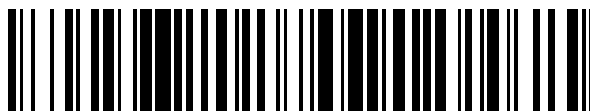


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 811**

51 Int. Cl.:

C07C 2/86 (2006.01)

C07C 15/08 (2006.01)

C07C 1/20 (2006.01)

C07C 51/21 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.02.2010 E 10792466 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.04.2015 EP 2445855**

54 Título: **Ruta de carbohidratos a para-xileno y ácido tereftálico**

30 Prioridad:

26.06.2009 US 492182

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

13.07.2015

73 Titular/es:

**UOP LLC (100.0%)
25 East Algonquin Road P.O. Box 5017
Des Plaines, Illinois 60017-5017, US**

72 Inventor/es:

BRANDVOLD, TIMOTHY A.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 540 811 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

Ruta de carbohidratos a para-xileno y ácido tereftálico.

CAMPO DE LA INVENCION

5 La presente invención se refiere a la producción de para-xileno a partir de 2,5-dimetilfurano (DMF) y etileno. La invención se refiere más particularmente a caminos globales de base biológica para producción de para-xileno y su producto de oxidación, ácido tereftálico, a partir de carbohidratos tales como hexosas (v.g., glucosa o fructosa).

DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA AFÍN

10 Los hidrocarburos alquilaromáticos C8 están considerados generalmente como productos valiosos, con alta demanda en el caso de para-xileno. En particular, la oxidación de para-xileno se utiliza para sintetizar comercialmente ácido tereftálico, una materia prima para la fabricación de tejidos de poliéster. Las fuentes principales de para-xileno incluyen corrientes de xilenos mixtos que resultan del refinado del petróleo bruto. Ejemplos de tales corrientes son las que resultan de procesos comerciales de isomerización de xilenos o de la separación de fracciones de hidrocarburos alquilaromáticos C8 derivadas de un reformado catalítico por extracción líquido-líquido y destilación fraccionada. El para-xileno puede separarse de una corriente de alimentación que contiene para-xileno
15 que contiene usualmente una mezcla de los 3 xilenos isómeros, por cristalización y/o separación por adsorción. La última técnica ha capturado la gran mayoría de la participación en el mercado de plantas de nueva construcción para la producción de para-xileno.

20 Las preocupaciones crecientes relacionadas con la producción de componentes combustibles hidrocarbonados y productos petroquímicos tales como para-xileno son los elevados costes y las potenciales consecuencias ambientales, tales como emisiones de gases de invernadero, asociadas con el uso convencional de materias primas basadas en petróleo. Un objetivo cada vez más importante de las industrias químicas y petroquímicas es por tanto la identificación de materias primas basadas en recursos renovables en lugar de recursos en vías de agotamiento. Sin embargo, la dificultad de convertir los bloques de construcción de carbohidratos naturales de 6 carbonos tales como glucosa o fructosa en productos finales deseables ha dificultado el progreso en algunas áreas importantes. Estudios recientes han demostrado la viabilidad de convertir carbohidratos hexosa en 2,5-dimetilfurano (DMF). Por ejemplo, Leshkov, Y.R. *et al.* informan de la producción de 5-hidroximetilfurfural (HMF) con rendimientos altos por la deshidratación de fructosa catalizada por ácidos, seguida por la hidrogenación selectiva de HMF a DMF utilizando un catalizador basado en cobre (NATURE, Jun 2007, (447):982-5). Asimismo, Zhao, H. *et al.* describen la síntesis efectiva de HMF, a partir de glucosa, en presencia de un haluro metálico (v.g., cloruro de cromo (II)) en cloruro de 1-
25 alquil-3-metilimidazolio (Science, Jun 2007, (316): 1597-1600). Asimismo, US 7.385.081 describe la síntesis de ácido tereftálico a partir de derivados de carbohidratos.

30 La patente BE 510.438 describe un proceso para fabricación de para-xileno por calentamiento de un 2,2,5,5-tetrametil-dihidro- o tetrahidrofurano a una temperatura de 300 °C a 750 °C en presencia de un catalizador.

