

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 432**

21 Número de solicitud: 201731499

51 Int. Cl.:

C07C 59/245 (2006.01)

C07D 307/48 (2006.01)

C07C 51/285 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

29.12.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.07.2019

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTIFICAS (100.0%)
C/ SERRANO 117
28006 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ GRANADOS, Manuel;
MARISCAL LÓPEZ, Rafael y
RODENAS OLAYA, Yolanda**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento de oxidación de furfural**

57 Resumen:

Procedimiento de oxidación de furfural.

La presente invención se refiere a un procedimiento de oxidación de furfural para la obtención de ácido tartárico y ácido furoico mediante el uso de un agente oxidante y medio básico en presencia de un catalizador básico, preferiblemente utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

ES 2 718 432 A1

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de oxidación de furfural

5 La presente invención se refiere a un proceso de oxidación de furfural a ácido tartárico y ácido furoico en fase líquida y medio básico, preferiblemente utilizando peróxido de hidrógeno como agente oxidante.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

El ácido tartárico ($C_4H_6O_6$) se encuentra de manera natural en la uva por lo que tradicionalmente se ha producido como subproducto de la industria del vino por países como España, Italia o Francia, mientras que China es el principal productor de ácido tartárico sintético.

15

El ácido tartárico natural puede aislarse de residuos de la industria del vino en forma de tartrato de calcio que precipita fácilmente. Para purificarlo, el ácido tartárico se precipita en forma de tartrato de calcio y se añade una disolución saturada de ácido tartárico puro para disolverlo en agua ácida a 70°C. A continuación, los sulfatos e iones se eliminan del medio utilizando un proceso de intercambio catiónico seguido de una etapa de evaporación para finalizar con la cristalización de la disolución a 4°C.

20

Por su parte, el ácido tartárico sintético puede producirse a partir de la oxidación de ácido maleico con peróxido de hidrógeno y utilizando óxido de wolframio como catalizador a 70°C durante 12h. A continuación, el líquido de reacción se enfría para cristalizar el ácido tartárico y separarlo por centrifugación.

25

Recientemente, se han desarrollado otros métodos de producción de ácido tartárico sintético partiendo de anhídrido maleico, como el que utiliza la enzima cis-epoxisuccinato hidrolasa en presencia de un catalizador metálico y peróxido de hidrógeno.

30

Entre las principales aplicaciones del ácido tartárico se encuentran la industria alimenticia y del vino como acidificante y conservante, la industria farmacéutica como excipiente para la preparación de pastillas efervescentes, la industria de la

35

construcción como retardante del fraguado del cemento, la industria cosmética y el sector químico.

Debido a la creciente necesidad de desarrollar rutas alternativas para producir productos de alto valor añadido a partir de la biomasa, en la presente invención se propone una nueva vía de obtención del ácido tartárico directamente desde furfural producido directamente de la deshidratación de las pentosas presentes en la biomasa lignocelulósica, principalmente de residuos forestales y de cultivos agrícolas.

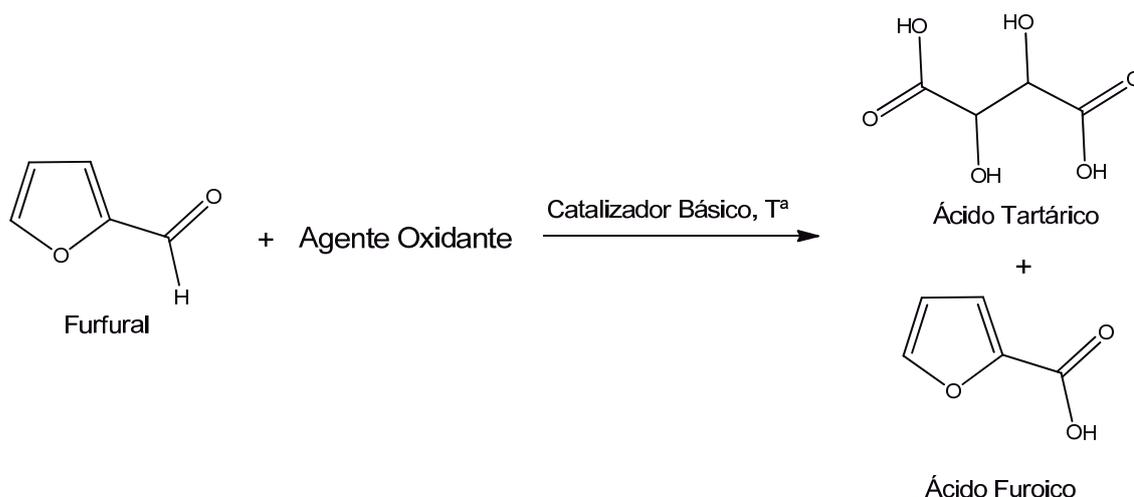
Esta oxidación de furfural en fase líquida para la producción de ácido maleico o ácido succínico ha generado un creciente interés en los últimos años. Esta reacción se caracteriza por el uso de peróxido de hidrógeno y catalizadores ácidos para llevar a cabo la oxidación de furfural. Dependiendo del tipo de catalizador, el mecanismo de reacción se modifica y se puede producir ácido maleico utilizando TS-1, o ácido succínico directamente utilizando catalizadores ácidos fuertes como la Amberyst 15.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de oxidación de furfural procedente de biomasa, en presencia de un agente oxidante, preferiblemente peróxido de hidrógeno, y catalizadores básicos para la obtención directa de ácido tartárico y ácido furoico.

Con el fin de determinar las condiciones óptimas de reacción, se estudiaron diferentes variables de operación como la relación molar entre el furfural y el catalizador básico, la temperatura, la relación molar agente oxidante y furfural, y el tiempo de reacción.

Los ensayos realizados en medio básico muestran que se produce ácido tartárico y ácido furoico como productos mayoritarios de reacción, indicando que el mecanismo de reacción podría ser diferente a los conocidos hasta el momento, de acuerdo con el siguiente esquema de reacción:



La suma de las cantidades obtenidas de ácido tartárico y ácido furoico depende de las condiciones de reacción, por lo que según las que se seleccionen, se puede cambiar la proporción de los dos productos en el medio y obtener mayoritariamente uno sólo, o ambos.

El ácido furoico tiene múltiples aplicaciones en la preparación de bactericidas, en la industria farmacéutica, entre otras. Esto implica que, aunque el producto principal del proceso sea el ácido tartárico, en la corriente residual se encuentra un producto con alto valor añadido que puede clasificarse como subproducto de la reacción.

Por lo tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de ácido tartárico y ácido furoico caracterizado por que comprende la oxidación de furfural con un agente oxidante en presencia de un catalizador básico, a un pH superior a 7.

En una realización preferida el agente oxidante se selecciona de entre peróxido de hidrógeno y oxígeno molecular; más preferiblemente el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

En otra realización preferida el catalizador básico puede ser homogéneo o heterogéneo, y se selecciona de entre un hidróxido de metal alcalino y un óxido metálico básico.

En una realización más preferida, el catalizador básico es un hidróxido de metal

alcalino que se selecciona de entre LiOH, NaOH, KOH, RbOH, y CsOH, o sus mezclas; más preferiblemente se selecciona de entre NaOH y KOH, o sus mezclas; y aún más preferiblemente el catalizador es NaOH.

