

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 615 053**

51 Int. Cl.:

C07D 307/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2014 PCT/NL2014/050211**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO2014163500**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2014 E 14717508 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.11.2016 EP 2981528**

54 Título: **Proceso para la preparación de ácido 2,5-furano-dicarboxílico**

30 Prioridad:

05.04.2013 NL 2010572

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

05.06.2017

73 Titular/es:

**FURANIX TECHNOLOGIES B.V (100.0%)
Zekeringstraat 29
1014 BV Amsterdam, NL**

72 Inventor/es:

**MAZOYER, ETIENNE;
DE SOUSA DIAS, ANA SOFIA VAGUEIRO;
MCKAY, BENJAMIN;
BAARS, HENDRIKUS JACOB;
VREEKEN, VICTOR PETER CHARLES;
GRUTER, GERARDUS JOHANNES MARIA y
SIKKENGA, DAVID LEE**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 615 053 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

Proceso para la preparación de ácido 2,5-furano-dicarboxílico

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de ácido 2,5-furano-dicarboxílico, más en particular a un proceso para la preparación de ácido 2,5-furano-dicarboxílico por la oxidación de metoximetilfurfural. La oxidación se realiza en presencia de un catalizador de oxidación y por medio de un gas oxidante. La oxidación tiene lugar en un disolvente.
- 10 **[0002]** Recientemente ha habido un interés cada vez mayor en el ácido 2,5-furano-dicarboxílico ("FDCA") como monómero alternativo para la preparación de poliésteres, poliamidas, plastificantes y similares. El FDCA puede obtenerse a partir de hidroximetilfurfural, que puede producirse a partir de hidratos de carbono. De esta forma, el FDCA forma una alternativa renovable de base biológica a otros diácidos, tales como un ácido tereftálico, para la preparación de polímeros de condensación, tales como poli(tereftalato de etileno).
- 15 **[0003]** La oxidación de hidroximetilfurfural ("HMF") se conoce del documento WO 2010/132740. Este documento desvela la oxidación discontinua de HMF en presencia de un catalizador de oxidación que comprende cobalto, manganeso y bromuro. Los productos de tal oxidación incluyen FDCA. El documento enseña además que cuando un alcoximetilfurfural se usa como materia prima, el producto es predominantemente el mono-éster de FDCA. Esto se ejemplifica por la oxidación de butoximetilfurfural, que da ácido 5-(butoxicarbonil)furano-2-carboxílico como producto principal.
- 20 **[0004]** En el documento WO 2011/043660 se describe un proceso discontinuo en el que un 5-alcoximetilfurfural o un 2,5-(dialcoximetil)furano se oxida con un gas oxidante en presencia de un catalizador de oxidación. El catalizador comprende cobalto, manganeso y bromuro. En los ejemplos se usan metoximetilfurfural y etoximetilfurfural como materia prima. El producto de reacción en los ejemplos es una mezcla de FDCA y el mono-éster de FDCA, en el que FDCA es el producto predominante.
- 25 **[0005]** El documento WO 2012/161967 desvela un proceso de oxidación de un material de partida que puede ser HMF, un éter de HMF o un éster de HMF con un gas oxidante y un sistema de catalizador que comprende cobalto, manganeso y bromo a una temperatura de 100 a 220 °C. El proceso puede realizarse en un modo continuo, por ejemplo en una columna de burbujeo. Los experimentos en este documento confirman los resultados de la reacción en el documento WO 2011/043660, en el que la oxidación de etoximetilfurfural en un proceso semi-discontinuo da una mezcla de FDCA y el éster mono-etílico de FDCA, en el que el producto predominante es FDCA.
- 30 El éster mono-etílico de FDCA se considera un subproducto no deseado. Otro contaminante que se encontró es el ácido 5-formil-furano-2-carboxílico. El documento desvela además en una realización que el producto de la oxidación puede separarse en una corriente de suspensión de baja impureza que se somete a una oxidación secundaria. Se observa que debe tenerse cuidado sobre la cantidad de oxígeno alimentada a la oxidación secundaria ya que existe un riesgo de combustión de las moléculas orgánicas dando CO₂.
- 35 **[0006]** Los tres documentos del estado de la técnica, es decir, los documentos WO 2010/132740, WO 2011/043660 y WO 2012/161967, desvelan todos que las reacciones de oxidación tienen lugar en un disolvente. El disolvente más comúnmente usado es el ácido acético o ácido acético glacial.
- 40 **[0007]** Los experimentos han sido realizados en modo discontinuo o modo semicontinuo. Ninguno de los documentos del estado de la técnica se refiere a impurezas volátiles. Se cree que cualquier compuesto orgánico volátil ha sido oxidado a CO₂, como se indica en el documento WO 2012/161967. Por tanto, no parece que se produzcan problemas con respecto a los subproductos volátiles.
- 45 **[0008]** Los presentes inventores han encontrado ahora que cuando la oxidación de metoximetilfurfural se realiza en un proceso continuo y en presencia de un disolvente que contiene ácido acético y un catalizador de oxidación, hay una tendencia a formarse acetato de metilo. Este problema no ha sido reconocido en el estado de la técnica, pero puede llegar a ser un problema importante en los procesos continuos comerciales. Ahora se ha encontrado sorprendentemente que el rendimiento de FDCA a partir de metoximetilfurfural puede optimizarse y la
- 50 aparición de impurezas puede minimizarse si en un proceso continuo una corriente de vapor que contiene acetato de metilo se extrae del reactor en el que tiene lugar la reacción.
- 55 **[0009]** Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso continuo para la preparación de ácido 2,5-furanodicarboxílico y acetato de metilo, que comprende

