

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 759 451**

51 Int. Cl.:

C07D 307/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.07.2016 PCT/NL2016/050469**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.01.2017 WO17003293**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2016 E 16745528 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2019 EP 3317263**

54 Título: **Proceso para la preparación de un derivado furfural**

30 Prioridad:

01.07.2015 NL 2015065

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

11.05.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SIJBEN, JOHANNES MARIA FRANCISCUS;
MAZOYER, ETIENNE;
DE SOUSA DIAS, ANA SOFIA VAGUEIRO y
GRUTER, GERARDUS JOHANNES MARIA**

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 759 451 T3

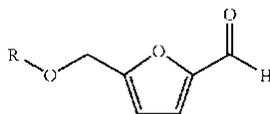
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar 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 un derivado furfural.

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un derivado furfural. El derivado furfural puede describirse con la siguiente fórmula química (1):

10



(1),

15 en donde R representa al hidrógeno, un grupo alquilo o alcilo.

Los derivados furfural de fórmula química (1), incluidos 5-hidroximetilfurfural (HMF), 5-alcóximetilfurfural (AlkMF) y 5-aciloximetilfurfural (AcMF) son químicos interesantes. Los derivados furfural encuentran aplicación como precursores, por ejemplo, el ácido dicarboxílico de furano, un monómero importante para poliésteres, poliamidas y poliuretanos. Alternativamente, pueden usarse como componentes de combustibles. HMF tiene además propiedades antibacterianas y anticorrosivas. HMF, AlkMF y AcMF pueden ser derivados de fuentes sostenibles. Los derivados furfural pueden ser derivados de una variedad de carbohidratos, en particular de las hexosas, como la fructosa y la glucosa. Las materias primas, como el almidón, la celulosa, la sacarosa o la inulina pueden utilizarse como productos de partida para la fabricación de hexosas.

25

Dado que HMF, AlkMF y AcMF pueden obtenerse de fuentes sostenibles, el interés en su producción está aumentado. Un proceso para su producción está descrito en el documento US 7317116. La memoria descriptiva de esta patente de los Estados Unidos describe un proceso para la preparación de HMF en donde una fuente de fructosa, como ser un jarabe de maíz de alto contenido de fructosa, y un solvente orgánico se calientan en presencia de un catalizador ácido para lograr la reacción de deshidratación catalizada por ácido de la fructosa. El producto resultante se puede neutralizar a un pH de 7 a 9, por ejemplo, agregando gradualmente hidróxido de sodio. En los ejemplos, la neutralización se lleva a cabo a valores de pH de al menos 7.5. Posteriormente, el producto así neutralizado fue sometido a destilación para eliminar el disolvente.

35 En una realización diferente, el documento US 7317116 describe la preparación de un éter R'-oximetilo furfural en el que R' puede representar un alquilo, combinando una fuente de fructosa y un disolvente R'-OH y poniendo en contacto la combinación así obtenida con un lecho de catalizador ácido sólido en una columna cromatográfica. Al calentar la mezcla en la columna cromatográfica, la fructosa se deshidrata para formar R'-oximetilfurfural éter.

40 En US 8877950 se describe un proceso en el que los éteres de 5-hidroximetilfurfural se fabrican haciendo reaccionar un material de partida que contiene fructosa con metanol, en presencia de una cantidad catalítica o sub estequiométrica de un catalizador ácido homogéneo, en el que está presente el agua como disolvente, además del alcohol, en donde la relación de alcohol / disolvente de agua es de 50: 1 a 10: 1, en donde el método se realiza en un proceso de flujo continuo a una temperatura de 175 a 225 °C y en un tiempo de permanencia en el proceso de flujo de 1 minuto a 10 minutos. Muy adecuadamente, el catalizador ácido homogéneo es ácido sulfúrico.