5 En otra realización preferida la reacción de oxidación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 5 y 90 °C; más preferiblemente la temperatura de la reacción está comprendida entre 60 y 80°C; y aún más preferiblemente la reacción se lleva a cabo a 80°C.

10 En otra realización preferida la relación molar entre el agente oxidante y el furfural está comprendida entre 4 y 7; y más preferiblemente la relación molar entre el agente oxidante y el furfural es 7.

En otra realización preferida la relación molar entre el catalizador básico y el furfural está comprendida entre 0,25 y 10; más preferiblemente la relación molar entre el catalizador y el furfural es 2.

15

En otra realización preferida la concentración inicial de furfural está comprendida entre 2 y 9% en peso; más preferiblemente entre 2 y 5%; y aún más preferiblemente se parte de una concentración inicial de furfural del 5% en peso.

20

En otra realización preferida el tiempo de reacción está comprendido entre 0,5 y 8 horas; más preferiblemente el tiempo de reacción son 7 horas.

25 En una realización más preferida el procedimiento de la invención emplea hidróxido de sodio como único catalizador, la relación molar entre el hidróxido de sodio y el furfural está comprendida entre 1 y 3, y más preferiblemente el tiempo de reacción está comprendido entre 0,5h y 8 h.

30 En otra realización preferida, el procedimiento de la invención comprende una etapa adicional de separación y purificación del ácido tartárico del medio de reacción.

En una realización más preferida, esta etapa de separación y purificación consiste en la precipitación del ácido tartárico en forma de tartrato de calcio, por adición de cloruro de calcio al medio de reacción.

35

En otra realización preferida la reacción tiene lugar en fase líquida, preferentemente acuosa.

- 5 En otra realización preferida, el furfural procede directamente de biomasa lignocelulósica, procedente principalmente de residuos forestales y de cultivos agrícolas.

10 Por lo tanto, una ventaja de la esta realización reside en la revalorización de la biomasa lignocelulósica, ya que permite el uso de furfural directamente de la misma, principalmente de residuos forestales y de cultivos agrícolas.

15 En el contexto de la presente invención se entiende por "biomasa lignocelulósica" una composición que comprende celulosa, hemicelulosa, y lignina. La biomasa también puede comprender componentes adicionales, como almidón, oligosacáridos y/o monosacáridos, proteínas y/o lípidos.

20 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

25 **BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS**

FIG. 1. Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la concentración de H_2O_2 /Furfural y la relación NaOH/Furfural para una temperatura de 70 °C.

30

FIG. 2. Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la concentración de H_2O_2 /Furfural y la relación NaOH/Furfural para una temperatura de 80 °C.

35 **FIG. 3.** Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la

concentración de H_2O_2 /Furfural y la relación NaOH/Furfural para una temperatura de 90 °C.

FIG. 4. Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la temperatura y la relación NaOH/Furfural para una relación H_2O_2 /Furfural de 4.

FIG. 5. Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la temperatura y la relación NaOH/Furfural para una relación H_2O_2 /Furfural de 5,5.

FIG. 6. Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la temperatura y la relación NaOH/Furfural para una relación H_2O_2 /Furfural de 7.

FIG. 7. Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la temperatura y la relación H_2O_2 /Furfural para una relación NaOH/Furfural de 1.

FIG. 8. Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la temperatura y la relación H_2O_2 /Furfural para una relación NaOH/Furfural de 2.

FIG. 9. Superficie de respuesta del rendimiento de ácido tartárico (TarAc) frente a la temperatura y la relación H_2O_2 /Furfural para una relación NaOH/Furfural de 3.

EJEMPLOS

A continuación, se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

Ejemplo 1. Análisis del Efecto del Catalizador

La reacción se lleva a cabo en reactores de vidrio a presión tipo batch de 15 mL (Sigma Aldrich, Z181064). Tras la carga del mismo se introduce en un baño de aceite a la temperatura deseada y se somete a agitación magnética para favorecer una buena homogeneización de la mezcla.

Las condiciones de reacción utilizadas han sido: concentración inicial del furfural 5% en peso, temperatura de 80°C, relación molar H_2O_2 /furfural = 7, relación molar

catalizador/furfural = 2, tiempo de reacción 3h.

En la

Tabla 1 se muestran los resultados obtenidos tras llevar a cabo la oxidación de furfural con H₂O₂ con diferentes catalizadores básicos y las condiciones indicadas: NaOH (Sigma Aldrich, S5881), KOH (Panreac, 2.115.141.211), Ba(OH)₂, MgO (Sigma Aldrich, 549649), y la resina Dowex Marathon A (Sigma Aldrich, 433942); y los catalizadores ácidos: WO₃ (Sigma Aldrich, 550086), y Nicanite (sintetizada a partir de melanina (Sigma Aldrich, M2659).

10

Tabla 1. Efecto del tipo de catalizadores básicos y catalizadores ácidos en la reacción de oxidación de furfural

Rendimiento	NaOH	KOH	Ba(OH)₂	MgO	WO₃	Nitruro de carbono gráfico	Resina básica
Ácido Tartárico (%)	40,8%	41,4%	2,0%	11,4%	20,9%	0,0%	0,8%
Ácido maleico (%)	8,4%	4,2%	0,7%	3,3%	0,7%	12,2%	14,3%
Ácido Málico (%)	0,0%	0,7%	0,0%	0,5%	6,3%	6,2%	1,6%
Ácido succínico (%)	3,2%	2,3%	0,0%	5,8%	1,2%	24,2%	15,0%
5-Hidroxi-2 (5 H) - furanona (%)	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	9,4%	1,5%	7,3%
Ácido Furoico (%)	22,0%	31,8%	9,6%	4,0%	0,0%	2,8%	0,0%
5-furanona (%)	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	1,3%	24,6%	28,0%
Conversión furfural (%)	93,7%	95,6%	83,7%	84,1%	100,0%	100,0%	100,0%

Ejemplo 2. Análisis del Efecto de la Temperatura

En el Ejemplo 1 se utilizó como temperatura de reacción 80°C. Se decidió explorar el efecto de la temperatura en el rendimiento tanto de ácido tartárico como de ácido furoico cuando se utilizaba un catalizador básico como el hidróxido sódico.

Condiciones de reacción: concentración inicial del furfural 5% en peso, temperatura de 80°C, relación molar H₂O₂/furfural = 7, relación molar catalizador(NaOH)/furfural = 2, tiempo de reacción 2h.

De este modo, se obtuvo que la reacción tenía lugar también a temperatura ambiente produciendo un 20% de ácido tartárico y un 32% de ácido furoico. Al aumentar la temperatura, la conversión de furfural pasa a ser prácticamente completa y la producción de ácido tartárico aumenta considerablemente hasta el 45% a 80°C, mientras que el ácido furoico disminuye lentamente, alcanzándose un balance global de 70% de los productos de interés. La temperatura óptima se establece entonces en 80°C.