- introducir una materia prima que contiene 5-metoximetilfurfural, un gas que contiene oxígeno, un catalizador de oxidación y un disolvente que contiene ácido acético en un reactor;
- permitir que el 5-metoximetilfurfural reaccione con oxígeno y ácido acético en presencia del catalizador de oxidación para dar ácido 2,5-furanodicarboxílico como producto principal y acetato de metilo;
- 5 - extraer el producto que contiene ácido 2,5-furanodicarboxílico del reactor y recuperar el producto de ácido 2,5-furanodicarboxílico; y
- extraer una corriente de vapor que contiene acetato de metilo del reactor.

[0010] Por la extracción de la corriente de vapor no solo se extrae el acetato de metilo de la mezcla de reacción, sino que el metanol se libera en la reacción de oxidación también se extrae al mismo tiempo. Esto tiene la ventaja de que el valioso subproducto de acetato de metilo no se desecha o quema por cualquier oxidación adicional, sino que está disponible para la posterior recuperación. Sorprendentemente se ha encontrado que la extracción de la corriente de vapor también conducirá a la combustión reducida de metanol y la formación reducida de bromuro de metilo. La corriente de vapor extraída que contiene acetato de metilo también puede comprender algo del agua que se forma en la reacción de esterificación del metanol con ácido acético.

[0011] En este contexto se hace referencia al documento US 8242292, que desvela la oxidación de HMF a FDCA. En la reacción se forma agua y se eliminan vapor de agua y ácido acético de la reacción. El agua es posteriormente atrapada por un agente de deshidratación para absorber agua y el ácido acético se recircula a la reacción. Es evidente que en este proceso no se forma acetato de metilo. Además, en la oxidación de HMF a FDCA no se forman productos orgánicos volátiles que puedan ser quemados a CO₂. También en este documento de patente los experimentos han sido realizados en un modo discontinuo. Por tanto, el experto no conseguiría ninguna sugerencia del documento US 8242292 de que podría surgir un problema en un proceso continuo usando metoximetilfurfural ("MMF") como material de partida.

[0012] El experto entenderá que el proceso continuo no requiere que necesariamente la extracción de la corriente de vapor y/o el producto que contiene FDCA también se haga continuamente. Aunque se prefiere realizar la extracción de tanto la corriente de vapor como el producto que contiene FDCA continuamente, también es posible extraer la corriente de vapor y el producto que contiene FDCA intermitentemente. El proceso según la presente invención simplemente requiere que los materiales de partida, es decir, la materia prima, el disolvente que contiene ácido acético y el gas que contiene oxígeno, se introduzcan continuamente en el reactor. Incluso el catalizador puede añadirse intermitentemente.

[0013] Es evidente que los materiales de partida pueden añadirse como corrientes separadas. Sin embargo, también es factible combinar uno o más de los materiales de partida en una corriente combinada. Esto es especialmente ventajoso para la materia prima y el disolvente que contiene ácido acético. La corriente así combinada puede comprender además el catalizador. El gas que contiene oxígeno normalmente se introduce como una corriente separada.

[0014] La materia prima contiene 5-metoximetilfurfural. La materia prima también puede contener otros componentes de furano. Un compuesto de furano adecuado que puede estar contenido en la materia prima es 5-hidroximetilfurfural. La cantidad de 5-hidroximetilfurfural puede ser de hasta el 20 % en peso, basado en la materia prima. Adecuadamente, la materia prima consiste en del 50 al 100 % en peso, en particular del 90 al 100 % en peso de 5-metoximetilfurfural.

[0015] La materia prima normalmente se disuelve en el disolvente que contiene ácido acético. De esta forma se facilita el transporte de tanto el disolvente como la materia prima. El disolvente que contiene ácido acético puede oscilar de ácido acético glacial a disoluciones acuosas de ácido acético. Preferentemente, el disolvente que contiene ácido acético es ácido acético glacial, ya que éste facilita la reacción de esterificación del metanol liberado a acetato de metilo sin formación de agua. Como el acetato de metilo es más difícil de oxidar a CO₂ que el metanol, la formación de acetato de metilo minimiza la oxidación de metanol a CO₂. De esta forma puede recuperarse el valioso acetato de metilo. En la práctica, el disolvente que contiene ácido acético comprende algo de agua, por ejemplo del 1 al 15 % en peso, preferentemente del 2 al 6 % en peso de agua, basado en el peso del disolvente. Como una parte del metanol se extrae en la corriente de vapor junto con el acetato de metilo, esta parte no está disponible para la esterificación a acetato de metilo con formación de agua simultánea. Además, como se ha extraído no puede oxidarse a CO₂ y agua. De esta forma, la cantidad de agua en la mezcla de reacción es tolerable de manera que no toda el agua que se forma o está presente en la mezcla de reacción necesita eliminarse. Al mismo tiempo, las cantidades relativas de agua y ácido acético serán relativamente bajas, de manera que la cantidad de disolvente en el reactor puede ser fácilmente mantenida más o menos constante. El metanol que está siendo extraído puede

recuperarse y usarse en el proceso, por ejemplo en la fabricación de 5-(metoximetil)furfural a partir de hidratos de carbono.

