

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 989**

51 Int. Cl.:

C07D 307/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2011 E 11741561 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.09.2015 EP 2601182**

54 Título: **Procedimiento para la síntesis del ácido 2,5-furanodicarboxílico**

30 Prioridad:

06.08.2010 IT MI20101526

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

12.01.2016

73 Titular/es:

**NOVAMONT S.P.A. (100.0%)
Via G. Fauser 8
28100 Novara, IT**

72 Inventor/es:

**BORSOTTI, GIAMPIETRO y
DIGIOIA, FRANCESCA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 555 989 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis del ácido 2,5-furanodicarboxílico.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) mediante la oxidación de 5-hidroximetilfurfural (HMF).

10 El ácido 2,5-furanodicarboxílico es un derivado oxidado del 5-hidroximetilfurfural que resulta útil como monómero en la fabricación de plásticos, particularmente poliésteres. Además, dado que el HMF, a su vez, se obtiene a partir de azúcares, es un derivado de materias primas ampliamente disponibles en la naturaleza.

En la bibliografía se conocen procedimientos para la oxidación del HMF mediante los cuales puede obtenerse el ácido 2,5-furanodicarboxílico como producto principal.

15 La patente US nº 4.977.283 (Hoechst) describe un procedimiento para la oxidación de HMF en presencia de un catalizador de un metal perteneciente al grupo del platino, que se lleva a cabo en un medio acuoso a un pH comprendido entre 6,5 y 8. Dicha patente da a conocer el hecho de que, controlando el pH, es posible influir en las proporciones entre los diversos productos y subproductos de oxidación. De acuerdo con la información incluida en la patente, el control del pH se puede lograr mediante bases, tales como hidróxido de sodio o potasio, ácidos o
20 soluciones tampón, y como regla general se mantiene un pH menor de 8.

La solicitud de patente US 2008/0103318 (Battelle) describe un procedimiento para la oxidación de HMF, catalizada por platino fijado sobre soporte. En este caso, de nuevo se hace hincapié en la variación de la selectividad en función del pH, que debe mantenerse a un valor no mayor de 7, posiblemente mediante la utilización de bases débiles, tales como carbonatos y bicarbonatos. El ácido 2,5-furanodicarboxílico es uno de los productos de oxidación
25 descritos.

Sin embargo, los catalizadores metálicos que se utilizan en los procedimientos de oxidación de HMF descritos anteriormente están sujetos a envenenamiento y a la consiguiente pérdida de actividad catalítica. Esto conlleva que, aunque se utilizan catalizadores fijados sobre soporte que pueden recuperarse fácilmente, a menudo resulta necesario sustituir o regenerar el catalizador, lo que añade costes a la utilización, ya de por sí costosa, de metales
30 preciosos como el platino.

La solicitud de patente FR 2 669 634 da a conocer un ejemplo de reciclado de catalizador para superar este inconveniente. Dicho documento describe un procedimiento para la síntesis de FDCA que comprende la oxidación de HMF catalizada por platino en medio acuoso en una corriente de oxígeno, en el que el reciclaje es posible porque el catalizador se enriquece con cantidades específicas de plomo.

35 Sin embargo, el procedimiento descrito requiere la utilización de una cantidad considerable de catalizador, que se utiliza en una proporción comprendida entre 1:10 y 1:30 en peso con respecto a HMF, equivalente a una razón molar menor de 1:50.

Sin embargo, es necesaria una proporción similar entre catalizador y HMF para lograr un alto rendimiento de oxidación del HMF a ácido 2,5-furanodicarboxílico, tal como se aprecia a partir de los datos relativos a los procesos de los documentos mencionados anteriormente.

45 El procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico según la presente invención tiene la ventaja particular de que proporciona un rendimiento elevado de ácido 2,5-furanodicarboxílico utilizando una cantidad limitada de catalizador. Dicho catalizador también puede reciclarse varias veces manteniendo su actividad catalítica específica.

La presente invención se refiere, en particular, a un procedimiento para la síntesis selectiva de ácido 2,5-furanodicarboxílico mediante la oxidación de 5-hidroximetilfurfural en una corriente de oxígeno, catalizada por un catalizador soportado, que contiene un metal del grupo del platino, llevándose a cabo dicho procedimiento en una
55 solución acuosa a un pH que se mantiene por encima de 7 y por debajo de 12 mediante la adición de una base débil, seleccionada entre el grupo que comprende bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, soluciones tampón de fosfato dibásico y tribásico y sus mezclas. Este procedimiento permite la utilización de cantidades de catalizador comprendidas entre 1:60 y 1:500 en moles con respecto al HMF. También ofrece la posibilidad de reciclar el catalizador varias veces a la mezcla de reacción, manteniendo el rendimiento de la reacción por encima del 90%.