35 Recursos renovables de biomasa son por consiguiente útiles en la síntesis de componentes combustibles para transporte, con inclusión de DMF, que tienen números de octano Research favorables y otras características que los hacen sustitutos adecuados para productos derivados del petróleo. Existe una necesidad creciente de procesos para sintetizar, a partir de alimentaciones de base biológica, compuestos adicionales que son tradicionalmente productos de las industrias del petróleo y/o petroquímicas.

SUMARIO DE LA INVENCION

40 La presente invención está asociada con el descubrimiento de procesos catalíticos para la conversión de 2,5-dimetilfurano (DMF) en para-xileno, que es actualmente un producto químico clave de las refinerías de petróleo comerciales. Más particularmente, se ha determinado ahora que la cicloadición de etileno a DMF en ciertas condiciones, seguida por transformaciones adicionales, puede utilizarse para producir para-xileno con rendimientos elevados. Ventajosamente, el material de partida DMF para los procesos puede sintetizarse a partir de
45 carbohidratos, proporcionando con ello una ruta de producción a para-xileno que está basada al menos parcialmente en alimentaciones renovables. Por ejemplo, el uso de glucosa o fructosa como fuente de DMF da como resultado un proceso el cual 6 de los 8 (75 %) átomos de carbono del para-xileno proceden de un carbohidrato. Además, si el etileno utilizado como sustancia reaccionante en los procesos conforme a la invención se obtiene a partir de etanol de biomasa, entonces el para-xileno producido se deriva completamente (es decir, la totalidad de sus 8 átomos de
50 carbono) de alimentaciones renovables anualmente.

55 Las realizaciones de la invención están orientadas a procesos de producción de para-xileno que comprenden hacer reaccionar DMF con etileno en condiciones de reacción de cicloadición y en presencia de un catalizador para producir para-xileno. Condiciones representativas de la reacción de cicloadición incluyen una temperatura de aproximadamente 100 °C (212 °F) a aproximadamente 300 °C (572 °F), una presión parcial de etileno de aproximadamente 10 (150 psig) a aproximadamente 100 bar manométricos (1500 psig), y un tiempo de residencia en el reactor de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 48 horas. Los procesos pueden realizarse por lotes o

de manera continua, por ejemplo haciendo pasar las sustancias reaccionantes DMF y etileno continuamente sobre un lecho fijo de catalizador. Un catalizador representativo es carbono activado (v.g., en forma sólida en polvo), y particularmente carbono que se ha activado por lavado con un ácido tal como H_3PO_4 . Otros materiales sólidos, y particularmente aquéllos que tienen una alta superficie específica (v.g., tamices moleculares zeolíticos o no zeolíticos) y/o capacidad de adsorción para los componentes aromáticos y olefínicos de la alimentación, pueden utilizarse también como catalizadores. Cualquiera de estos catalizadores puede ser promovido opcionalmente con un promotor de metal alcalino o alcalinotérreo.

Ventajosamente, se ha encontrado que las condiciones de la reacción de cicloadición y el catalizador pueden proporcionar al menos aproximadamente un 50% de conversión del DMF, representando el para-xileno al menos aproximadamente 60 %, sobre una base molar, del DMF convertido (es decir, al menos aproximadamente 60% de selectividad a para-xileno, o al menos aproximadamente 0,6 moles de para-xileno producidos por cada mol de DMF convertido). Es decir, la selectividad a para-xileno es tal que este compuesto se produce en una cantidad que representa al menos aproximadamente 30 % del rendimiento teórico (es decir, basado en 100% de conversión de DMF y 100% de selectividad).