Tabla 2. Efecto de la temperatura en la reacción de oxidación de furfural

Rendimiento	Temperatura (°C)			
	25	50	80	100
Ácido tartárico (%)	19,5%	28,1%	45,1%	46,9%
Ácido maleico (%)	2,7%	4,2%	6,7%	7,3%
Ácido málico (%)	13,3%	11,5%	0,8%	0,6%
Ácido succínico (%)	2,4%	2,5%	2,8%	2,6%
Ácido furoico (%)	32,2%	35,2%	23,8%	14,6%
Conversión furfural (%)	85,7%	95,0%	94,9%	93,0%

20

Ejemplo 3. Análisis del Efecto de la Relación Molar Catalizador/Furfural

De acuerdo con los ejemplos anteriores, es necesario analizar el efecto de la relación molar catalizador(NaOH)/furfural sobre el rendimiento de la obtención del ácido tartárico y ácido furoico. De este modo, en la Tabla 2 se recogen los resultados para una relación molar comprendida entre 0,25 y 9,52.

Condiciones de reacción: concentración inicial del furfural 5% en peso, temperatura de 80°C, relación molar H₂O₂/furfural = 4, catalizador básico NaOH, tiempo de reacción 3h.

5

Se puede observar como al aumentar la relación molar catalizador(NaOH)/furfural se produce un incremento tanto en la cantidad de ácido tartárico como de ácido furoico producida alcanzándose el rendimiento máximo para una relación molar cercana a 2. Al aumentar adicionalmente la relación molar catalizador(NaOH)/furfural se produce un descenso de los productos de interés debido posiblemente a una degradación de los mismos ya que no se observa ningún producto adicional en el medio.

10

Por lo tanto, se establece la relación óptima catalizador(NaOH)/furfural en 2.

15

Tabla 2. Efecto de la relación molar NaOH/FUR

Rendimiento	mmol NaOH/FUR						
	0,25	0,40	0,82	1,76	3,72	4,87	9,52
Ácido tartárico (%)	2,4%	4,7%	11,1%	29,3%	24,4%	15,2%	5,8%
Ácido maleico (%)	3,1%	4,1%	4,5%	4,9%	2,0%	2,9%	1,4%
Ácido succínico (%)	7,7%	7,6%	4,5%	3,0%	1,7%	1,0%	1,7%
Ácido furoico (%)	6,3%	9,3%	15,5%	21,2%	15,4%	11,4%	13,1%
5-Hidroxi-2 (5 H) -furanona (%)	5,5%	4,2%	0,9%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
Conversión Furfural (%)	45,7%	51,5%	60,5%	78,7%	100,0%	100,0%	100,0%

Ejemplo 4. Análisis del Efecto de la Relación Molar Agente Oxidante/Furfural

20

El efecto de la relación agente oxidante(H₂O₂)/furfural es un parámetro muy importante en la reacción de oxidación, por lo que en este ejemplo se llevaron a cabo dos ensayos con relación 4 y 7, respectivamente. De los resultados mostrados en la Tabla

3, se puede observar que al aumentar la relación de agente oxidante(H_2O_2)/furfural, el rendimiento a ácido tartárico aumenta considerablemente como consecuencia de un aumento en la velocidad de reacción que conlleva a su vez una mayor conversión de furfural para el mismo tiempo de reacción. El resto de productos, salvo el ácido furoico que disminuye, no sufren apenas modificaciones.

Condiciones de reacción: concentración inicial del furfural 5% en peso, temperatura de $80^{\circ}C$, relación molar catalizador($NaOH$)/furfural = 2, catalizador básico $NaOH$, tiempo de reacción 4h.

De este modo, se establece el valor de 7 como valor óptimo de relación agente oxidante(H_2O_2)/furfural.

Tabla 3. Efecto de la relación molar agente oxidante(H_2O_2)/furfural.

Rendimiento	H_2O_2/FUR	
	4	7
Ácido tartárico (%)	29,3%	58,2%
Ácido maleico (%)	4,9%	8,6%
Ácido málico(%)	0,7%	1,4%
Ácido succínico (%)	3,0%	3,0%
Ácido furoico (%)	21,2%	12,4%
Conversión furfural (%)	78,7%	98,0%

15

Ejemplo 5. Análisis del Efecto del tiempo

Se estudia el efecto del tiempo sobre el rendimiento y conversión de los productos que intervienen en la reacción. Así, se puede observar como el rendimiento de ácido tartárico aumenta conforme lo hace el tiempo de reacción, alcanzando un máximo a las 4h. El ácido maleico sufre un ligero aumento al avanzar la reacción, mientras que el ácido málico y el ácido succínico apenas sufren cambios. Por otra parte, el ácido furoico disminuye al avanzar la reacción partiendo de un 29% y llegando al final a apenas el 7% del total. La conversión de furfural es muy alta desde los 30 minutos de

25

reacción, pero no es hasta las 4h cuando se puede hablar de conversión prácticamente completa.

Condiciones de reacción: concentración inicial del furfural 5% en peso, temperatura de 80°C, relación molar NaOH/furfural = 2, relación molar H₂O₂/furfural = 7.

Como conclusión, el tiempo óptimo para llevar a cabo la reacción se establece en 4h.

Tabla 4. Efecto del tiempo de reacción

Rendimiento	Tiempo (h)				
	0,5	1	2	4	7
Ácido tartárico (%)	34,5%	41,2%	45,1%	58,2%	50,3%
Ácido maleico (%)	4,9%	5,9%	6,7%	8,6%	8,4%
Ácido málico (%)	1,1%	0,7%	1,1%	1,4%	1,0%
Ácido succínico (%)	2,8%	3,0%	2,8%	3,0%	3,5%
Ácido furoico (%)	29,2%	29,3%	23,8%	12,4%	7,3%
Conversión furfural (%)	88,4%	92,5%	94,9%	98,0%	97,5%

10

Ejemplo 6. Experimentos Box-Behnken

Se emplea un reactor de vidrio tipo "batch" Altech el cual se sumerge en un baño de aceite termostatzado a la temperatura de reacción deseada y que dispone de 15
 agitación magnética fijada en 1000 rpm para la reacción. En primer lugar, se preparó una disolución de hidróxido de sodio en agua en concentraciones molares comprendidas entre 1 y 3. Durante la carga del reactor, en primer lugar, se adicionó la disolución de hidróxido de sodio en agua para a continuación añadir el furfural seguido 20
 del peróxido de hidrógeno. El volumen total de mezcla es aproximadamente 2 mL. Una vez se introduce en el baño de aceite termostatzado, se toma tiempo cero cuando

alcance de nuevo la temperatura fijada. Para el análisis de los productos de reacción se toman alícuotas (~ 0,5 mL) a diferentes tiempos de reacción para su posterior análisis por cromatografía líquida HPLC, utilizándose ácido valérico como estándar interno. Para ello se añaden ~ 0,5 mL de una disolución acuosa de ácido valérico (20 mg/g) y se diluye la muestra resultante añadiendo ~ 0,6 g de agua. La muestra previamente filtrada con un filtro de jeringa de nylon de 0,22 micras, se añade a un vial para su posterior análisis por HPLC.