60 Los términos "reciclaje" y "reciclado" se refieren a utilizar más de una vez el mismo catalizador para repetir el mismo procedimiento.

65 De hecho, se ha descubierto, sorprendentemente, que mantener un pH débilmente básico en el medio de reacción

mediante la adición de una base débil protege el catalizador del envenenamiento. En las condiciones del procedimiento según la presente invención, el reciclado del catalizador hace posible obtener el ácido 2,5-furanodicarboxílico con rendimientos elevados. Esto se da a pesar de la utilización de menores cantidades de catalizador con respecto al reactivo HMF, lo que confirma que la selectividad del procedimiento es sustancial y que la actividad catalítica se mantiene eficazmente.

El material de partida en el procedimiento según la presente invención es el 5-hidroximetilfurfural (HMF). El HMF puede obtenerse mediante la deshidratación de azúcares, en particular hexosas, tales como la fructosa y la glucosa. Dichos azúcares pueden obtenerse mediante la hidrólisis y la posible isomerización de biomasa que contenga celulosa o polisacáridos. De este modo, según una forma de realización preferida de la presente invención, el HMF se obtiene a partir de biomasa que contiene celulosa o polisacáridos. Las biomásas que contienen celulosa o polisacáridos son un ejemplo de materias primas ampliamente disponibles en la naturaleza y que, como tales, son una fuente renovable de HMF.

La reacción de deshidratación se puede llevar a cabo por muchas técnicas, que generalmente utilizan catalizadores ácidos y pueden o no utilizar disolventes acuosos y no acuosos.

El HMF utilizado como material de partida para el procedimiento según la presente invención puede contener, posiblemente, subproductos de la transformación de azúcares, polisacáridos o biomásas celulósicas.

En el procedimiento según la presente invención, la oxidación del HMF tiene lugar en solución acuosa y no requiere la ayuda de disolventes orgánicos, dado que las condiciones de pH hacen que el producto de la reacción de oxidación, presente en su forma disociada, sea fácilmente soluble en agua, tal como lo es el HMF. Se utiliza ventajosamente una solución acuosa con una concentración de HMF de hasta el 30% en peso; son preferentes concentraciones de HMF comprendidas entre el 0,5% y el 20% en peso, y son aún más preferentes concentraciones de HMF comprendidas entre el 1% y el 10% en peso.

En el procedimiento según la presente invención, la sustancia oxidante responsable de la oxidación del HMF es el oxígeno o un compuesto que contiene oxígeno. Ventajosamente, la reacción se lleva a cabo haciendo pasar una corriente de O₂ por el reactor.

Ventajosamente, el catalizador que se utiliza está formado por platino o un metal perteneciente al grupo del platino; la utilización de platino o paladio es particularmente preferida. Ventajosamente, dicho catalizador se utiliza fijado sobre un soporte. Los materiales más adecuados para proporcionar un soporte para dicho catalizador son el carbono o la alúmina. El material de soporte puede encontrarse en forma de nanoestructura y contiene el catalizador en una cantidad preferentemente comprendida entre el 1% y el 10% en peso.

En una forma preferida del procedimiento según la presente invención, el catalizador comprende el 5% en peso de Pt fijado sobre carbono.

El catalizador utilizado en el procedimiento según la presente invención se utiliza en pequeñas cantidades en comparación con la cantidad de reactivo. Ventajosamente, la razón molar entre el HMF y el catalizador metálico está comprendida entre 60:1 y 500:1, preferentemente entre 80:1 y 350:1, y aún más preferentemente entre 100:1 y 250:1.

Ventajosamente, el catalizador utilizado en el procedimiento según la presente invención se recicla a la mezcla de reacción, por lo menos, una vez, y aún más ventajosamente, por lo menos, cuatro veces, manteniéndose el rendimiento de reacción por encima del 90%.