45 Asimismo, los derivados furfural de la fórmula química (1) en la que R representa un grupo acilo, han sido descritos en el documento US 8242293. Dichos derivados se pueden preparar haciendo reaccionar un material de partida que contiene fructosa y/o glucosa con un ácido carboxílico en presencia de un catalizador ácido en un modo continuo, en el que el agua está presente en una pequeña proporción. El ácido carboxílico puede seleccionarse entre, por ejemplo, ácidos carboxílicos C₁-C₆. La reacción produce ésteres de HMF, en donde la fracción acilo del ácido carboxílico está unido al átomo de oxígeno del grupo oximetilo en la posición 5, en el presente documento denominado AcMF. Como se muestra en un ejemplo, el ácido sulfúrico puede usarse como el catalizador ácido.

50 El producto obtenido en cualquiera de estos procesos incluye subproductos, además de HMF y/o AlkMF y/o AcMF. Una reacción secundaria competitiva es la polimerización de HMF, AlkMF o AcMF y/o la hexosa para formar polímeros de sustancias humínicas. Los polímeros de sustancias humínicas o sustancias humínicas son los cuerpos coloreados que se cree que son polímeros que contienen restos de hidroximetilfurfural, furfural, carbohidrato y ácido levulínico. Las sustancias humínicas se obtienen como material sólido insoluble. Como se muestra en los ejemplos del documento US 7317116, otros subproductos pueden incluir ácido levulínico, ésteres de levulinato y ácido fórmico. Tales subproductos se suman a la acidez de la mezcla de reacción, que ya puede ser ácida en vista de la presencia del catalizador ácido. Se encontró que en tales condiciones ácidas se producen reacciones de degradación que afectan el rendimiento de los productos deseados HMF, AlkMF y/o

65

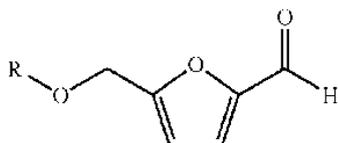
AcMF. Por lo tanto, se ha propuesto neutralizar la mezcla de reacción.

El documento US 7317116 enseña en particular un proceso para la preparación de HMF en los pasos siguientes:
 5 i) combinar una fuente de fructosa, un disolvente orgánico y un catalizador ácido para proporcionar una mezcla de reacción; ii) calentar dicha mezcla de reacción a una temperatura y durante un tiempo suficientes para promover una reacción de deshidratación de fructosa en dicha fuente de fructosa para formar una primera
 10 mezcla de producto; iii) neutralizar el pH de la primera mezcla de productos a un pH de aproximadamente 7 a 9; iv) destilar la primera mezcla de producto después de neutralizar el pH para eliminar dicho disolvente orgánico que queda en la primera mezcla de producto; y v) purificar dicha mezcla de producto para proporcionar una
 15 segunda mezcla de producto que comprende más del 60% en peso de HMF. En una realización, el producto se ajusta a un pH neutro después de eliminar la resina de intercambio iónico de dicha mezcla de producto, y antes de ser sometido a una destilación para eliminar el disolvente orgánico.

De acuerdo con el documento US 7317116, la neutralización es conveniente, ya que permite la recuperación del
 20 producto por destilación sin degradación catalizada por calor o polimerización, que conducen a obtener productos de degradación alquitranada y sólidos resinosos, es decir, sustancias humínicas. El paso de neutralización también se indicó para permitir la recuperación del producto con un agente fluido, sin dicha degradación o polimerización.

Sin embargo, ahora se ha descubierto que la neutralización de los valores de pH alcalino aún puede producir
 25 reacciones de degradación de los derivados furfúricos que se desea obtener. Cuando se proponían evitar dicha degradación, los inventores de la presente invención sorprendentemente descubrieron que las reacciones de degradación no se producen cuando la neutralización se realiza solo en cierta medida.