Diseño de Box-Behnken

10

Se ha elegido un diseño de experimentos Box-Behnken para encontrar la relación entre la función respuesta (rendimiento a ácido tartárico) y las variables (temperatura, relación molar NaOH/FUR (furfural) y relación molar H₂O₂/FUR). Los rangos elegidos se basan en experimentos previos al diseño de experimentos y son: Temperatura 70 – 90 °C, relación molar NaOH/FUR 1 – 3 y relación molar H₂O₂/FUR 4 – 7. Todas las reacciones se harán para un tiempo de reacción de 2h. Posteriormente se estudiará el efecto del tiempo sobre el rendimiento de ácido tartárico.

El diseño Box-Behnken es un diseño rotatable de segundo orden basado en un diseño factorial incompleto de tres niveles. El número de experimentos que se requieren se define según $N = 2k(k-1) + C_0$ (donde k es el número de factores y C₀ es el número de puntos centrales). Para un diseño factorial Box-Behnken de tres factores se necesitan 15 experimentos según se muestra en la Tabla 6.

25 El modelo se puede definir según:

$$y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_{11}x_1^2 + \beta_{22}x_2^2 + \beta_{33}x_3^2 + \beta_{12}x_1x_2 + \beta_{13}x_1x_3 + \beta_{23}x_2x_3$$

Donde y es la variable respuesta, β_0 la constante del modelo; x_1 , x_2 y x_3 las variables independientes; β_1 , β_2 , β_3 los coeficientes lineales; β_{12} , β_{13} , β_{23} los coeficientes cruzados y β_{11} , β_{22} , β_{33} los coeficientes cuadráticos.

30

Como resultado del diseño de experimentos se ha ajustado el modelo según:

$$\begin{aligned}
 Rend\ TarAc = & -25.72 + 0.329 \cdot T - 3.21 \cdot \frac{H_2O_2}{FUR} + 39.48 \cdot \frac{NaOH}{FUR} + 0.000416667 \cdot T^2 \\
 & + 0.026 \cdot T \cdot \frac{H_2O_2}{FUR} - 0.14 \cdot T \cdot \frac{NaOH}{FUR} - 0.29 \cdot \left(\frac{H_2O_2}{FUR}\right)^2 + 1.78 \cdot \frac{H_2O_2}{FUR} \\
 & \cdot \frac{NaOH}{FUR} - 6.49 \cdot \left(\frac{NaOH}{FUR}\right)^2
 \end{aligned}$$

Tabla 6. Diseño de Box-Behnken para las variables con y sin codificar y los resultados obtenidos.

Run no.	x ₁ (T) (°C)	x ₂ (H ₂ O ₂ /FUR)	x ₃ (NaOH/FUR)	Y (TarAc) (%)
1	90 (+1)	4 (-1)	2 (0)	42.36
2	70 (-1)	5.5 (0)	3 (+1)	42.62
3	90 (1)	5.5 (0)	1 (-1)	24.58
4	80 (0)	4 (-1)	1 (-1)	21.72
5	80 (0)	4 (-1)	3 (+1)	39.45
6	80 (0)	7 (+1)	1 (-1)	18.2
7	70 (-1)	5.5 (0)	1 (-1)	14.51
8	90 (+1)	5.5 (0)	3 (+1)	47.09
9	80 (0)	7 (+1)	3 (+1)	46.63
10	70 (-1)	7 (+1)	2 (0)	32.92
11	90 (+1)	7 (+1)	2 (0)	36.94
12	70 (-1)	4 (-1)	2 (0)	39.94
13	80 (0)	5.5 (0)	2 (0)	39.95
14	80 (0)	5.5 (0)	2 (0)	37.72
15	80 (0)	5.5 (0)	2 (0)	38.3

5

Variación del rendimiento para temperatura constante

En las Fig. 1, 2 y 3 se muestran las superficies de respuestas obtenidas para el rendimiento de ácido tartárico variando la relación H₂O₂/Furfural y la relación NaOH/Furfural para una temperatura constante (70, 80 y 90 °C respectivamente). Se puede comprobar que la variable que más afecta al rendimiento de ácido tartárico es la relación NaOH/Furfural, alcanzándose el máximo valor para la máxima relación estudiada. La variable H₂O₂/Furfural parece no tener una gran influencia en el rendimiento aunque para relaciones más altas de NaOH/Furfural también aumenta

ligeramente el rendimiento obtenido.

Variación del rendimiento para relación H₂O₂/FUR constante

En las Fig. 4, 5 y 6 se muestra la variación del rendimiento de ácido tartárico cuando se modifican la temperatura y la relación NaOH/Furfural manteniendo constante la relación H₂O₂/Furfural en 4, 5,5 y 7 respectivamente. La tendencia de todas las superficies de respuesta es la misma: el rendimiento a ácido tartárico aumenta al aumentarse la temperatura y al aumentar la relación NaOH/Furfural. Nuevamente, se observa que la variable NaOH/Furfural tiene un mayor impacto en el rendimiento obtenido que la temperatura de reacción, que aunque tiene un efecto positivo, este efecto es menor.

Variación del rendimiento para relación NaOH/FUR constante

Por último, en las Fig. 7, 8 y 9 se muestran las superficies de respuesta del rendimiento de ácido tartárico cuando se varía la temperatura y la relación H₂O₂/Furfural y se mantiene constante la relación NaOH/Furfural en 1, 2 y 3 respectivamente. Aunque la tendencia en todas es bastante similar, esto es, el impacto de las variables temperatura y H₂O₂/Furfural sobre el rendimiento de ácido tartárico es positivo pero considerablemente inferior al impacto de la variable NaOH/Furfural. Esto significa que el rendimiento de ácido tartárico obtenido depende considerablemente de la relación NaOH/Furfural y depende en menor medida de la temperatura y la relación H₂O₂/Furfural. Aún así, el máximo rendimiento que se puede obtener de las posibles combinaciones de las tres variables estudiadas se produciría con una relación NaOH/Furfural de 3, relación H₂O₂/Furfural de 7 y una temperatura de reacción de 90 °C.

Efecto del tiempo de reacción sobre las condiciones optimizadas

Una vez obtenidas las condiciones óptimas según el DOE propuesto en apartados anteriores, se realizó una cinética de la reacción para diferentes tiempos: 2, 4 y 6h. En la 7 se resumen los resultados obtenidos. La principal conclusión que se extrae de los datos obtenidos es que la velocidad de la reacción de oxidación de furfural a ácido tartárico es bastante rápida ya que a las 2h ya se obtiene conversión completa tanto de furfural como de agente oxidante y un 80% de los productos de reacción deseados. A partir de este momento, la reacción parece que se detiene hasta las 6h de reacción donde se obtiene el máximo valor de rendimiento de ácido tartárico (aprox. 62%)

mientras que el ácido furoico disminuye hasta el 11%.

Tabla 7. Cinética para las condiciones óptimas de reacción.

Condiciones: 90°C, H₂O₂/Furfural = 7, NaOH/Furfural = 3, 5 wt% en peso Furfural.