Por tanto, conforme a las realizaciones de la invención, la conversión de una hexosa tal como glucosa o fructosa en 5-hidroximetilfurfural (HMF) seguida por hidrogenación selectiva de HMF a DMF proporciona una base para la producción de para-xileno que utiliza al menos una alimentación de carbohidrato renovable anualmente. La oxidación del para-xileno con oxígeno, conforme a métodos convencionales, proporciona una vía análogamente "verde" a ácido tereftálico, que es un compuesto intermedio valioso en la fabricación de polímeros que hasta la fecha se han basado comercialmente en alimentaciones basadas en petróleo. Realizaciones adicionales de la invención están dirigidas por tanto a procesos basados en carbohidratos para la producción de para-xileno o ácido tereftálico que comprenden convertir una hexosa tal como glucosa o fructosa en HMF y luego en DMF, y hacer reaccionar el DMF como se ha descrito arriba para producir para-xileno, que puede oxidarse opcionalmente a ácido tereftálico.

Éstas y otras realizaciones y aspectos de la invención son evidentes a partir de la Descripción Detallada que sigue.

BREVE DESCRIPCIÓN DEL DIBUJO

La Figura muestra las cantidades de para-xileno y el subproducto 2,5-hexanodiona obtenidas después de 4 horas en un líquido de reacción, constituido inicialmente en su totalidad por 2,5-dimetilfurano, en función de la temperatura. En los experimentos por lotes en autoclave, el líquido se presurizó a 35 bar manométricos (500 psig) con etileno en presencia de un catalizador de carbono activado.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Como se ha expuesto anteriormente, la presente invención está asociada con procesos para la producción de para-xileno a partir de 2,5-dimetilfurano (DMF) que puede derivarse de carbohidratos. Aspectos de la invención están asociados particularmente con el descubrimiento de catalizadores y condiciones de reacción adecuados para llevar a cabo eficazmente esta síntesis. Sin quedar ligados a la teoría, se cree que la reacción procede por la cicloadición Diels-Alder de etileno al anillo furano de DMF, seguida por apertura de anillo del derivado oxabicyclohepteno con eliminación de agua (deshidratación) para generar para-xileno. Se ha determinado ahora que catalizadores y condiciones de reacción adecuados(as) pueden mejorar notablemente la productividad o rendimiento de para-xileno, comparada especialmente con reacciones térmicas o no catalíticas. Debe entenderse que los términos "catalizador" y "catalítico" abarcan agentes que reducen la energía de activación necesaria para una reacción deseada, así como promotores que mejoran la eficacia de tales agentes.

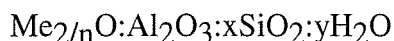
Catalizadores adecuados incluyen carbono y particularmente carbono activado que tiene una superficie específica alta, por ejemplo de al menos aproximadamente 700 metros cuadrados por gramo (m^2/gramo), como se mide conforme al método BET (ASTM 6556-09). Generalmente, la superficie específica está dentro del intervalo que va desde aproximadamente 700 a aproximadamente 3000 m^2/g y en muchos casos desde aproximadamente 700 a aproximadamente 1500 m^2/g . Catalizadores de interés particular incluyen carbono que se activa por lavado con un ácido, por ejemplo, ácido fosfórico, para proporcionar la alta superficie específica en estos intervalos representativos y posiblemente cierto número de otras propiedades deseables. Tales propiedades incluyen un contenido total de oxígeno de al menos aproximadamente 1% en peso (v.g., en el intervalo de aproximadamente 1% a aproximadamente 20%, y en muchos casos desde aproximadamente 1% a aproximadamente 10 %, en peso).

El procesamiento o activación térmico(a) puede utilizarse también para obtener partículas porosas de carbono que tienen una gran superficie específica interna. Con indiferencia de si la activación se realiza química o térmicamente, las partículas de carbono activado pueden ser granulares, esféricas, peletizadas, o pulverizadas, tal como se suministran por numerosos fabricantes comerciales, que incluyen Norit Americas, Inc. (Marshall, TX USA), Japan EnviroChemicals (Tokio, Japón), Jacobi Carbons AB (Kalmar, Suecia), y Calgon Carbon Corporation (Pittsburg, PA). Un tamaño medio de partícula representativo de un carbono activado en polvo que se utiliza en los métodos descritos en esta memoria es menor que aproximadamente 300 μm (malla 50) y en muchos casos está comprendido

en el intervalo de aproximadamente 50 micrómetros (malla 300) a aproximadamente 300 micrómetros (malla 50). En algunos casos puede utilizarse cribado hasta alcanzar un tamaño medio de partícula deseado.