Por consiguiente, la presente invención proporciona un proceso para la preparación de un derivado furfural que
 30 tiene la siguiente fórmula química (1)



(1)

35 en donde R representa hidrógeno, un grupo alquilo o acilo, dicho proceso comprende hacer reaccionar un material de partida que contiene fructosa y/o glucosa con un compuesto líquido que contiene un grupo hidroxilo de fórmula R-OH en presencia de un catalizador ácido a una temperatura de reacción que está en el intervalo de los 150 a los 300 °C para producir una mezcla de reacción ácida que comprende el
 40 derivado furfural de fórmula química (1), cuya mezcla de reacción ácida tiene un valor de pH menor que 3; neutralizando el pH de la mezcla de reacción ácida a un valor de pH en el intervalo de 3 a 6.5 para proporcionar una mezcla de reacción parcialmente neutralizada; y purificar la mezcla de reacción parcialmente neutralizada para obtener un derivado furfural de la fórmula química (1).

45 Al neutralizar a un valor Ph en el rango de 3 a 6.5, se logra un número de ventajas. Una ventaja importante es que no se produce la degradación de los derivados furfúricos durante los pasos posteriores para recuperar los derivados furfúricos. Más aun, en comparación con el proceso de acuerdo con el documento US 7317116, se necesita una cantidad menor de compuesto neutralizante, lo que no solamente reduce los costos de los compuestos neutralizantes agregados, sino también constituye un ahorro de esfuerzo y costos para la siguiente
 50 separación del producto de reacción de los compuestos neutralizantes con componentes ácidos en la mezcla de reacción ácida de los productos deseados.

La neutralización del pH de la mezcla de reacción ácida se logra adecuadamente agregando un agente
 55 neutralizante. Preferiblemente, el producto completo de la reacción del material de partida que contiene fructosa y/o glucosa con un compuesto líquido que contiene un grupo hidroxilo se recupera como la mezcla de reacción ácida. Sin embargo, una persona experta en la técnica entenderá que la mezcla de reacción ácida que se va a neutralizar puede ser la parte principal del producto de reacción cuando se descarta una pequeña parte del producto de reacción y se la usa para diferentes propósitos y/o cuando un componente del producto de reacción es parcial o completamente eliminado antes de la neutralización.

60 Es posible que la neutralización de la mezcla de reacción ácida se complique cuando la mezcla de reacción ácida se obtiene en el proceso de producción del derivado furfural según la fórmula química (1) en la que R es un grupo acilo. El compuesto que contiene un grupo hidroxilo líquido representa entonces un ácido carboxílico. La presencia del reactivo de ácido carboxílico tiende a requerir que se necesite aplicar una cantidad significativa
 65 de compuestos neutralizantes. Por lo tanto, el proceso de acuerdo con la presente invención se usa

adecuadamente para la preparación de derivados de furfural de fórmula química (1) en la que R representa hidrógeno o un grupo alquilo.

5 Como se desprende de las descripciones de los documentos US 8877950 y US 8242293, los derivados furfural de fórmula química (1) se fabrican adecuadamente en presencia de agua. Por lo tanto, el compuesto líquido que contiene hidroxilo usado en el presente proceso comprende preferiblemente agua. Además, dado que se prefiere el uso de R-OH, en el que R representa hidrógeno o alquilo, se usa adecuadamente un alcohol, más preferiblemente un alcohol con 1 a 6 átomos de carbono, que alcohol contiene opcionalmente una proporción de agua. Tal proporción de agua puede variar adecuadamente de 0,5 a 20% en peso, basado en el peso del alcohol y el agua en la mezcla de reacción ácida. Incluso más preferiblemente, el compuesto líquido que contiene hidroxilo comprende etanol o metanol, pero más preferiblemente metanol. Como la presencia de agua es beneficiosa, el compuesto líquido que contiene hidroxilo es adecuadamente agua, metanol o una mezcla de los mismos.