[0016] La cantidad relativa de 5-(hidroximetil)furfural que está siendo introducida en el reactor oscila adecuadamente del 2 al 50 % en peso, basado en el peso combinado de materia prima, catalizador y disolvente. Cantidades relativas más altas de 5-(metoximetil)furfural pueden conducir a productos en una concentración de sólidos tan alta que pueda producir problemas de transporte en etapas posteriores. A concentraciones por debajo del 2 % en peso, el proceso se ga a ser comercialmente poco atractivo.

[0017] Se ha encontrado que la oxidación tiene lugar fácilmente cuando se usa un gas oxidante, que comprende oxígeno libre. La concentración de oxígeno en el gas oxidante puede variar entre amplios intervalos. Es, por tanto, factible usar oxígeno sustancialmente puro. El posible inconveniente de uso de una corriente de oxígeno concentrada tal reside en el riesgo de formación de mezclas explosivas. Es, por tanto, ventajoso usar gas que comprende menos oxígeno. A concentraciones de oxígeno muy bajas en el gas oxidante, por ejemplo, al 1 al 3 % en vol., basado en el volumen del gas que contiene oxígeno, se logra un efecto negativo sobre la oxidación. El nivel de oxígeno puede ser inferior a la concentración de oxígeno en el aire. El gas oxidante comprende preferentemente del 6 al 22 % en vol. de oxígeno, basado en el volumen de gas que contiene oxígeno. Éste puede prepararse agotando el aire de oxígeno o por separación parcial del aire y usando aire o una corriente de aire empobrecida en oxígeno. De esta forma, el gas que contiene oxígeno comprende oxígeno suficiente para garantizar una oxidación suave, mientras que es relativamente fácil determinar que la concentración de oxígeno en la corriente de vapor se mantiene por debajo de un nivel, por ejemplo a un nivel de como máximo del 10 u 8 % en vol., basado en el volumen de la corriente de vapor, donde pueden formarse mezclas explosivas. Lo más preferido es usar aire. Se entiende que la concentración de oxígeno se toma en la introducción de gas que contiene oxígeno en el reactor. Es evidente que la concentración de oxígeno se reduce durante la reacción de oxidación. Esto produce preferentemente una concentración de salida de oxígeno en el intervalo del 1 al 10 % en vol., preferentemente 1 al 5 % en vol., basado en el volumen de la corriente de vapor que está siendo extraída del reactor.

[0018] El catalizador es preferentemente un catalizador similar a aquellos que se han usado en las reacciones según los documentos WO 2010/132740, WO 2011/043660 y WO 2012/161967. Esto significa que el catalizador de oxidación comprende preferentemente al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobalto y manganeso, más preferentemente comprende tanto cobalto como manganeso. El catalizador de oxidación que comprende tanto cobalto como manganeso contiene preferentemente cobalto y manganeso en una relación atómica que oscila de 1:1 a 100:1. Parece que es ventajoso que la cantidad atómica de cobalto supere a la de manganeso. Los metales se añaden adecuadamente como una sal que se disuelve en el disolvente que contiene ácido acético. Sales adecuadas son las sales de acetato, ya que de esta forma no están siendo introducidos otros aniones innecesarios en el reactor. Además, como el presente proceso es un proceso continuo, los componentes de cobalto y/o manganeso pueden llegar a estar disponibles en forma de las sales de acetato, por ejemplo mediante una recirculación de disolvente de ácido acético. En un caso tal, los componentes de catalizador también se añaden adecuadamente en forma de sus sales de acetato. Sin embargo, también son factibles las sales de haluro, especialmente las sales de bromuro. Alternativamente, el anión puede ser adecuadamente el ión furano-dicarboxilato. Además, de esta forma, no se introducen iones extraños en la mezcla de reacción.

[0019] Esto es particularmente el caso cuando el catalizador comprende una fuente de bromuro. Como se ha desvelado en los documentos del estado de la técnica WO 2010/132740, WO 2011/043660 y WO 2012/161967, los catalizadores de oxidación contienen preferentemente una fuente de bromuro. La fuente puede ser una sal, tal como la sal de bromuro de un metal alcalino o metal alcalinotérreo, en particular bromuro de sodio, pero también puede usarse ácido bromhídrico. El uso del último tiene preferencia, ya que durante la realización de la reacción puede haber pérdidas de bromuro, por ejemplo en forma de bromuro de metilo, como se indica en el documento WO 2012/161967. En tales casos puede haber una formación de iones sodio residuales. Esto se evita cuando se usa ácido bromhídrico. El bromuro también puede introducirse mediante la recirculación de ácido acético. La cantidad de la fuente de bromuro está seleccionada preferentemente de forma que la relación atómica de cobalto y manganeso supere a la de bromuro. Esto significaría que la relación atómica de (Co + Mn) > Br.

[0020] Aunque son obtenibles excelentes resultados de oxidación con el uso de un catalizador que comprende cobalto, manganeso y opcionalmente bromuro, el catalizador puede comprender uno o más metales catalíticamente activos adicionales. Tales metales incluyen metales seleccionados del grupo que consiste en circonio, cerio, níquel, molibdeno, hafnio, cinc, cromo, rutenio, hierro y mezclas de los mismos.