Rendimiento	Tiempo (h)		
	2	4	6
Ácido maleico (%)	4,3%	4,2%	7,7%
Ácido tartárico (%)	51,1%	49,4%	61,4%
Ácido furoico (%)	29,5%	31,9%	11,4%
Conversión furfural (%)	100,0%	100,0%	100,0%
Conversión H₂O₂ (%)	100,0%	100,0%	100,0%

5

10

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de ácido tartárico y ácido furoico caracterizado por que comprende la oxidación de furfural con un agente oxidante en presencia de un catalizador básico, a un pH superior a 7.
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.
- 10 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el catalizador básico se selecciona de entre un hidróxido de metal alcalino y un óxido metálico básico.
- 15 4. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el catalizador básico es un hidróxido de metal alcalino que se selecciona de entre LiOH, NaOH, KOH, RbOH, y CsOH, o sus mezclas.
5. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el catalizador básico es NaOH.
20
6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reacción de oxidación tiene lugar a una temperatura de entre 5 y 90 °C.
7. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la temperatura de la reacción es de entre 60 y 80°C, más preferiblemente es 80°C.
25
8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar entre el agente oxidante y el furfural es de entre 4 y 7.
- 30 9. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la relación molar entre el agente oxidante y el furfural es 7.
10. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la relación molar entre el catalizador y el furfural es de entre 0,25 y 10.
35
11. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la relación molar entre el catalizador y el furfural es 2.

12. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la concentración inicial de furfural en el medio de reacción es de entre 2 y 9% en peso.
- 5 13. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la concentración inicial de furfural es de entre 2 y 5% en peso.
14. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde la concentración inicial de furfural es del 5% en peso.
- 10 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el tiempo de reacción es de entre 0,5 y 8 horas.
- 15 16. Procedimiento según la reivindicación anterior, donde el tiempo de reacción son 7 horas.
17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la reacción tiene lugar en fase acuosa.
- 20 18. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una etapa adicional de separación y purificación del ácido tartárico del medio de reacción, en forma de tartrato de calcio, por adición de cloruro de calcio al medio de reacción.
- 25