En general, el carbono activado se deriva de una fuente orgánica, tal como madera, cáscaras de coco molidas, etc. Formas diversas de carbono activado incluyen un carbono activado oxidado en la superficie, grafito, óxido de grafito, o un nanomaterial de carbono. Nanomateriales de carbono incluyen, pero sin carácter invitante, nanotubos de carbono, nanocuernos de carbono, nanofibras de carbono, fullerenos, etc. Materiales de carbono activado incluyen también aquéllos que tienen una o más modificaciones en la superficie, por ejemplo, realizadas por enlace covalente de materiales ácidos o básicos para controlar la acidez y/o por incorporación de uno o más metales que es/son catalíticamente activos para la conversión de compuestos orgánicos adsorbidos. Tales modificaciones de la superficie pueden suplementar (promover) por tanto la actividad catalítica del carbono activado para la conversión deseada de DMF y etileno en para-xileno.

Además de carbono activado, pueden utilizarse como catalizadores sólidos cierto número de otros materiales que tienen una superficie específica BET relativamente alta (v.g., al menos aproximadamente 200 m²/g y en muchos casos en el intervalo que va desde aproximadamente 200 m²/g a aproximadamente 500 m²/g), teniendo además capacidad suficiente para la adsorción de sustancias reaccionantes orgánicas. Estos materiales incluyen óxidos inorgánicos tales como sílice (v.g., en la forma de un gel de sílice), alúmina, circonia, etc., así como tamices moleculares zeolíticos y tamices moleculares no zeolíticos. Tamices moleculares zeolíticos adecuados para uso como catalizadores son aluminosilicatos cristalinos que, en la forma calcinada, pueden representarse por la fórmula general:



donde Me es un catión, n es la valencia del catión, x tiene un valor de aproximadamente 5 a 100, e y tiene un valor de aproximadamente 2 a 10. Las zeolitas han sido descritas en detalle por D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Nueva York (1974), y en otros lugares.

Los tamices moleculares no zeolíticos incluyen tamices moleculares que tienen la composición química, en base anhidra, expresada por la fórmula empírica: (EL_xAl_yP_z)O₂ donde EL es un elemento seleccionado del grupo constituido por silicio, magnesio, zinc, hierro, cobalto, níquel, manganeso, cromo y mezclas de los mismos; x es la fracción molar de EL y es al menos 0,005, y es la fracción molar de Al y es al menos 0,01, z es la fracción molar de P y es al menos 0,01, y x + y + z = 1. Cuando EL es una mezcla de metales, x representa la cantidad total de la mezcla de elementos presente. Elementos preferidos (EL) son silicio, magnesio y cobalto, siendo especialmente preferido silicio. Estos tamices moleculares no zeolíticos se conocen también como "ELAPOs". La preparación de varios ELAPOs es conocida en la técnica y se describe, por ejemplo, en US 7,317,133, US 5,191,141, US 4,554,143, US 4,440,871, US 4,853,197, US 4,793,984, US 4,752,651, y US 4,310,440.

Como se ha indicado arriba, cualquiera de los catalizadores sólidos anteriores puede incorporar un promotor metálico que tiene actividad catalítica para la conversión deseada de DMF en para-xileno. Metales representativos incluyen metales alcalinos y alcalino-térreos, así como metales de las tierras raras y de transición. Combinaciones de dos o más metales pueden utilizarse en conjunción con cualquiera de los catalizadores sólidos arriba descritos (v.g., como materiales soporte).