15 El derivado furfural de fórmula química (1) se prepara a partir de una reacción de un material de partida que contiene fructosa y/o glucosa con R-OH, en presencia de un catalizador ácido. Se han descrito catalizadores ácidos adecuados en los documentos US 7317116, US 8242293 y US 8877950. Tales catalizadores adecuados incluyen ácidos inorgánicos, tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido nítrico; y ácidos orgánicos, tales como ácido oxálico, ácido levulínico, trifluoroacético, ácido, ácido metanosulfónico o ácido p-toluenosulfónico. También pueden usarse catalizadores ácidos inmovilizados en forma de, por ejemplo, ácido sulfónico en las resinas. Es posible también usar otras resinas de intercambio iónico ácido, como así también zeolitas ácidas. Los ácidos de Lewis, tales como los complejos de trifluoruro de boro o eterato de los mismos, también constituyen catalizadores adecuados. También los metales, como Zn, Al, Cr, Ti, Th, Zr y V pueden usarse como catalizadores en forma de iones, sales o complejos. Aparentemente también puede usarse una amplia gama de componentes ácidos como catalizadores. El presente proceso se lleva a cabo de manera muy adecuada con un catalizador ácido que es un ácido de Brønsted seleccionado del grupo que consiste en ácidos minerales inorgánicos, ácidos orgánicos y mezclas de los mismos. Los ácidos minerales adecuados son ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fosfórico, en donde se prefiere particularmente el ácido sulfúrico. Los ácidos orgánicos se seleccionan adecuadamente de ácidos fuertes. Ejemplos de los mismos incluyen ácido trifluoroacético, ácido metanosulfónico y ácido p-toluenosulfónico.

35 El uso de los ácidos minerales y ácidos orgánicos fuertes produce adecuadamente el resultado de que la mezcla de reacción tiene un valor de pH menor que 3, preferiblemente menor que 2. Sin embargo, también es posible llegar a valores bajos de pH cuando se utilizan catalizadores ácidos heterogéneos, como resinas de intercambio iónico ácido o zeolitas ácidas. Como se indicó anteriormente, los productos de la conversión de fructosa y/o materiales de partida que contienen glucosa también pueden incluir diversos ácidos orgánicos tales como ácido levulínico y ácido fórmico. Por lo tanto, el proceso de la presente invención también es adecuado para realizaciones en las que la reacción del material de partida que contiene fructosa y/o glucosa se consigue con un catalizador heterogéneo, es decir, sólido.

40 La neutralización se hace adecuadamente agregando una base como agente neutralizante. La base puede seleccionarse de una variedad de compuestos. Dichos compuestos incluyen los que se describen en el documento US 7317116 mencionado anteriormente, tal como el hidróxido de sodio. Sin embargo, el agente neutralizante puede seleccionarse también de entre otras bases. La mezcla de reacción ácida se neutraliza adecuadamente agregando un hidróxido de metal alcalino o alcalinotérreo. Otras bases adecuadas incluyen bases orgánicas tales como las aminas. Dichas aminas incluyen aminas mono-, di o tri-sustituidas. Las aminas pueden ser alifáticas, cicloalifáticas o aromáticas. El átomo de nitrógeno básico de la amina puede incluirse en el compuesto cicloalifático o aromático, o puede estar presente como un sustituyente amino. Las aminas adecuadas incluyen mono-, di- y tri (alquilo C₁-C₄) aminas como compuestos amino bastante simples. Otras bases orgánicas adecuadas son sales de óxidos orgánicos, tales como alcóxidos. Los alcóxidos adecuados comprenden restos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de tales alcóxidos incluyen sales de metóxido, etóxido, propóxido, t-butóxido y n-hexóxido. El contraión se selecciona adecuadamente entre iones de metales alcalinos y alcalinotérreos. Sin embargo, también se pueden usar iones de amonio cuaternario. Estos iones de amonio cuaternario pueden seleccionarse de aminas protonadas, tales como las aminas mencionadas anteriormente, pero también pueden usarse iones de amonio cuaternario tetra-sustituidos. En vista de la simplicidad, el ion amonio NH₄⁺ es el ion amonio preferido. Al neutralizar la mezcla de reacción ácida, los ácidos se convierten en sales que se eliminarán del producto final. Por lo tanto, estas sales pueden terminar en el residuo eventual. Tal residuo eventual puede comprender polímeros de sustancias humínicas. Como se describe en el documento US 7317116, la reacción de la fructosa no solo conduce a HMF y productos similares, sino también a través de una reacción secundaria competitiva a los polímeros de humin. Estos polímeros de sustancias humínicas, también conocidos como humínicos, forman un subproducto sólido de color oscuro. Las sales de los ácidos neutralizados pueden separarse de la mezcla del producto junto con las sustancias humínicas. Dadas las razones económicas, junto con el hecho de que los hidróxidos y alcóxidos se mezclan fácilmente con la mezcla de reacción ácida, la mezcla de reacción ácida puede neutralizarse adecuadamente mediante la adición de un hidróxido o alcóxido de metal alcalino o alcalinotérreo.