La reacción de oxidación de 5-hidroximetilfurfural se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 80°C y 120°C, preferentemente entre 90°C y 110°C, y más preferentemente entre 90°C y 105°C, y a una presión comprendida entre la presión atmosférica y 10 x 10⁵ Pa, ventajosamente entre 2 x 10⁵ y 8 x 10⁵ Pa, más ventajosamente entre 3 x 10⁵ y 6 x 10⁵ Pa.

Como es conocido, según la teoría de Brönsted-Lowry, las bases débiles son bases químicas que no están completamente protonadas en solución acuosa, lo que da lugar a una mayor concentración de iones de hidrógeno y un pH más bajo en comparación con las bases fuertes, tales como NaOH o KOH.

Las bases débiles cuya presencia es necesaria para la aplicación de la presente invención tienen una constante de disociación básica (K_b) pequeña, con un pK_b ≥ 1,5 a 25°C en una solución acuosa diluida (≤ 1 mol/dm³), preferentemente con un pK_b ≥ 1,8 y más preferentemente con un pK_b ≥ 2. En cualquier caso, dichas bases se utilizan en cantidades necesarias para mantener, en el transcurso de la reacción de oxidación de HMF, un pH mayor de 7 en el medio de reacción, pero menor de 12, a fin de evitar que se produzcan reacciones secundarias indeseadas, tales como reacciones de Cannizzaro.

Las bases débiles según la presente invención se seleccionan entre: bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio,

carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, soluciones tampón de fosfato dibásico y tribásico y sus mezclas.

5 El mantenimiento de un pH débilmente básico en el medio de reacción puede lograrse añadiendo la base débil antes de iniciar la reacción de oxidación del HMF o añadiendo una parte de la base débil antes de iniciar la reacción de oxidación del HMF y otra parte tras iniciarse dicha reacción.

10 Cuando la base débil se añade antes de iniciarse la reacción de oxidación del HMF, la solución acuosa que contiene HMF y dicha base débil tiene, ventajosamente, un pH mayor o igual que 8 y menor de 12, preferentemente mayor de 8,5 y menor de 11. La presencia de la base débil mantiene un medio de reacción ligeramente básico durante la reacción de oxidación, obteniéndose una solución acuosa con un pH mayor de 7 y menor de 11 al final de la reacción de oxidación. En estas condiciones, se ha descubierto, sorprendentemente, que el catalizador mantiene su actividad catalítica intrínseca prácticamente inalterada y su reutilización hace posible producir selectivamente FDCA con una conversión casi total del HMF. El reciclado se puede llevar a cabo muchas veces, obteniendo una solución final clara (entre incolora y ligeramente amarilla) y manteniendo un rendimiento de producción de FDCA mayor del 15 90%.

20 Cuando se añade una parte de la base débil a la mezcla de reacción antes de iniciarse la reacción de oxidación del HMF y otra parte se añade gradualmente, según el cambio de pH, tras iniciarse la reacción de oxidación del HMF, el pH se mantiene ventajosamente en un valor mayor de 7 y menor de 11, preferentemente mayor de 8 y menor o igual que 8,5.

25 En una forma de realización preferida de la invención, se utilizan bases débiles poco solubles. El término "bases débiles poco solubles" se refiere a bases débiles con una solubilidad en agua menor de 20 g/100 g de H₂O, medida a 20°C y a una presión de 1 x 10⁵ Pa. Dichas bases poco solubles se pueden añadir, ventajosamente, antes del inicio de la reacción, y pasan gradualmente a la solución durante la reacción, equilibrando de este modo los cambios de pH debidos a la producción de FDCA y manteniendo un medio de reacción ligeramente básico a lo largo de la reacción de oxidación.

30 Entre los ejemplos de bases débiles poco solubles preferidas se incluyen el bicarbonato de sodio, los carbonatos de calcio y magnesio, los hidróxidos de magnesio y sus mezclas. Es particularmente preferido el hidróxido de carbonato de magnesio.

35 En una forma de realización preferida de la presente invención, el procedimiento prevé una etapa preliminar que comprende la preparación de un producto intermedio de reacción mediante la oxidación de HMF con catalizadores de metales no preciosos, tales como el cobre.

40 Ventajosamente, dicho producto intermedio es el ácido 5-hidroximetilfuran-2-carboxílico o HMFA. El HMFA obtenido en esta etapa preliminar se purifica fácilmente, permitiendo que se lleve a cabo la oxidación según la presente invención utilizando un reactivo intermedio (HMFA), que es más puro que el HMF, lo que tiene un efecto positivo adicional en la vida y la actividad del catalizador.