[0021] Las cantidades de catalizador pueden seleccionarse dentro de amplios intervalos. Normalmente, la

cantidad de cobalto se selecciona en el intervalo de 500 a 6000 ppm en peso, basado en el peso de la materia prima, disolvente y catalizador de oxidación. La cantidad de manganeso, si se usa, puede seleccionarse opcionalmente como una cantidad similar o más pequeña, normalmente en el intervalo de 20 a 6000 ppm en peso, basado en el peso de la materia prima, disolvente y catalizador de oxidación. Como se indica anteriormente, la cantidad de bromuro en moles es preferentemente como máximo igual a la cantidad de cobalto y manganeso juntos. Normalmente, la concentración de bromuro sería de 30 a 8000, preferentemente 50 a 4500 ppm, en peso de bromuro, basado en el peso de la materia prima, disolvente y catalizador.

[0022] El proceso de oxidación según la presente invención puede llevarse a cabo en un reactor. Puede usarse cualquier reactor continuo que permita la introducción de la materia prima, disolvente, gas que contiene oxígeno y catalizador, y la extracción separada de una corriente de vapor y la extracción de un producto que contiene FDCA. Tal incluye el uso de una columna de burbujeo como se sugirió en el documento WO 2012/161967. Preferentemente, el reactor es un reactor continuo de tanque agitado. Este reactor permite una introducción continua de los materiales de partida y al mismo tiempo permite una fácil extracción de la corriente de vapor. Por medio de un rebosadero o por una salida en una pared lateral o el fondo del reactor, el producto que contiene FDCA puede extraerse convenientemente. Por tanto, es muy ventajoso el uso del reactor continuo de tanque agitado.

[0023] El proceso según la presente invención puede realizarse en un reactor. Lo más preferentemente, la reacción se completaría en un reactor. Sin embargo, en la práctica, esto requeriría un tiempo de residencia muy largo. Por tanto, el experto en la materia tendría que aceptar una conversión incompleta si el tiempo de residencia se establece a una duración razonable. Normalmente, el tiempo de residencia en un reactor se establece a un valor tal que no todo el material de partida ha sido convertido. Esto puede ser especialmente el caso en el uso de un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) en el que se introduce continuamente material de partida. Como generalmente se desea convertir tanta materia prima como sea posible, es ventajoso realizar el proceso de la presente invención en una pluralidad de reactores en serie. El número de reactores puede seleccionarse basándose en el nivel de conversión en cada uno de los reactores. Generalmente, cuando se usa más de un reactor, el número de reactores oscila adecuadamente de dos a cinco. En un proceso tal usando más de un reactor, la materia prima que contiene 5-metoximetilfurfural se introduce preferentemente en el primer reactor y al menos parte del producto que contiene ácido 2,5-furanodicarboxílico que se extrae de cualquier reactor se usa como materia prima para el reactor posterior, siendo recuperado el producto que contiene ácido 2,5-furanodicarboxílico que se extrae del último reactor. Cuando se usa más de un reactor, los reactores son preferentemente también reactores continuos de tanque agitado.

[0024] Según el presente proceso, se extrae una corriente de vapor que contiene acetato de metilo. La corriente de vapor también puede comprender diferentes compuestos volátiles. Estos compuestos incluyen oxígeno, que queda después de la reacción de oxidación, cualquier gas diluyente, tal como nitrógeno, cuando se usa aire, aire enriquecido o aire empobrecido como gas oxidante, dióxido de carbono, que puede incluirse en el gas oxidante pero que también puede formarse durante la oxidación, metanol que puede formarse a partir de 5-metoximetilfurfural, opcionalmente bromuro de metilo, que puede formarse a partir del componente de catalizador, agua y ácido acético que puede ser arrastrado por la corriente de vapor. Como la corriente de vapor puede comprender varios componentes, se prefiere someter la corriente de vapor a uno o más tratamientos para obtener uno o más de los componentes. Preferentemente, la corriente de vapor que contiene acetato de metilo que se extrae del reactor se enfría de manera que parte de la misma se condense para formar un condensado, y al menos parte del condensado se recircula al reactor. La refrigeración de la corriente de vapor se realiza preferentemente de tal forma que el condensado formado comprenda principalmente ácido acético, agua y acetato de metilo. El condensado puede recircularse al reactor, proporcionándose así la refrigeración de la mezcla de reacción en el reactor. Se ha encontrado además sorprendentemente que es ventajoso recircular solo parte del condensado al reactor. La parte del condensado que no se recircula puede variar. Normalmente, puede recircularse del 10 al 90 % en peso de condensado. Se ha encontrado que si se recircula todo el condensado, el agua en el condensado puede conducir a una formación de concentración de agua en el reactor que conduce a una selectividad reducida y el aumento de la concentración de acetato de metilo en el reactor puede conducir a otra oxidación de acetato de metilo y potenciada formación de CO₂. La parte del condensado que no se recircula puede someterse convenientemente a purificación. Especialmente cuando el ácido acético comprende en esta parte el condensado, puede ser económicamente atractivo recuperar el ácido acético. Como el condensado también puede comprender algo de acetato de metilo, esta parte del condensado puede combinarse preferentemente con la parte de la corriente de vapor que no está condensada y someterse a separación, o purificación, o ambos. La parte no condensada de la corriente de vapor que contiene acetato de metilo, preferentemente opcionalmente junto con una parte del condensado, se somete al menos parcialmente a recuperación de acetato de metilo. Adecuadamente, toda la parte no condensada de la corriente de vapor se somete a recuperación de acetato de metilo. La recuperación del acetato de metilo puede llevarse a cabo en una variedad de formas y en varias etapas. Por lo tanto, es factible refrigerar