La neutralización se realiza a un valor de pH en el rango de 3 a 6.5. Ventajosamente, la neutralización se lleva a cabo a un pH tan bajo como sea posible. Eso implica que el pH aumenta a un valor tan bajo que solo se debe agregar una pequeña cantidad de agente neutralizante a la mezcla de reacción ácida y al mismo tiempo que la degradación de productos valiosos como el derivado furfural de fórmula química (1), pero tampoco se producen compuestos como el ácido levulínico y sus ésteres. Se ha encontrado que se obtienen muy buenos resultados cuando el pH se pone en el rango de 3 a 6, preferiblemente de 3 a 5, más preferiblemente de 3 a 4.5. Tal neutralización se puede lograr de manera adecuada mediante la adición de una solución acuosa del agente neutralizante a la mezcla de reacción ácida. Al mismo tiempo, la persona experta se dará cuenta de que es conveniente agregar el agente neutralizante de manera tan concentrada como sea posible. Cuando el agente neutralizante se agrega a la mezcla de reacción ácida en forma de una solución concentrada, se debe agitar adecuadamente la solución de reacción ácida para lograr una distribución del agente neutralizante de la manera más rápida y homogéneamente posible para evitar que se produzca una reacción secundaria entre alguno de los productos en la mezcla de reacción ácida y el agente neutralizante.

La mezcla de reacción parcialmente neutralizada comprende el derivado furfural de la fórmula química (1). El derivado furfural puede ser recuperado de una mezcla de reacción parcialmente neutralizada mediante un paso de purificación factible. Un paso de purificación adecuado puede comprender un paso de evaporación y/o destilación.

Se ha descubierto que, en particular, cuando la mezcla de reacción ácida comprende un alcohol, que se da especialmente en el caso en el que la reacción del material de partida que contiene fructosa y/o glucosa se ha llevado a cabo con un compuesto líquido que contiene hidroxilo R-OH en el que R es un grupo alquilo, la fracción carbonilo en el derivado furfural de fórmula química (1) obtenido puede reaccionar con el compuesto líquido que contiene un grupo hidroxilo para formar un grupo hemiacetal o acetal. Dicha reacción puede darse bajo la influencia de la presencia de un catalizador ácido. La neutralización contrarresta esta formación de acetal. Cuando la mezcla de reacción parcialmente neutralizada comprende una cantidad suficiente de agua, los acetales formados pueden descomponerse y se obtiene de nuevo el derivado furfural de fórmula química (1) que contiene un resto carbonilo. Por lo tanto, la mezcla de reacción ácida se somete preferiblemente a un paso de separación antes de neutralizarse, en el que parte del compuesto líquido que contiene el grupo hidroxilo se separa de la mezcla de reacción ácida. La parte restante de la mezcla de reacción ácida se somete posteriormente a neutralización. Cuando R-OH representa agua, puede ser conveniente quitar parte del agua de la mezcla de reacción ácida antes de la neutralización. Esto puede conducir a la formación de una solución más concentrada del derivado furfural y de otros productos que pueden facilitar su posterior recuperación. Asimismo, cuando el grupo R dentro del compuesto R-OH representa un grupo acilo, puede ser factible separar una parte de los compuestos antes de la neutralización. En dicho caso, algunos de los compuestos R-OH, que son ácidos, pueden eliminarse para facilitar la neutralización posterior y reducir la cantidad necesaria del agente neutralizante. Sin embargo, cuando el compuesto líquido que contiene grupos hidroxilo es un compuesto de fórmula R-OH, en donde R representa un grupo alquilo, resulta particularmente ventajoso eliminar parte del compuesto líquido que contiene grupos hidroxilo, es decir, el alcohol, antes de la neutralización. Resulta adecuado dejar al menos parte del agua, ya sea la que se forma durante la conversión del material de partida que contiene fructosa y/o glucosa o la que se suministra junto con el alcohol, en la mezcla de reacción ácida, en la parte restante de la mezcla de reacción ácida. Con agua, cualquier acetal formado puede descomponerse para formar nuevamente el grupo carbonilo. Por lo tanto, la eliminación del alcohol se lleva a cabo adecuadamente de manera que la mayor parte, pero más preferiblemente, sustancialmente, todo el alcohol, se elimina de la mezcla de reacción ácida antes de que la fracción sea sometida a neutralización. Un método adecuado para eliminar el compuesto líquido que contiene grupos hidroxilo es la evaporación, súbita o por destilación. El compuesto líquido que contiene grupos hidroxilo que se recupera de esta manera puede reciclarse adecuadamente para la reacción del mismo con el material de partida que contiene fructosa y/o glucosa.