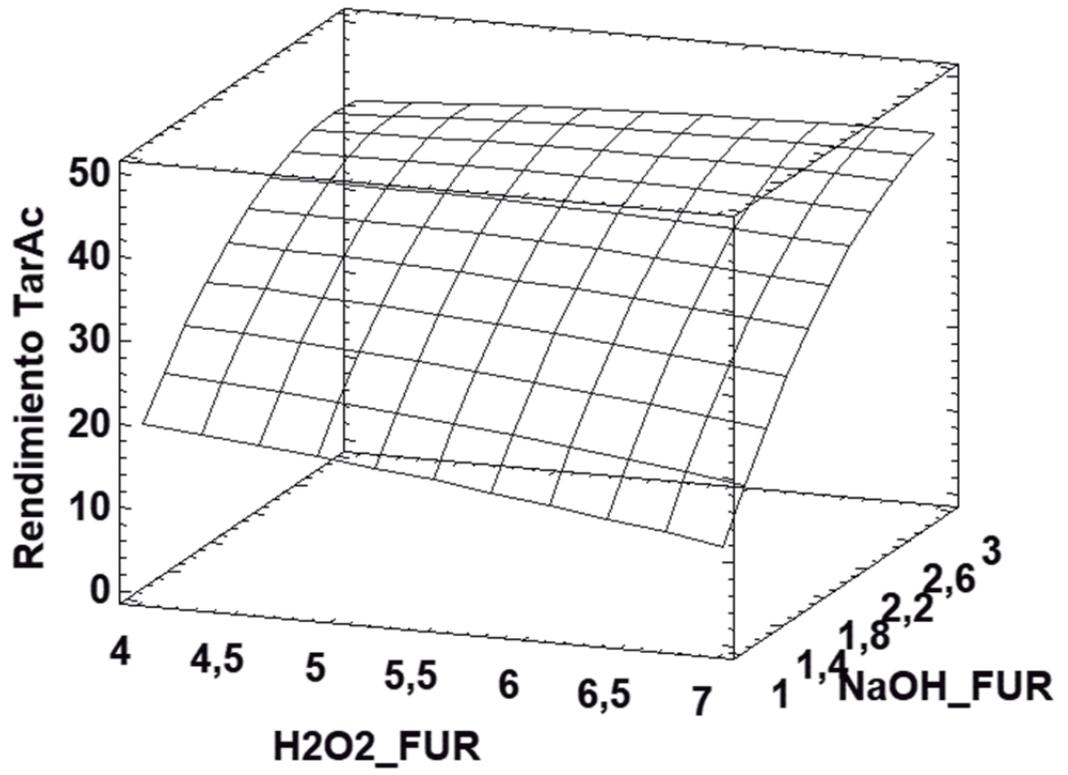


FIG. 1

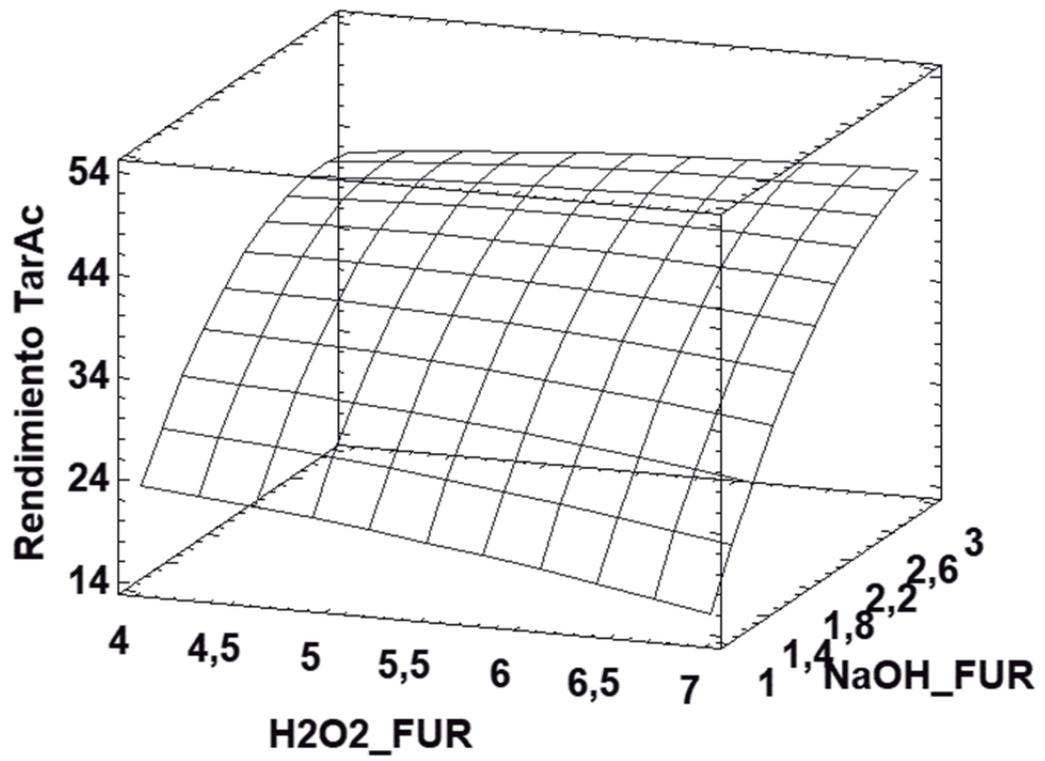


FIG. 2

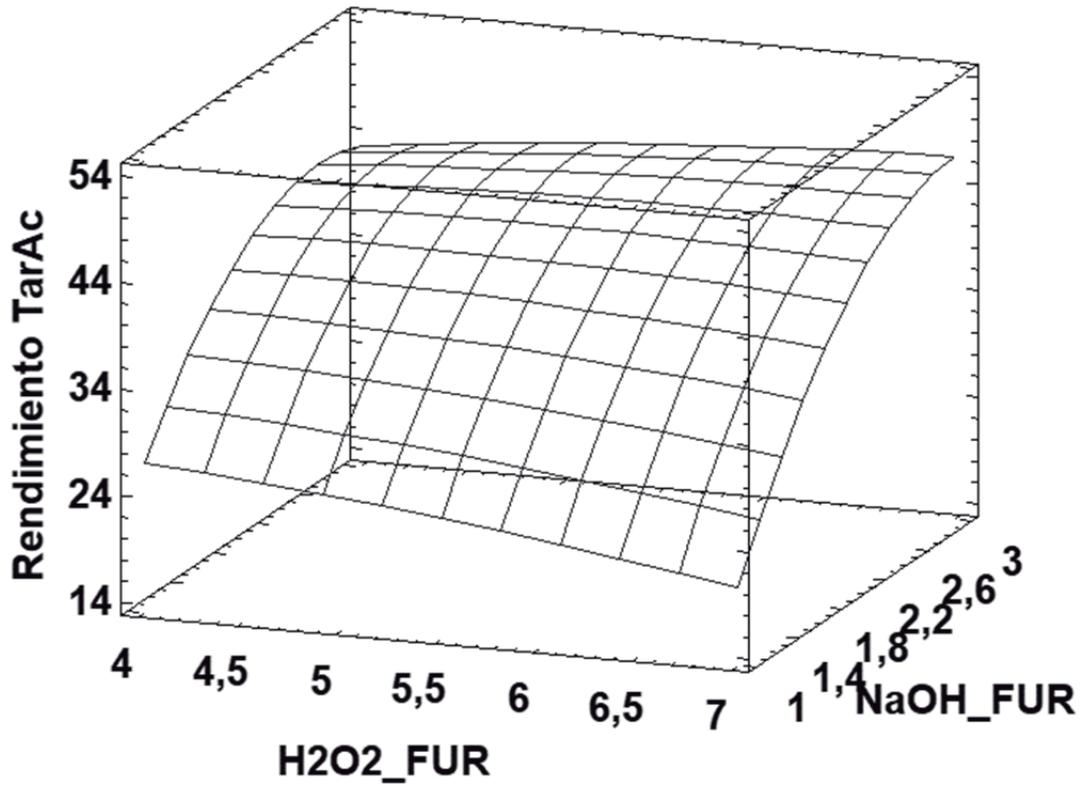


FIG. 3

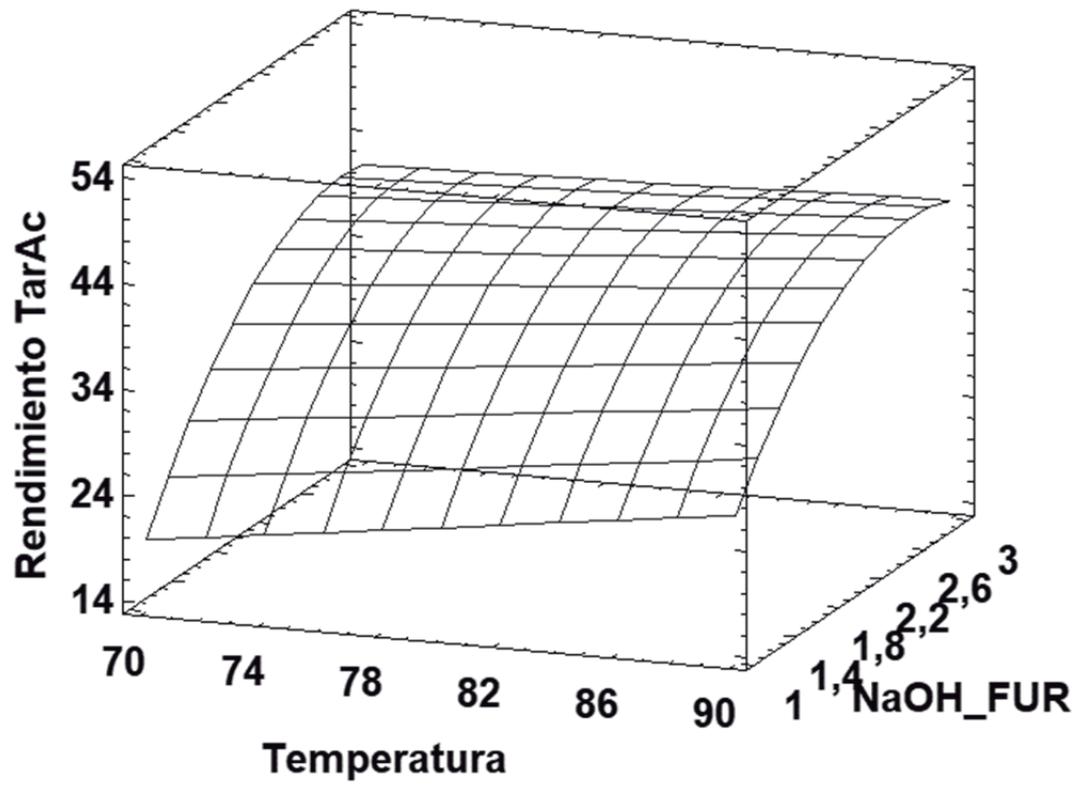


FIG. 4

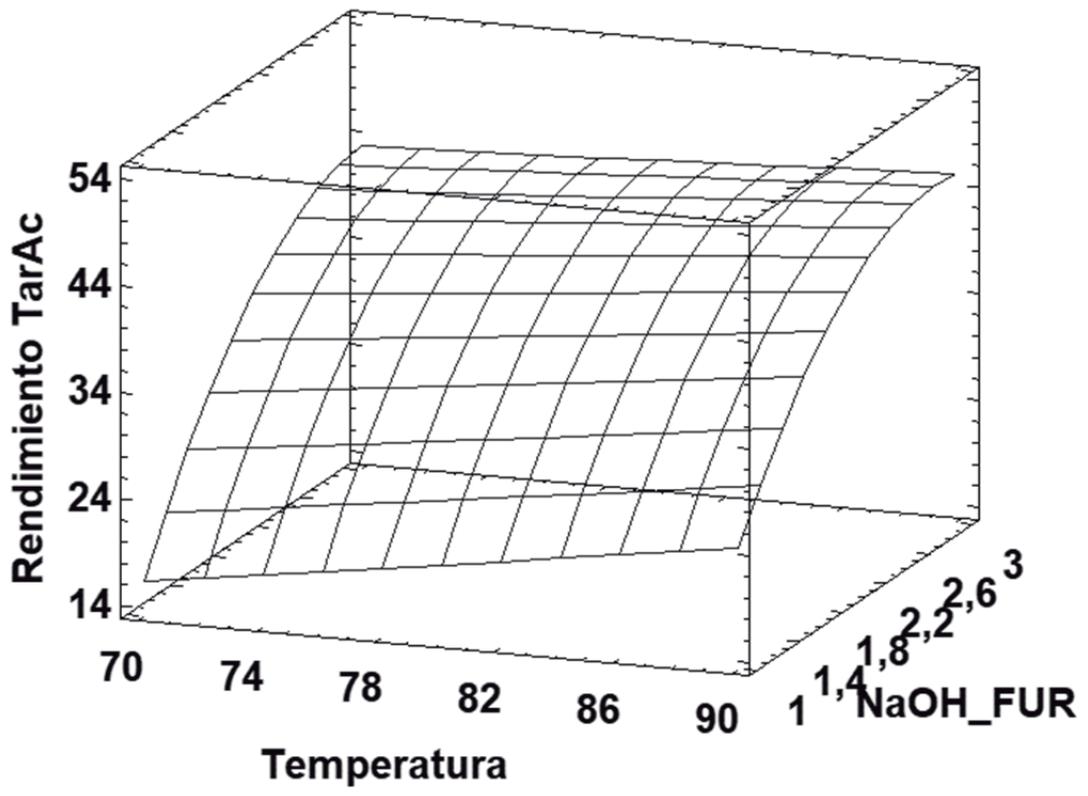


FIG. 5

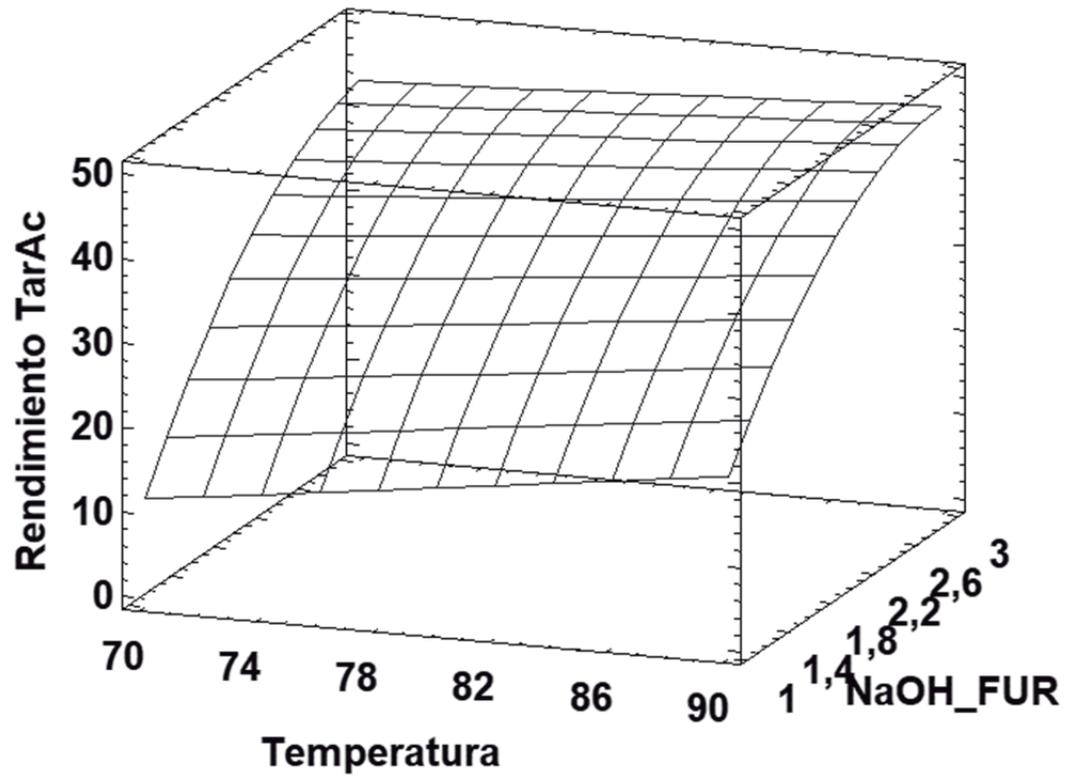


FIG. 6

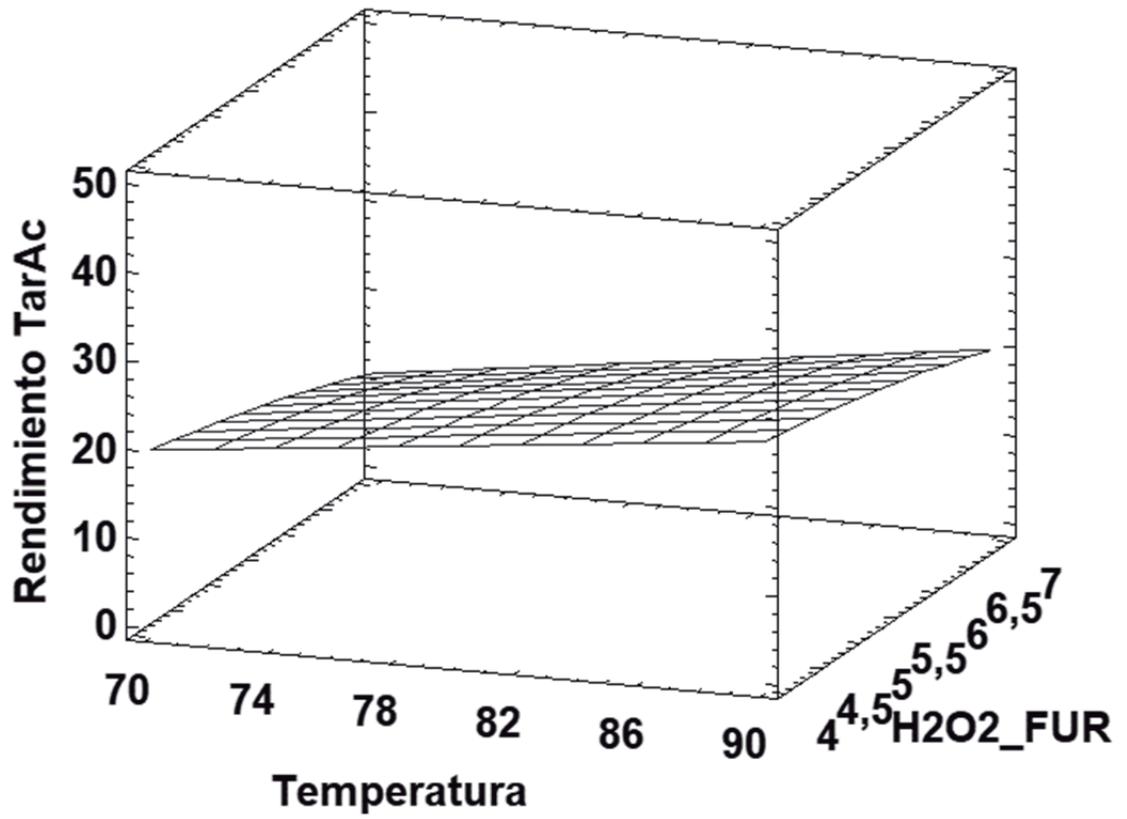


FIG. 7

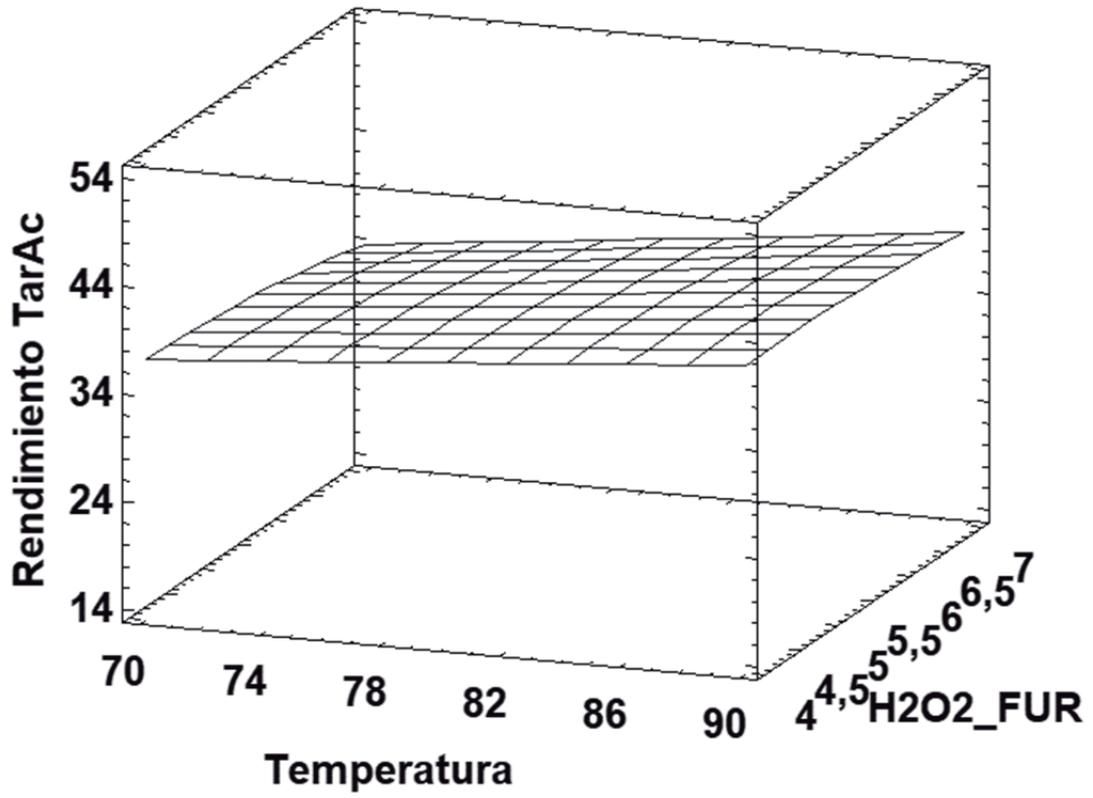


FIG. 8

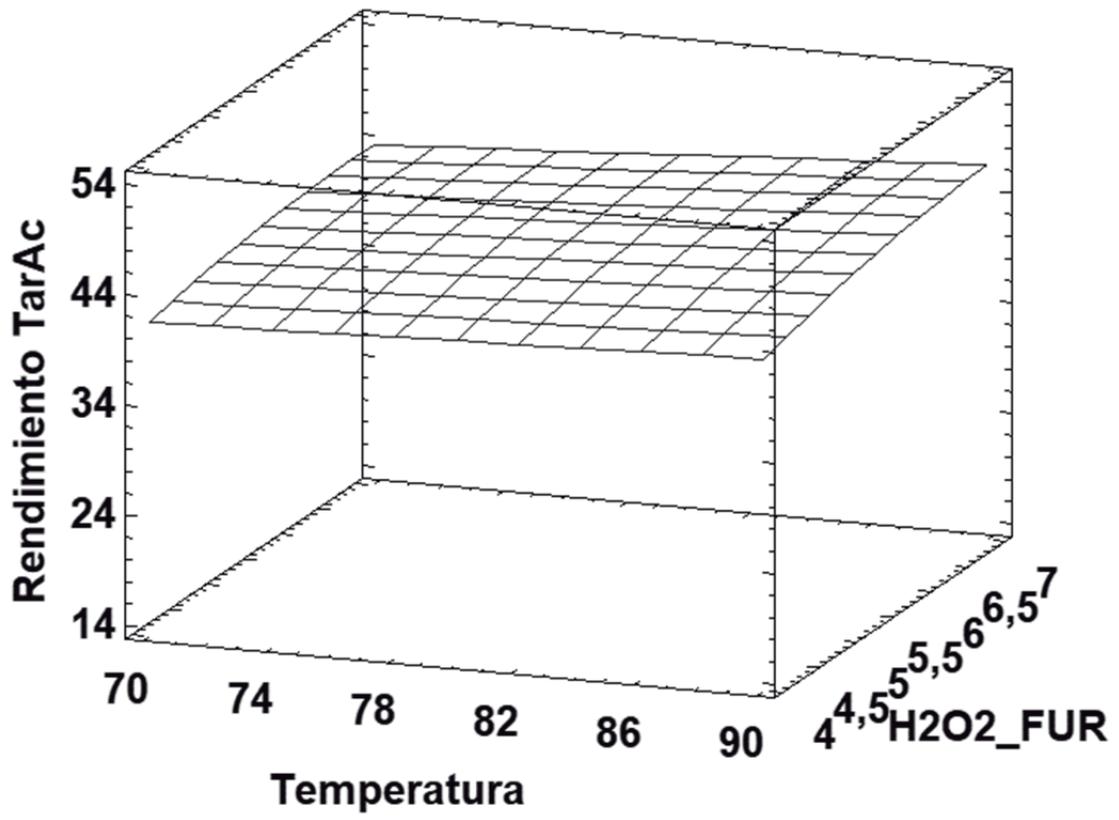


FIG. 9



- ②① N.º solicitud: 201731499
②② Fecha de presentación de la solicitud: 29.12.2017