primero la corriente de vapor de forma que ciertos compuestos gaseosos, en particular, oxígeno, nitrógeno y dióxido de carbono, se separen primero, por ejemplo, por destilación ultrarrápida. En la misma etapa o una diferente, los compuestos más pesados, tales como acetato de metilo, ácido acético y agua, se separan, por ejemplo en una columna de fraccionamiento. Si se desea, los compuestos separados pueden descargarse o reutilizarse. La corriente gaseosa que se separó primero, es decir, que comprende oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono, puede someterse a un tratamiento de lavado, por ejemplos con agua, para eliminar cualquier compuesto no respetuoso con el medioambiente que pueda estar comprendido en esa corriente. Posteriormente, puede descargarse la corriente gaseosa.

10 **[0025]** El producto que contiene FDCA que se extrae del reactor, o en caso de que se use una pluralidad de reactores, del último reactor, está siendo usado para recuperar FDCA, adecuadamente por purificación. Una manera adecuada para tal recuperación se ha desvelado en el documento WO 2012/161967. Tal método de recuperación incluye preferentemente una o más etapas de cristalización. Posteriormente a la cristalización, los sólidos, que comprenden FDCA, pueden someterse a una o más etapas de filtración. Los sólidos filtrados se someten
15 adecuadamente a purificación que comprende una o más etapas de lavado. La etapa o etapas de lavado comprenden adecuadamente el tratamiento con uno o más líquidos de lavado, seleccionados de agua, ácido acético y mezclas de los mismos. Los líquidos de lavado pueden contener agua, ácido acético y FDCA. Por tanto, el líquido o líquidos de lavado se someten a separación de agua, y el resto se recircula al menos parcialmente a un reactor. De esta forma puede reutilizarse ácido acético en la reacción de oxidación, y el FDCA puede recuperarse como
20 producto en el siguiente ciclo.

[0026] Las condiciones de reacción en la reacción de oxidación de la presente invención son suaves. Se deja adecuadamente que el 5-metoximetilfurfural reaccione con oxígeno en presencia de ácido acético y el catalizador de oxidación a una temperatura de 125 a 180 °C y una presión de 3 a 15 bar. Estas condiciones de reacción son
25 especialmente suaves en comparación con aquellas aplicadas en los procesos del documento WO 2010/132740 en los que se aplican presiones parciales del oxígeno de 27 a 69 bar. Es evidente para el experto que la presión total reducida de 3 a 15 bar no solo será más económica, sino que también facilitará la separación del acetato de metilo de la mezcla de reacción en la fase vapor. Como la reacción transcurre suavemente bajo estas circunstancias, el tiempo de contacto promedio en el reactor, o en cada reactor, según sea el caso, oscila adecuadamente de 5
30 minutos a 2 horas.

[0027] La figura muestra un esquema de flujo simplificado de una realización del proceso según la invención en la que se emplean dos reactores.

35 **[0028]** La figura muestra que una alimentación que comprende 5-metoximetilfurfural se introduce en un reactor, aquí representado como un reactor continuo de tanque agitado (CSTR) 5, mediante una línea 1. En el CSTR 5 también se introduce catalizador mediante una línea 2 y un disolvente que contiene ácido acético se introduce mediante una línea 3. Es evidente que estos materiales de partida pueden introducirse en el CSTR 5 mediante líneas separadas, como se indica en el presente documento, pero que también pueden combinarse antes e
40 introducirse en el CSTR 5 como una corriente combinada. Un gas que contiene oxígeno, por ejemplo aire, se suministra mediante una línea 4. El gas se comprime a la presión deseada usando un compresor 6 y la corriente se fracciona posteriormente en una corriente parcial 4a que se introduce en la parte inferior de CSTR 5. Los reactantes se dejan reaccionar en el CSTR 5 para formar FDCA y acetato de metilo. Una corriente de vapor que contiene acetato de metilo se extrae del CSTR 5 mediante una línea 7 y se pasa a un dispositivo de refrigeración 8. El
45 dispositivo de refrigeración puede ser cualquier tipo de dispositivo de refrigeración. Aparatos adecuados incluyen intercambiadores de calor indirectos. En el dispositivo de refrigeración 8 la corriente de vapor condensa parcialmente y se permite que el condensado abandone el dispositivo de refrigeración 8 mediante una línea 9. El condensado se fracciona en una corriente parcial 10, que se recircula al CSTR 5 y una corriente restante 11 para manipulación adicional. Mediante una línea 20 se extrae una corriente gaseosa del dispositivo de refrigeración 8, corriente
50 gaseosa que comprende acetato de metilo, y el resto del gas que contiene oxígeno. En el caso de uso de aire, esta corriente gaseosa comprende nitrógeno y algo de oxígeno, opcionalmente además de algo de acetato de metilo y metanol. Se extrae un producto que contiene ácido 2,5-furano-dicarboxílico para el CSTR 5 mediante una línea 12. La línea 12 puede estar dispuesta en la parte inferior del CSTR 5, por ejemplo en el fondo, pero también puede estar dispuesta como un rebosadero de la fase en suspensión que está siendo formada en el CSTR 5. Como la corriente
55 en la línea 12 puede comprender algo de 5-metoximetilfurfural sin reaccionar, se pasa a un segundo reactor, en este caso otro CSTR 13, donde la corriente se pone en contacto con un gas que contiene oxígeno suministrado mediante una línea 4b, que se separa de la línea 4. Como la corriente en la línea 12 ya comprende disolvente que contiene ácido acético y catalizador, los reactantes requeridos están presentes en el CSTR 13 y la formación de FDCA puede casi completarse. También se extrae de la mezcla de reacción en el CSTR 13 una corriente de vapor, en este caso