Después del paso de neutralización, la mezcla de reacción parcialmente neutralizada que se ha obtenido puede usarse para recuperar el derivado furfural de fórmula química (1) mediante purificación de la mezcla de reacción parcialmente neutralizada. Dicha recuperación puede realizarse sobre la mezcla de reacción parcialmente neutralizada obtenida. Sin embargo, la mezcla de reacción parcialmente neutralizada puede someterse adecuadamente a separación de al menos parte del compuesto líquido que contiene el grupo hidroxilo de la mezcla de reacción parcialmente neutralizada para producir una mezcla de producto; y para la recuperación del derivado furfural con la fórmula química (1) de la mezcla del producto. De esta manera, los reactivos y los productos pueden obtenerse de manera conveniente. Adecuadamente, al menos parte de los compuestos líquidos que contienen grupos hidroxilo son eliminados para producir la mezcla del producto. Tal eliminación puede incluir la eliminación de cualquier exceso de R-OH que se haya sido agregado al comienzo de la reacción, pero también cualquier agua que se haya formado durante la reacción. Como se indicó anteriormente, es ventajoso eliminar R-OH, especialmente en el caso de que R sea un grupo alquilo, antes de la neutralización. Por lo tanto, para la preparación de la mezcla del producto, cualquier resto de R-OH y agua formados puede eliminarse adecuadamente de la mezcla de reacción parcialmente neutralizada. Tal paso de eliminación puede

llevarse a cabo adecuadamente en forma de evaporación, evaporación instantánea o destilación. Posteriormente, la mezcla del producto puede usarse para recuperar el derivado furfural de la fórmula química (1). El derivado furfural se puede obtener por evaporación o destilación de la mezcla del producto. Cuando el paso de eliminación se realiza como una destilación, también otros productos, como el ácido levulínico, los ésteres de levulinato y el ácido fórmico, pueden recuperarse como fracciones en la purificación. La destilación puede llevarse a cabo en una o más columnas, como un experto en esta técnica puede concluir. La evaporación o destilación dará como resultado un residuo del fondo. Dicho residuo del fondo puede comprender catalizador ácido. El mismo puede asimismo comprender sales que se producen a partir de la neutralización de la mezcla de reacción ácida.