②③ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	ALBA-RUBIO, A.C. et al. "Oxidation of furfural in aqueous H ₂ O ₂ catalysed by titanium silicalite: Deactivation processes and role of extraframework Ti oxides". Applied Catalysis B: Environmental, 2017, Vol. 202, Páginas 269-280 [en línea][recuperado el 20/10/2017]. Ver resumen; página 273 párrafo 4; página 274, párrafo 1.	1-18
A	YANG, Z. et al. "Harnessing the Reactivity of Iridium Hydrides by Air: Iridium-Catalyzed Oxidation of Aldehydes to Acids in Water". Organometallics, 2017, Vol. 36, Páginas 4095-4098 [en línea][recuperado el 32/10/2017]. Ver resumen	1-18
A	MILAS, N. A. et al. "Catalytic oxidations in aqueous solutions. I. The oxidation of furfural". Journal of the American Chemical Society, 1927, Vol. 49, Páginas 2005-2011. Ver página 2010, párrafos 2-4.	1-18
A	CN 106905146 A (UNIV SOUTH CHINA TECHNOLOGY) 30/06/2017, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 25/06/2018] DW 201763, N.º de acceso 2017-46630.	1-18

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

Fecha de realización del informe
28.06.2018

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C59/245 (2006.01)

C07D307/48 (2006.01)

C07C51/285 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07C, C07D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, TXT-DB, NPL, XPESP, REGISTRY, CAS.