45 En este caso, es necesario utilizar una cantidad adecuada de la base débil para neutralizar la acidez del producto intermedio de la reacción.

50 El ácido 2,5-furanodicarboxílico producido según la presente invención está presente en solución acuosa en su forma disociada al completarse la reacción de oxidación. Una vez que el catalizador se ha separado por medio de técnicas conocidas, el FDCA se puede obtener en forma de precipitado mediante la neutralización de la solución acuosa.

55 El procedimiento según la presente invención se puede llevar a cabo por lotes o de forma continua.

A continuación se describe el procedimiento según la presente invención haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos.

60 Ejemplo 1

- 65 - 0,5 g de catalizador que comprende el 5% en peso de platino fijado sobre carbono tipo Degussa F101RA/W, (comercializado por Sigma-Aldrich; con un contenido de agua del 50% en peso),
- 50 g de una disolución acuosa al 2% en peso de HMF (HMF:Pt = 123:1),
- 1,5 g de NaHCO₃

se introdujeron en un autoclave equipado con un agitador magnético y una entrada con un tubo de inmersión para burbujear oxígeno. El pH de la solución acuosa era de 8,1.

El reactor se calentó en un baño de aceite a 100°C y se mantuvo a una presión de 5×10^5 Pa, mientras se introducía O_2 a un caudal de 20 l/h.

5 Después de 4 horas, la conversión del HMF era prácticamente completa. La solución acuosa incolora que contenía ácido 2,5-furanodicarboxílico en forma disociada tenía un pH de aproximadamente 9.

El catalizador se separó por filtración y se lavó con agua; la solución acuosa se acidificó a fin de precipitar el FDCA. La producción de FDCA fue del 95% del rendimiento molar teórico.

10 El catalizador recuperado por filtración se volvió a utilizar para repetir la reacción de la misma manera. Tras la primera etapa de reciclado, la solución final todavía era incolora y el rendimiento de producción de FDCA volvió a ser del 95% del rendimiento teórico, y se mantuvo por encima del 90% en las cuatro siguientes etapas de reciclado.

15 Ejemplo comparativo

- 0,5 g de catalizador que comprende el 5% en peso de platino fijado sobre carbono (Degussa F101RAW),
- 50 g de una disolución acuosa al 2% en peso de HMF (HMF:Pt = 123:1),
- 0,7 g de $NaHCO_3$

20 se colocaron en el mismo autoclave utilizado en el ejemplo 1. El pH de la solución acuosa era de 8.

El reactor se calentó en un baño de aceite a 100°C y se mantuvo a una presión de 5×10^5 Pa, mientras se introducía O_2 a un caudal de 20 l/h.

25 Después de 5 horas, la solución acuosa tenía un pH de aproximadamente 3. El catalizador se separó por filtración y se lavó con agua. El rendimiento de producción de FDCA fue del 70% del rendimiento teórico, lo que indica una pérdida significativa de la actividad catalítica.

30 Ejemplo 2

- 0,50 g de catalizador que comprende el 5% en peso de platino fijado sobre carbono (Degussa F101RAW),
- 50 g de una disolución acuosa al 2% en peso de HMF (HMF:Pt = 123:1),
- 0,8 g de hidróxido de carbonato de magnesio (ligero, comercializado por Sigma-Aldrich)

35 se colocaron en el mismo autoclave utilizado en el ejemplo 1. El autoclave se calentó en un baño de aceite a 100°C y se mantuvo a una presión de 5×10^5 Pa, mientras se introducía O_2 a un caudal de 20 l/h. Después de 5 horas, la conversión del HMF era prácticamente completa. El pH de la solución de reacción cambió de 10,4 a 8,0.

40 El catalizador se separó por filtración y se lavó con agua; la solución acuosa incolora, que contenía ácido 2,5-furanodicarboxílico en forma disociada, se acidificó a fin de precipitar el FDCA. La producción de FDCA fue del 94% del rendimiento teórico.

45 El catalizador recuperado por filtración se volvió a utilizar para repetir la reacción de la misma manera. Tras cinco etapas de reciclado, la solución final era ligeramente amarillenta y el rendimiento de producción de FDCA volvió a ser del 92% del rendimiento teórico, y se mantuvo por encima del 90% en las dos siguientes etapas de reciclado.

