relación de 2-butanol con respecto a MTHF	% de área	2,8	5,4	2,7	5,4

10 Se alcanzó una elevada selectividad para 2-butanol en las reacciones de hidrogenación llevadas a cabo a 225-250 °C y 80 bar. A estas temperaturas, la selectividad para 2-butanol sobre Rh/ZrO₂ fue de un 61-65 % y sobre Ru/ZrO₂ de un 67-72 %. La selectividad obtenida en estas reacciones es muy superior en comparación con los valores de selectividad de 2-butanol encontrados en la bibliografía para hidrogenación GVL. Por ejemplo, Al-Shaal y col. (Green Chem., 2014, 16, 1358) informaron sobre la formación de principalmente 2-MTHF y 2-butanol a 190 °C y 100 bar cuando se utiliza un 5 % en peso de Ru/C como metal de hidrogenación GVL. En la conversión más alta de GVL informada se obtuvieron cantidades casi iguales de 2-MTHF (43 %) y 2-butanol (36 %) (con una relación de butanol con respecto a MTHF de 0,8).

15 Basándose en las relaciones de 2-butanol con respecto a MTHF (=2,7-5,4) de los catalizadores de Rh/ZrO₂ y Ru/ZrO₂, se propone que la ruta de reacción que proporciona 2-butanol resulta preferida con respecto a la ruta que proporciona 2-MTHF. Además, con dichos catalizadores es posible dirigir el proceso catalítico hacia una mayor selectividad para 2-butanol, o un mayor rendimiento de 2-butanol, simplemente modificando la temperatura. En el caso de catalizador Ru/C con una relación de 2-butanol con respecto a 2-MTHF de 0,8, se proponen ambas rutas
20 casi con la misma probabilidad y no se obtiene selectividad.

Como indican los ejemplos, en la presente invención se consiguieron selectividades muy mejoradas para la formación de 2-butanol a partir de GVL. En particular, la selectividad de los catalizadores de Rh/ZrO₂ y Ru/ZrO₂ fue superior a los valores de selectividad descritos en la bibliografía (por ejemplo, más de un 5 % en peso de Ru/C). En la presente invención, una cantidad mucho menor de catalizador, es decir, un 1 % en peso de Rh/ZrO₂ y Ru/ZrO₂,
25 fue suficiente para alcanzar una selectividad y un rendimiento elevados en la producción de 2-butanol.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción selectiva de 2-butanol a partir de γ -valerolactona (GVL) que comprende:
 - a. Proporcionar en un reactor al menos un catalizador de metal de transición seleccionado entre el grupo que consiste en hierro, rutenio, cobalto, rodio e iridio;
 - 5 b. Calentar una materia prima que contiene GVL, formando así una materia prima GVL calentada;
 - c. Formar una mezcla de reacción mediante alimentación al reactor de:
 - i. La materia prima GVL calentada; y
 - ii. Gas de hidrógeno; y
 - 10 d. Mantener la temperatura de la mezcla de reacción dentro del intervalo 220-300 °C para permitir la producción selectiva de productos de reacción que comprenden 2-butanol;

en el que no se añade agua durante el proceso.
2. El proceso de la reivindicación 1, en el que la selectividad de la producción de 2-butanol es de al menos un 50 % analizada como % de área de GC-MS.
3. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que la materia prima contiene al menos un 80 % en peso de GVL.
4. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que en las condiciones del proceso proporcionan 2-butanol en fase líquida, en el que la relación de 2-butanol con respecto a 2-metiltetrahidrofurano es al menos 2, analizada como % de área de GC-MS.
5. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que el catalizador comprende Rh, Ru, o una combinación de los mismos.
6. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el catalizador se proporciona sobre un soporte.
7. El procedimiento de la reivindicación 6, en el que el soporte comprende óxido de Zr, óxido de Al, óxido de Ti, sílice o una combinación de los mismos.
8. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que el catalizador comprende Rh/ZrO₂ o Ru/ZrO₂, o una combinación de los mismos.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que la temperatura se mantiene dentro del intervalo de 220-270 °C durante la producción de 2-butanol.
10. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la temperatura se mantiene dentro del intervalo de 240-260 °C durante la producción de 2-butanol.
11. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que en las condiciones de proceso proporcionan 2-butanol en una fase líquida, y en el que la fase líquida comprende GVL, 2-butanol, 2-metiltetrahidrofurano y 2-pentanol.
12. El proceso de la reivindicación 11, en el que la fase líquida comprende 2-butanol, 2-metiltetrahidrofurano, 2-pentanol, 1-pentanol, 2-butanona, éster 2-penten-1-ílico de ácido pentanoico y éster pentílico de ácido pentanoico.
13. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en el que una presión seleccionada en el intervalo 40-100 bar, preferentemente 50-90 bar, se mantiene en el interior del reactor durante la producción de 2-butanol.
14. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en el que el proceso es un continuo proceso.
15. El proceso de la reivindicación 14, en el que al menos parte de GVL sin reaccionar presente en la fase líquida se recicla en el reactor.
16. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 4-15, en el que la fase líquida contiene al menos un 15 % de 2-butanol analizado como % de área de GC-MS.
17. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 13-16, en el que la presión dentro del reactor está controlada, y el metano formado durante el proceso se convierte en gas de hidrógeno.
18. El proceso de las reivindicaciones 1-17 en el que se recupera al menos un producto de reacción adicional seleccionado entre 2-MTHF, 2-butanona y pentanoato de pentilo.