mediante una línea 15. En un dispositivo de refrigeración 16, que puede ser similar al dispositivo de refrigeración 8, la corriente en la línea 15 se condensa parcialmente. El condensado se extrae mediante una línea 17, y se fracciona en una fracción 18 y una fracción 19. La fracción 18 se recircula al CSTR 13. A la fracción en la línea 19 se añade el contenido de la línea 11 y los contenidos combinados se pasan mediante la línea 19 a una columna de rectificación o separador 24.

[0029] Las partes no condensadas de las corrientes 7 y 15 se extraen de los dispositivos de refrigeración 8 y 16 respectivos mediante una línea 20 y una línea 21, respectivamente. Aunque el contenido de ambas líneas 20 y 21 puede tratarse por separado, el contenido de la línea 21 se añade adecuadamente al de la línea 20 y los compuestos combinados se pasan mediante esta línea 20 a la columna de rectificación 21. En la columna de rectificación o separador 24, gases tales como nitrógeno, oxígeno y compuestos volátiles, tales como metanol, se separan de los compuestos menos volátiles, tales como acetato de metilo, y opcionalmente, ácido acético y agua. Los gases se extraen mediante una línea 23 para deposición (no mostrada).

[0030] De la columna de rectificación o separador 24 se extrae un producto que contiene acetato de metilo mediante una línea 22. Si se desea, la corriente en la línea 22 puede someterse a más purificación y/o tratamiento (no mostrado).

[0031] En una forma que puede ser similar a la extracción de la corriente en la línea 12, un producto que comprende principalmente FDCA se extrae de CSTR 13 mediante una línea 28. El producto en la línea 28 comprende una suspensión de FDCA sólido en el disolvente que contiene ácido acético. Con el fin de obtener FDCA de una pureza deseada, puede desearse someter el producto en la línea 28 a una o más etapas de cristalización y opcionalmente recristalización. La etapa de cristalización se ha mostrado esquemáticamente en un recipiente de cristalización 29 del que se extrae un primer producto de FDCA en forma de una suspensión mediante una línea 31. El disolvente se extrae del recipiente 29 mediante una línea 30. La cristalización en el recipiente 29 se logra refrigerando y/o despresurizando el producto que contiene FDCA en la línea 28. La suspensión que contiene FDCA en la línea 31 se somete a una etapa de cristalización adicional en un segundo recipiente de cristalización 32, logrado enfriando y/o despresurizando adicionalmente la suspensión de la línea 31. El disolvente se extrae de este recipiente mediante una línea 33. Las corrientes en las líneas 30 y/o 33 pueden recuperarse por separado o combinadas y devolverse a la reacción. Esto puede llevarse a cabo después de purificación opcional o tratamiento (no mostrado). Un tratamiento posible es someter el disolvente a un tratamiento de rectificación. Esto puede llevarse a cabo por separado, pero también puede realizarse en la columna de rectificación o separador 24. En un caso tal, los productos de la columna de rectificación o separador 24 también incluyen disolvente que contiene ácido acético.

[0032] El FDCA que se recupera en el recipiente de cristalización 32 se extrae del recipiente mediante una línea 34. Esto puede hacerse convenientemente en forma de una suspensión. Para obtener FDCA puro, la suspensión de la línea 34 se pasa adecuadamente a una unidad de filtración 35. En la figura solo se ha mostrado una unidad de filtración. Es evidente que pueden usarse varias unidades de filtración, si se desea. El FDCA sólido se filtra del disolvente. Preferentemente, se usan uno o más líquidos de lavado, tales como agua, ácido acético, o una disolución acuosa de ácido acético, para purificar el FDCA incluso adicionalmente. El filtrado, junto con el líquido o líquidos de lavado opcionales, se recuperan de la unidad de filtración 35 mediante una línea 38 y se pasan a una columna de fraccionamiento 39. En la columna de fraccionamiento 39 se separan agua y metanol, si están presentes, y se descargan mediante una línea 40. El ácido acético en la corriente en la línea 38 se separa de al menos parte del agua y se extrae de la columna de fraccionamiento 39 mediante una línea 41. El contenido de la línea 41 se combina ventajosamente, al menos parcialmente, con el disolvente que contiene ácido acético en la línea 3, y así se recircula a los reactantes en el CSTR 5.