La reacción de DMF con etileno procede en presencia de un catalizador como se ha expuesto anteriormente en condiciones de reacción de cicloadición adecuadas. Ventajosamente, el uso de disolventes (v.g., dimetilsulfóxido) que no participan en el mecanismo de reacción deseado puede minimizarse o incluso eliminarse. Conforme a algunas realizaciones, por tanto, las condiciones de la reacción de cicloadición incluyen una mezcla de reacción que está exenta de disolvente o sustancialmente exenta de disolvente (es decir, contiene menos de aproximadamente 10 %, menos de aproximadamente 5 %, o incluso menos de aproximadamente 1% de un disolvente). Temperaturas ilustrativas en el reactor o la zona de reacción en la cual está dispuesto el catalizador (v.g., en un reactor de lotes o como lecho fijo o móvil en un sistema de reacción continuo) están comprendidas en el intervalo que va desde aproximadamente 100 °C (212 °F) a aproximadamente 300 °C (572 °F), y en muchos casos desde aproximadamente 150 °C (302 °F) a aproximadamente 225 °C (437 °F). Condiciones favorables de la reacción de cicloadición incluyen también una presión parcial de etileno de al menos aproximadamente 10 bar manométricos (145 psig), generalmente en el intervalo de aproximadamente 10 bar manométricos (145 psig) a aproximadamente 100 bar manométricos (1450 psig), y en muchos casos en el intervalo que va desde aproximadamente 20 bar manométricos (290 psig) a aproximadamente 50 bar manométricos (725 psig). La presión total es típicamente de aproximadamente 2% a aproximadamente 50% mayor que la presión parcial de etileno, debido a las contribuciones a la presión total en el reactor o la zona de reacción, de (i) la presión de vapor de DMF a la temperatura de reacción, y/o (ii) posibles diluyentes y/o impurezas (v.g., etano).

Tanto si la reacción se lleva a cabo por lotes como de manera continua, las condiciones de la reacción de cicloadición incluyen generalmente también un tiempo de residencia en el reactor comprendido en el intervalo de aproximadamente 1 hora a aproximadamente 48 horas, y normalmente desde aproximadamente 3 horas a aproximadamente 30 horas. El tiempo de residencia en el reactor, sin embargo, puede reducirse significativamente

en el caso de un proceso continuo en el cual el DMF y/o el etileno sin convertir se reciclan para proporcionar una conversión global relativamente alta, incluso si la conversión por paso es significativamente menor. El DMF reaccionante puede alimentarse continuamente a una zona de reacción de cicloadición, por ejemplo, a una velocidad espacial horaria del líquido (LHSV) de aproximadamente $0,05 \text{ h}^{-1}$ a aproximadamente 5 h^{-1} . Como se entiende en la técnica, la Velocidad Espacial Horaria del Líquido (LHSV, expresada en unidades de h^{-1}) es la tasa de flujo volumétrica del líquido sobre el lecho catalítico dividida por el volumen de lecho, y representa el número equivalente de volúmenes de lecho catalítico de líquido procesados por hora. Por tanto, la LHSV está relacionada estrechamente con la inversa del tiempo de residencia en el reactor.

En un proceso continuo ilustrativo, las sustancias reaccionantes DMF y etileno se alimentan continuamente a uno o más reactores que contienen un lecho fijo del catalizador (v.g., en un reactor de lecho oscilante que tiene múltiples reactores de lecho fijo), y un producto que comprende el para-xileno convertido se retira continuamente junto con sustancias reaccionantes no convertidas y subproductos de la reacción tales como 2,5-hexanodiona. Los materiales no convertidos se separan preferiblemente, por ejemplo, basándose en diferencias en su volatilidad relativa, utilizando una o más operaciones de separación (v.g., separación flash o destilación) empleando una sola etapa o múltiples etapas de contacto en equilibrio vapor-líquido. En algunos casos, puede ser deseable convertir la 2,5-hexanodiona, que es un subproducto de hidratación de DMF, de nuevo en DMF para mejorar los rendimientos de producto. La conversión de 2,5-hexanodiona en DMF ha sido descrita, por ejemplo, por Bautista *et al.*, CATALYSIS LETTERS, 1999, 60 (3): 145-9.