19. El proceso de una cualquiera de las reivindicaciones 1-18 en el que GVL procede de una fuente lignocelulósica.

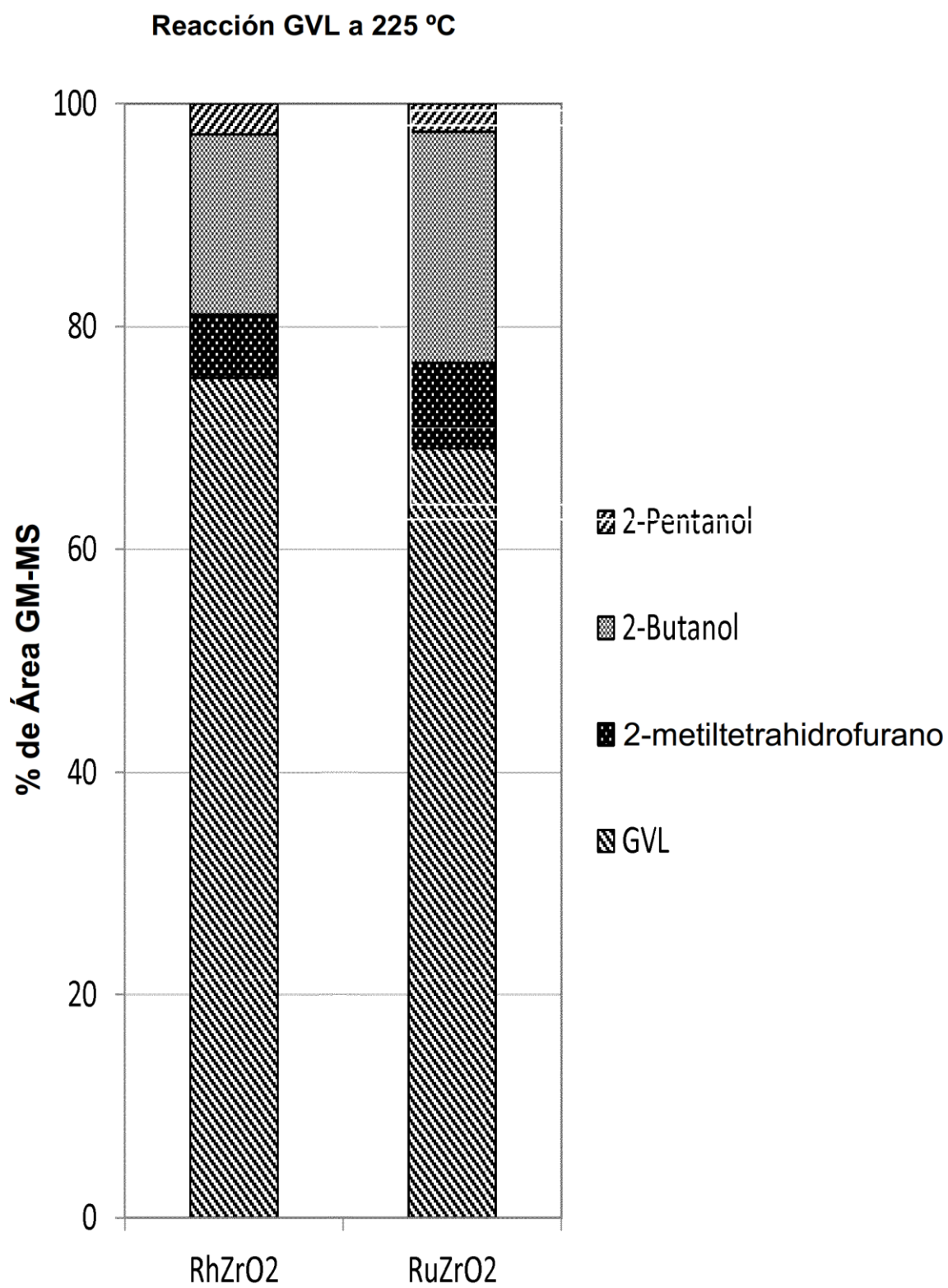


Fig 1A

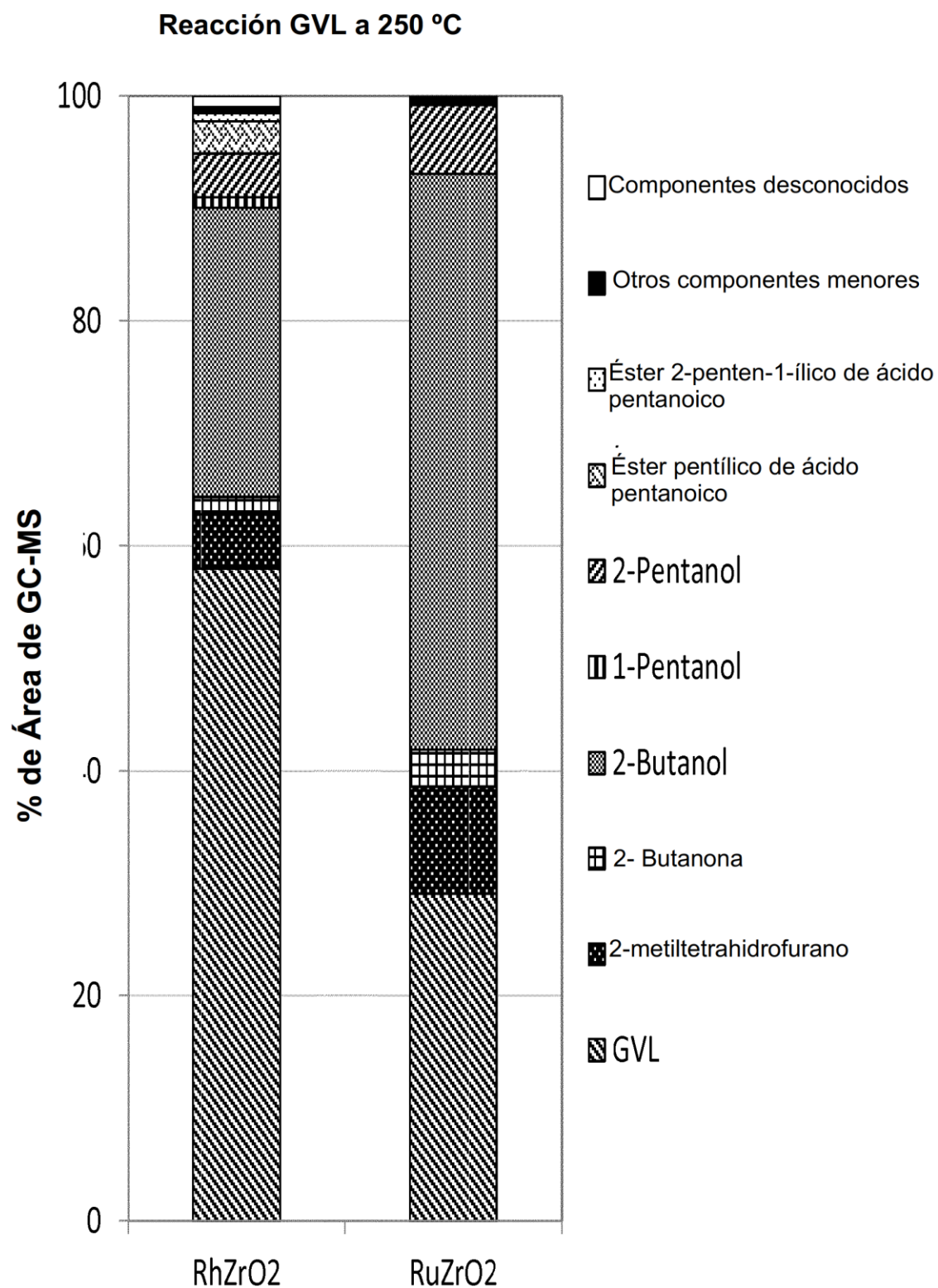


Fig 1B