Todos los sólidos que se obtienen en cualquiera de los pasos del proceso pueden ser adecuadamente eliminados mediante filtración. Los sólidos comprenden en particular sustancias humínicas, que son el resultado de reacciones secundarias del material de partida, que contiene fructosa y/o glucosa. Otros sólidos pueden comprender sales sólidas, por ejemplo, sales que se obtienen como resultado de agregar el agente neutralizante a la mezcla de reacción ácida. Dichas sales pueden comprender adecuadamente sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos de ácidos inorgánicos, tales como sulfatos, fosfatos, cloruros o nitratos, cuando se usa un ácido inorgánico como catalizador ácido. También son posibles tales sales metálicas de ácidos orgánicos, tales como sales de metales alcalinos y/o alcalinotérreos de ácido oxálico, p-toluenosulfónico, metanosulfónico y trifluoroacético, cuando dichos ácidos han sido empleados como catalizador ácido. Cuando se ha usado un catalizador heterogéneo, se pueden formar sales sólidas de productos tales como ácido levulínico o ácido fórmico. La eliminación de sólidos se lleva a cabo adecuadamente mediante filtración de la mezcla de reacción ácida. De esta manera, el filtrado de la mezcla de reacción ácida es un líquido homogéneo que facilita la manipulación, como la agitación durante la neutralización. Los sólidos filtrados, como las sustancias humínicas, se lavan adecuadamente con agua para eliminar el catalizador ácido, si lo hay. El lavado se puede hacer adecuadamente con agua. En una realización alternativa, los sólidos se separan por medio de centrifugación.

Alternativamente, la eliminación de sólidos, es decir, por filtración o centrifugación, se realiza después de la neutralización en la mezcla de reacción parcialmente neutralizada. Debido a la neutralización, pueden haberse formado algunas sales sólidas. Dichas sales pueden ser adecuadamente eliminadas junto con la fracción de sustancias humínicas. Si se desea, la mezcla de reacción parcialmente neutralizada puede ser sometida al paso de evaporación para eliminar al menos algo del agua y, opcionalmente, el alcohol u otros componentes volátiles con el fin de concentrar los productos y los sólidos, de manera que casi todas, si no todas, las sales que se forman se precipiten y sean eliminadas junto con las sustancias humínicas.

Cuando se recupera el derivado furfural de la fórmula química (1) mediante evaporación o destilación, el residuo del fondo puede comprender cualquier catalizador ácido que permanezca y/o sales disueltas producidas por la neutralización. El residuo del fondo puede ser adecuadamente tratado para eliminar tanto de dicho catalizador ácido y tantas sales como sea posible, de modo que el residuo tratado restante pueda quemarse o disponerse de un modo ecológicamente viable. Para ello, el residuo del fondo preferiblemente se lava con un líquido acuoso. Como resultado, las sales y los ácidos solubles en agua se eliminarán adecuadamente del residuo.

El material de partida que contiene fructosa o glucosa puede ser seleccionado de entre una variedad de posibles materias primas. El material de partida puede comprender mono-, di-, oligo- o polisacáridos. Los componentes de particular interés en la biomasa son aquellas materias primas que contienen un monosacárido. Ejemplos de monosacáridos adecuados incluyen fructosa y mezclas de fructosa con otros monosacáridos, tales como otras hexosas y/o pentosas. Otras hexosas adecuadas incluyen, pero sin limitación, glucosa, galactosa, manosa y sus derivados oxidados, por ejemplo, ácido aldónico, derivados reducidos, por ejemplo, alditol, derivados eterificados, esterificados y amidados. Los carbohidratos de di y oligosacáridos que contienen más de una unidad de sacárido, se hidrolizan adecuadamente en el alcohol, dando como resultado una mezcla de di y / u oligosacáridos disueltos, unidades de sacárido monomérico y/o unidades de glucósido. Los ejemplos de disacáridos adecuados incluyen maltosa, lactosa, trehalosa, turanosa y sacarosa, prefiriéndose la sacarosa. La sacarosa es un elemento abundantemente disponible y, por lo tanto, resulta muy adecuada. Los disacáridos se pueden convertir fácilmente en unidades monoméricas. Ejemplos de oligosacáridos adecuados son fructo-oligosacáridos que se encuentran en muchos vegetales. Por oligosacáridos se entiende un carbohidrato que se compone de 3 a 10 unidades de monosacáridos. Los polisacáridos tienen más de diez unidades de monosacáridos. Estas son estructuras poliméricas formadas por unidades repetitivas unidas entre sí por enlaces glucosídicos. El número de unidades de monosacáridos en un polisacárido puede variar ampliamente y puede variar de 10 a 3000. Entre los polisacáridos adecuados el fructano, es decir, un polímero de restos de fructosa, y el levan, que está compuesto de restos D-fructofuranosil. También se pueden usar mezclas. Los flujos del proceso de hidrólisis a partir de la hidrólisis enzimática o catalítica de almidón, celulosa y hemicelulosa o de procesos de alcoholisis que ya contienen mono- y disacáridos pueden usarse adecuadamente como material de partida para el presente proceso. En vista de lo anterior, los monosacáridos preferidos son la fructosa, la glucosa y mezclas de las mismas. Un material de partida adecuado es el HFCS (*high fructose corn syrup*), es decir, el jarabe de maíz con alto contenido de fructosa, que comprende una gran cantidad de fructosa y algo de glucosa. El disacárido preferido es la sacarosa.