Conforme a una realización específica, el etileno no convertido, junto con subproductos de punto de ebullición bajo e impurezas, se separa del efluente de la zona de reacción de cicloadición utilizando una separación flash de una sola etapa. El producto líquido de colas de esta separación flash se hace pasar luego a al menos una columna de destilación multi-etápica para recuperar por separado para-xileno purificado y DMF no convertido. El DMF no convertido y/o el etileno no convertido pueden reciclarse a la zona de reacción de cicloadición, opcionalmente después de purgar una porción de cualquiera de estas corrientes o de ambas a fin de limitar la acumulación de subproductos que tienen puntos de ebullición similares. Conforme a una operación continua particular, la tasa de flujo de la sustancia reaccionante etileno al reactor o la zona de reacción de cicloadición se controla para mantener una presión total deseada. Una operación de este tipo basada en demanda de presión asegura que se alimenta el etileno a una tasa que coincide esencialmente con su consumo más las pérdidas debidas a disolución y posiblemente una purga de gas (venteo). En una realización particular sin purga del exceso de etileno (es decir, sin una cantidad de etileno en exceso respecto al utilizado en la conversión de DMF), el etileno recuperado de la separación aguas abajo del efluente de reactor de cicloadición (v.g., en un separador flash) es esencialmente la cantidad disuelta en el DMF líquido y para-xileno a la presión y temperatura de la zona de reacción de cicloadición. La economía de proceso en este caso, o incluso en casos en los que se utiliza una purga de etileno, puede favorecer el uso de etileno en un solo paso en lugar del reciclo de etileno.

Si se utiliza un proceso por lotes o continuo para la conversión catalítica de DMF en para-xileno, las condiciones de la reacción de cicloadición proporcionan generalmente una conversión de DMF (que puede ser conversión por paso en la zona de reacción de cicloadición, en el caso de operación con el reciclo de DMF no convertido) de al menos aproximadamente 50%, por ejemplo desde aproximadamente 50% a aproximadamente 90% y en muchos casos desde aproximadamente 50% a aproximadamente 75 %. El reciclo de DMF no convertido, por ejemplo hasta extinción o cerca de la extinción, puede proporcionar una conversión global que es completa o prácticamente completa. Del DMF convertido, la selectividad a para-xileno es por regla general al menos aproximadamente 60 %, lo que significa que al menos aproximadamente 0,6 moles de para-xileno se producen por cada mol de DMF convertido. Las selectividades típicas a para-xileno son de aproximadamente 60 % a aproximadamente 85 %. Teniendo en cuenta estos valores representativos de conversión y selectividad, el rendimiento global de para-xileno es por lo general al menos aproximadamente 30%, típicamente desde aproximadamente 30% a aproximadamente 80%, y en muchos casos desde aproximadamente 30% a aproximadamente 65 %, del rendimiento teórico basado en conversión completa de DMF con una cantidad estequiométrica (1:1 molar) de etileno a para-xileno y sin formación alguna de subproductos.

Aspectos de la presente edición están dirigidos por tanto a métodos para producción de para-xileno, que incluyen la cicloadición catalítica de etileno a DMF y por tanto permiten ventajosamente el uso de un carbohidrato y particularmente una hexosa (v.g., glucosa o fructosa) como material de partida. En particular, el DMF puede obtenerse por la conversión de la hexosa en HMF, seguida por la hidrogenación de HMF a DMF. Al menos 6 de los átomos de carbono del para-xileno (a saber, los que proceden de la hexosa) pueden derivarse por tanto de una materia prima renovable. Además, el uso de etanol derivado de biomasa como fuente de alimentación de etileno puede hacer que la molécula de para-xileno entera proceda de fuentes "verdes". Procesos particulares para producción de para-xileno, como se describe en esta memoria, incluyen por tanto convertir una hexosa tal como glucosa o fructosa en HMF, hidrogenar el HMF a DMF, y hacer reaccionar el DMF con etileno en condiciones de reacción de cicloadición y en presencia de un catalizador para producir el para-xileno. Pórticos adicionales conforme a la invención incluyen estas características así como el elemento adicional de oxidación del para-xileno con oxígeno para producir ácido tereftálico, un precursor de materiales valiosos que, hasta la fecha, se producen comercialmente sólo a partir de fuentes basadas en petróleo. Quienes tienen experiencia en la técnica, con el conocimiento adquirido

por la presente descripción, reconocerán que pueden hacerse diversos cambios en estos métodos sin desviarse del alcance de la presente descripción. La materia objeto descrita en esta memoria es por consiguiente representativa de la presente invención y sus ventajas asociadas, y no debe interpretarse como limitante del alcance de la invención tal como se expone en las reivindicaciones adjuntas.