[0033] El FDCA purificado y lavado se recupera como FDCA puro de la unidad de filtración 35 mediante una línea 37.

[0034] Se entiende que la figura representa un esquema de flujo esquemático de una realización del proceso según la invención. Son posibles variedades de tales esquemas de flujo del proceso. Se entiende además que este esquema de flujo esquemático no muestra todo el equipo auxiliar, tal como compresores, dispositivos de calentamiento y refrigeración, bombas etc. El experto entenderá que éstos se requieren donde las condiciones requieran tal equipo.

[0035] La invención se ilustrará además por medio de los siguientes ejemplos

EJEMPLO 1

[0036] Se cargó un reactor de 100 l, equipado con un condensador, con ácido acético y una disolución de catalizador. La disolución de catalizador consistió en agua que contenía 190 g/kg de acetato de cobalto tetrahidratado, 181 g/kg de acetato de manganeso tetrahidratado y 113 g/kg de ácido bromhídrico. La cantidad de ácido acético fue 52,8 kg y la cantidad de catalizador fue 3,39 kg. El reactor se calentó a 145 °C a una presión de 18 bar y se alimentó con aire empobrecido (8 % en vol. de O₂). Posteriormente se alimentó una corriente de alimentación continua de una disolución, que comprendía 15,6 kg de metoximetilfurfural, 0,62 kg de la disolución de catalizador anterior y 63,4 kg de ácido acético, al reactor a una tasa de 35 kg/h. El reactor se mantuvo a una temperatura de 145 °C a una presión de 14 bar. Se extrajo continuamente una corriente de vapor del reactor y se pasó al condensador que operó a 20 °C. El condensado se recogió y se analizó. Se analizó el gas no condensado y se comprobó para la presencia de CO₂.

[0037] Después de dos horas se detuvo el suministro de corriente de alimentación al reactor y se analizó el contenido del reactor. Los resultados de la selectividad se muestran en la tabla más adelante. La cantidad total de CO₂ que se produjo por mol de HMF también se muestra en la tabla.

EJEMPLO COMPARATIVO

[0038] En un proceso en el que no se extraen productos de vapor, el reactor que también se usó en el Ejemplo 1 se cargó con ácido acético y una disolución de catalizador. La disolución de catalizador fue la misma que en el Ejemplo 1. La cantidad de ácido acético fue 52,8 kg y la cantidad de catalizador fue 3,50 kg. El reactor se calentó a la misma temperatura y presión que en el Ejemplo 1 (concretamente 145 °C y 18 bar). Posteriormente, una corriente de alimentación de una disolución, que comprendía 15,8 kg de metoximetilfurfural, 0,60 kg de disolución de catalizador y 8,9 kg de ácido acético, se alimentó al reactor a una tasa de 10 kg/h. Se alimentó aire empobrecido (8 % en vol. de oxígeno) al reactor a 50 kg/h. El reactor se mantuvo a una temperatura de 145 °C a una presión de 14 bar durante 2 horas. Se analizó el gas de escape para la presencia de CO₂. Cualquier vapor condensable que escapó de la mezcla de reacción se condensó y recirculó de nuevo al reactor. Para motivos de comparación, la cantidad de ácido acético fue más baja que la usada en el Ejemplo 1, ya que en el Ejemplo 1 se consume ácido acético por formación de acetato de metilo y también se evapora en la corriente de vapor. En este experimento y en el Ejemplo 1 la tasa de adición de metoximetilfurfural es la misma, concretamente aproximadamente 7 kg/h.

[0039] Después de 2 horas se analizó el contenido de la mezcla de reacción. Los resultados de selectividad se muestran en la tabla a continuación. La cantidad total de CO₂ que se produjo por mol de MMF también se muestra en la tabla.

Tabla

Ejemplo	Selectividad, % en moles de producto sólido			Cantidad CO ₂ , mmol/mol de MMF
	FDCA	FDCAME	FFCA	
Ejemplo 1	84,2	14,1	0,7	28
Ej. comp.	83,8	13,3	1,4	40

[0040] FDCA = ácido 2,5-furano-dicarboxílico; FDCAME = éster mono-metílico de FDCA; FFCA = ácido 5-formil-furano-2-carboxílico.

[0041] De la tabla es evidente que un proceso continuo, como se simula en el Ejemplo 1, produce menos CO₂ y así produce menos pérdidas de reactantes que un proceso en el que no se extraen vapores orgánicos. Además, el producto sólido parece contener menos subproductos. No solo se reduce el rendimiento del éster mono-metílico de FDCA, sino que también disminuye la producción de FFCA incompletamente oxidado, resultando un producto de FDCA más puro.