Ejemplo 3

- 50 - 0,5 g de catalizador que comprende 5% en peso de platino fijado sobre carbono (Degussa F101RAW),
- 50 g de una disolución acuosa al 4% en peso de HMF (HMF:Pt = 246:1),
- 2,7 g de $NaHCO_3$

55 se colocaron en el mismo autoclave utilizado en el ejemplo 1. El pH de la solución acuosa era de 8,1.

La reacción se llevó a cabo como en el ejemplo 1. Después de 4 horas, la solución acuosa incolora que contenía ácido 2,5-furanodicarboxílico en forma disociada tenía un pH de 8,96. La producción de FDCA fue del 92% del rendimiento teórico.

60 El catalizador recuperado por filtración y lavado con agua se volvió a utilizar para repetir la reacción de la misma manera. Tras la primera etapa de reciclado, la solución final todavía era incolora y el rendimiento de producción de FDCA volvió a ser del 92% del rendimiento teórico, y se mantuvo por encima del 90% en las tres siguientes etapas de reciclado.

Ejemplo 4

- 5
- 0,5 g de catalizador que comprende el 5% en peso de platino fijado sobre carbono (Degussa F101RAW),
 - 50 g de agua;
 - 2,84 g de ácido hidroximetilfuranocarboxílico (HMFA),
 - 3,5 g de NaHCO_3

10 se introdujeron en un autoclave equipado con un agitador magnético y una entrada con un tubo de inmersión para burbujear oxígeno. El reactor se calentó a 100°C en un baño de aceite y se mantuvo a una presión de 5×10^5 Pa. Se introdujo O_2 a un caudal de aproximadamente 20 l/h. El pH de la solución era de 8.

Después de 4 horas, el pH de la solución acuosa era de 8,9 y el rendimiento de producción de FDCA era del 96% del rendimiento teórico.

15 Reciclar el catalizador y hacerlo reaccionar del mismo modo proporcionó un rendimiento de producción de FDCA del 94,5% del rendimiento teórico.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento para la síntesis del ácido 2,5-furanodicarboxílico mediante la oxidación de 5-hidroximetilfurfural por una corriente de oxígeno, catalizada por un catalizador soportado que contiene un metal del grupo del platino, que se lleva a cabo en una solución acuosa cuyo pH se mantiene superior a 7 e inferior a 12 mediante la adición de una base débil seleccionada de entre el grupo que consiste en bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, soluciones tampón de fosfato dibásico y tribásico y sus mezclas.
- 10 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la base débil se añade antes de iniciarse la reacción de oxidación del 5-hidroximetilfurfural, en el que el valor de pH de la solución acuosa que contiene 5-hidroximetilfurfural y dicha base débil es superior o igual a 8 e inferior a 12, y el valor de pH de la solución acuosa al final de la reacción de oxidación es superior a 7 e inferior a 11.
- 15 3. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que parte de la base débil se añade a la mezcla de reacción antes de iniciarse la reacción de oxidación del 5-hidroximetilfurfural y parte se añade gradualmente tras iniciarse dicha reacción, y en el que el pH de la solución acuosa se mantiene superior a 7 e inferior a 11.
- 20 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la base débil es una base débil poco soluble.
- 5 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en el que dicha base débil poco soluble se selecciona de entre bicarbonato de sodio, carbonatos de calcio y magnesio, hidróxidos de magnesio y sus mezclas.
- 25 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que se utilizan unas cantidades de metal catalizador entre 1:60 y 1:500 en moles con respecto al 5-hidroximetilfurfural.
- 30 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el catalizador es Pt o Pd soportado sobre carbono o alúmina.
- 35 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el catalizador se recicla en la mezcla de reacción.
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que el catalizador se recicla por lo menos cuatro veces.
- 40 10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que se lleva a cabo a una temperatura de entre 80 y 120°C y a una presión de entre la presión atmosférica y 10×10^5 Pa.
- 45 11. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende una etapa preliminar de oxidar el 5-hidroximetilfurfural catalizada por metales no preciosos, con el fin de obtener un producto intermedio de reacción fácilmente purificable.
12. Procedimiento según la reivindicación anterior, en el que dicho producto intermedio es el ácido 5-hidroximetilfuran-2-carboxílico.
13. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado por que dicho 5-hidroximetilfurfural se obtiene a partir de biomasa que contiene celulosa o polisacáridos.