- 5 Los ejemplos que siguen se exponen como representativos de la presente invención. Estos ejemplos no deben considerarse como limitantes del alcance de la invención, dado que estas y otras realizaciones equivalentes serán evidentes a la vista de la presente descripción y las reivindicaciones adjuntas.

EJEMPLO COMPARATIVO 1

Conversión no Catalítica de DMF en Para-xileno

- 10 Una muestra de 11 g de 2,5-dimetilfurano (DMF) se cargó en un autoclave que tenía un volumen de 75 cm³ que estaba provisto con entrada de gas, termopar, transductor de presión, y varilla de agitación magnética. Se cerró herméticamente el autoclave, se presurizó a la temperatura ambiente con etileno, y se calentó a una temperatura de reacción de 150 °C (302 °F). Después de un periodo de reacción de 24 horas con una presión inicial en el autoclave de 500 psig (35 bar manométricos), se analizó el líquido de reacción.
- 15 En ausencia de un catalizador añadido, el líquido de reacción era principalmente DMF no convertido y contenía sólo aproximadamente 3-4% en peso de para-xileno.

EJEMPLO 1

Estudios de Cribado del Catalizador

- 20 El procedimiento experimental descrito en el Ejemplo Comparativo 1 se repitió en varios tests de autoclave adicionales, pero en cada caso con la adición de un catalizador sólido en forma particulada (granular o pulverizado) en cantidades de adición de aproximadamente 2% en peso, con relación a DMF. Asimismo, algunos de estos tests de cribado se realizaron a 175 °C (347 °F) además de 150 °C (302 °F). Los catalizadores testados fueron ZnCl₂, zeolita Y intercambiada con tierras raras (RE-Y), carbono activado, gel de sílice, y γ -alúmina. Por la introducción de un catalizador sólido en el autoclave, la cantidad de para-xileno en el líquido de reacción al final del periodo de
- 25 reacción de 24 horas se incrementaba sustancialmente, con relación al Ejemplo Comparativo 1, para todos los catalizadores ensayados. Para tests que utilizaron 2% en peso de carbono activado, la cantidad de para-xileno excedía de 40% en peso.

EJEMPLO 2

Actividad Catalítica de las Muestras de Carbono Activado

- 30 Cierta número de muestras de carbono activado comerciales de Norit Americas, Inc. (Marshall, TX, EE.UU.), Japan EnviroChemicals (Tokio, Japón), Jacobi Carbons AB (Kalmar, Suecia), y Calgon Carbon Corporation (Pittsburg, PA) se ensayaron utilizando los procedimientos experimentales conforme al Ejemplo 1. Los carbonos granulares se clasificaron por tamaños hasta tamaño inferior a la malla 100 (0,15 mm). Las muestras tenían superficies específicas BET comprendidas entre 700 y 1300 m²/g y volúmenes totales de poros (medidos por adsorción de nitrógeno) que
- 35 oscilaban desde 0,45 a 1,2 cm³/g. El uso de lavado con ácido para activación del carbono dio como resultado un contenido total de oxígeno que oscilaba desde 1% hasta valores tan altos como 18% en peso para las muestras de carbono activado que se ensayaron.

- 40 Para las muestras de carbono activado que se comportaban mejor, el producto líquido después del periodo de reacción contenía 40-55% en peso de para-xileno, y el para-xileno ascendía al 65-78% del peso total de todos los materiales convertidos, lo que indicaba una buena selectividad para este producto. Uno de los subproductos identificados en el análisis de producto líquido era 2,5-hexanodiona (HDO).