REIVINDICACIONES

1. Proceso continuo para la preparación de ácido 2,5-furano-dicarboxílico y acetato de metilo, que comprende
5
- introducir una materia prima que contiene 5-metoximetilfurfural, un gas que contiene oxígeno, un catalizador de oxidación y un disolvente que contiene ácido acético en un reactor;
 - permitir que el 5-metoximetilfurfural reaccione con oxígeno y ácido acético en presencia del catalizador de oxidación para dar ácido 2,5-furano-dicarboxílico como producto principal y acetato de metilo;
- 10 - extraer el producto que contiene ácido 2,5-furano-dicarboxílico del reactor y recuperar el ácido 2,5-furano-dicarboxílico producto; y
- extraer una corriente de vapor que contiene acetato de metilo del reactor.
2. Proceso según la reivindicación 1, en el que la materia prima comprende del 2 al 50 % en peso de 5-
15 metoximetilfurfural, basado en el peso de la materia prima, catalizador y disolvente.
3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en el que la materia prima, además de 5-metoximetilfurfural, comprende hasta el 20 % en peso de 5-hidroximetilfurfural, basado en el peso de la materia prima.
- 20 4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la materia prima consiste en del 50 al 100 % en peso, en particular del 90 al 100 % en peso, de 5-metoximetilfurfural.
5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el gas que contiene oxígeno que se introduce en el reactor comprende del 6 al 22 % en vol. de oxígeno, basado en el volumen del gas que
25 contiene oxígeno.
6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el catalizador de oxidación comprende al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobalto y manganeso.
- 30 7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el disolvente que contiene ácido acético comprende del 1 al 15 % en peso de agua, preferentemente del 2 al 6 % en peso de agua, basado en el disolvente.
8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que se lleva a cabo en una pluralidad de
35 reactores en serie, oscilando el número de reactores preferentemente de dos a cinco.
9. Proceso según la reivindicación 8, en el que la materia prima que contiene 5-metoximetilfurfural se introduce en el primer reactor y al menos parte del producto que contiene ácido 2,5-furano-dicarboxílico que se extrae de cualquier reactor se usa como materia prima para el reactor posterior, recuperándose el producto que
40 contiene ácido 2,5-furano-dicarboxílico que se extrae del último reactor.
10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el reactor o reactores son reactores continuos de tanque agitado.
- 45 11. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la corriente de vapor que contiene acetato de metilo que se extrae de un reactor se enfría de manera que parte de la misma condense, y parte del condensado se recircula al reactor.
12. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el ácido 2,5-
50 furanodicarboxílico que se extrae del reactor o último reactor de una pluralidad de reactores se somete a purificación.
13. Proceso según la reivindicación 12, en el que la purificación implica una o más etapas de cristalización y/o una o más etapas de lavado.
- 55 14. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el 5-metoximetilfurfural se deja reaccionar con oxígeno y ácido acético en presencia del catalizador de oxidación a una temperatura de 125 a 180 °C y una presión de 3 a 15 bar.

15. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el tiempo de contacto promedio en el reactor o cada reactor, según sea el caso, oscila de 5 minutos a 2 horas.

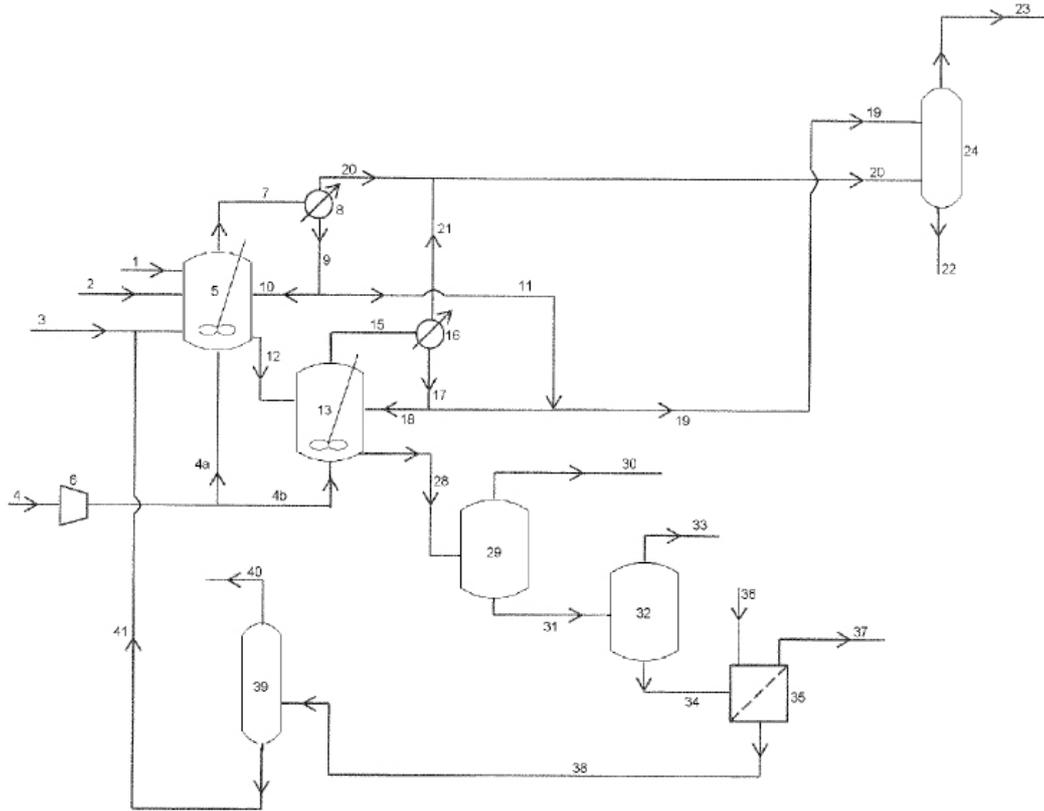


FIGURA 1