EJEMPLO 3

Efecto de la Temperatura de Reacción

- 45 Una de las muestras de carbono activado utilizadas como catalizador en el Ejemplo 2 se ensayó en varios experimentos en autoclave como se describe en el Ejemplo 1, pero con temperaturas variables del reactor y un tiempo de reacción total de sólo 4 horas. La composición del producto líquido en función de la temperatura se muestra en FIG. 1. Los resultados demostraban que la conversión de DMF y el rendimiento de para-xileno aumentaban ambos sustancialmente con la temperatura creciente del reactor, mientras que el rendimiento del subproducto HDO se mantenía comparativamente bajo a todas las temperaturas. La viabilidad comercial de un paso
- 50 de DMF a para-xileno en un proceso de conversión basado totalmente en carbohidratos se demostró con ello.

EJEMPLO 4

Relación Continua sobre un Lecho Fijo de Catalizador

5 En varios experimentos que demostraban la producción continua de para-xileno, DMF a 2,5, 5, o 10 cm³/hora y etileno a 30, 50, o 100 cm³/minuto se cargaron a un lecho fijo de catalizador de carbono activado. Dos muestras de tipos de carbono activado diferentes se evaluaron respecto a su actividad catalítica para conversión de DMF y selectividad a para-xileno. La presión de reacción era 500 psig (35 bar manométricos) o 600 psig (41 bar manométricos) en los diversos experimentos, diseñados para evaluar cierto número de condiciones de reacción específicas. Se estudiaron también temperaturas de reacción el intervalo de 200 °C (392 °F) a 335 °C (635 °F).

Los resultados demostraron que podía alcanzarse una conversión por paso de DMF en para-xileno de 30% o mayor en las condiciones ensayadas.

10 Sin quedar guiados a la teoría, por los resultados de los ejemplos anteriores se cree que la adsorción de las sustancias reaccionantes DMF y etileno por carbono activado u otros materiales porosos descritos en esta memoria proporciona un efecto catalítico importante. La promoción de la conversión deseada en para-xileno puede, por ejemplo, ser resultado de interacciones de las sustancias reaccionantes DMF y etileno en las superficies de estos materiales o el interior de sus poros. Estas interacciones beneficiosas pueden incluir la imposición de una geometría de reacción preferida, la optimización de interacciones electrónicas, y/u otros efectos que reducen ventajosamente la energía de activación y catalizan por tanto el mecanismo de reacción deseado.

15

REIVINDICACIONES

1. Un proceso de producción de para-xileno que comprende hacer reaccionar 2,5-dimetilfurano (DMF) con etileno en condiciones de reacción de cicloadición y en presencia de un catalizador para producir para-xileno.
- 5 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde las condiciones de la reacción de cicloadición incluyen una temperatura de aproximadamente 100 °C (212 °F) a aproximadamente 300 °C (572 °F).
3. El proceso de la reivindicación 1 ó 2, en donde el catalizador comprende carbono activado, sílice, alúmina, un tamiz molecular zeolítico, o un tamiz molecular no zeolítico.
4. El proceso de la reivindicación 3, en donde el catalizador comprende carbono activado.
5. El proceso de la reivindicación 4, en donde el carbono activado se lava con ácido.
- 10 6. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde al menos 6 de los átomos de carbono del para-xileno se derivan de una o más materias primas renovables anualmente.
7. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el DMF se obtiene por conversión de glucosa o fructosa.
- 15 8. El proceso de la reivindicación 7, en donde el DMF se obtiene por conversión de glucosa o fructosa en 5-hidroximetilfurfural (HMF) seguida por hidrogenación del HMF a DMF.
9. El proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el DMF se obtiene por conversión de una hexosa en 5-hidroximetilfurfural (HMF) seguida por hidrogenación del HMF a 2,5-dimetilfurano (DMF).
10. Un proceso basado en carbohidratos para producción de ácido tereftálico, que comprende el proceso de la reivindicación 8 y oxidación del para-xileno con oxígeno para producir ácido tereftálico.

20

Productos de Reacción frente a Temperatura

(35 bar manométricos, 2% en peso de carbono activado, 4 horas)