El material de partida de fructosa y/o glucosa puede además incluir glucósidos, tal como se describe en el documento WO 2012/091570.

5 Las condiciones en las que el presente proceso puede realizarse han sido descritas en general en la técnica anterior. El proceso puede convenientemente realizarse según se describe en el documento US 8877950. La
 10 reacción entre el material de partida con contenido de fructuosa y/o de glucosa con el compuesto R-OH incluye preferiblemente una temperatura de entre 175 a 225° C y un tiempo de residencia en proceso de flujo de 1 a 10 minutos. La presión está preferiblemente en el rango de los 5 a los 100 bares, más preferiblemente de 10 a 40
 15 bares. El proceso preferiblemente se realiza como un proceso continuo. Las condiciones para la neutralización no son críticas. La presión tiene poca influencia en la reacción. Por lo tanto, la presión puede variar entre amplios rangos, a discreción de la persona versada en la técnica. Presiones adecuadas incluyen aquellas que están en el rango de 0.1 a 40 bares. Asimismo, la temperatura para la neutralización puede seleccionarse de entre un rango amplio y se lo selecciona adecuadamente de modo que al menos parte de la mezcla de reacción
 ácida se neutralice a una temperatura entre un rango de 25 a 150 °C.

La presente invención será ilustrada por medio del siguiente ejemplo.

EJEMPLO

20 Para imitar un producto de reacción según la reacción descrita en el documento US 8877950, en el que se fabrica el éter metílico de 5-hidroximetilfurfural haciendo reaccionar un material de partida que contiene fructosa con metanol en presencia de ácido sulfúrico como un catalizador del ácido homogéneo, se preparó una
 25 composición de metoxi metil furfural (MMF), levulinato de metilo (ML), hidroximetilfurfural (HMF), agua, metanol, ácido sulfúrico, ácido levulínico y ácido fórmico. El pH de la composición fue inferior a 2.5. Se determinaron las cantidades de los productos deseados MMF, HMF y ML. En un experimento (Exp. No. 1) una parte de la composición se calentó a reflujo durante 1 hora, y los compuestos volátiles, como el metanol, se eliminaron a 60 ° C a presión reducida para imitar la recuperación de MMF y HMF. A continuación, se determinaron nuevamente las cantidades resultantes de MMF, HMF y ML en el líquido restante.

30 En otros tres experimentos (Exp. Nos. 2 a 4), se neutralizaron tres partes idénticas de la composición en condiciones ambientales agregando hidróxido de sodio acuoso sometido a una agitación vigorosa para alcanzar diferentes valores de pH. En la siguiente tabla se indican los valores de pH obtenidos después de la adición de las soluciones de hidróxido de sodio. Las diferentes mezclas de reacción parcialmente neutralizadas así
 35 obtenidas también fueron sometidas a reflujo durante 1 hora, y los compuestos volátiles, como el metanol, fueron eliminados a 60 ° C a presión reducida para imitar la recuperación de MMF y HMF. En cada una de las mezclas se determinaron las cantidades de MMF, HMF y ML de los líquidos restantes.

40 Se determinó la reducción relativa de los productos MMF, HMF y ML en las cuatro mezclas resultantes. Dichos resultados se muestran en el cuadro a continuación. Los números indican la proporción del producto, expresado en mol%, que había desaparecido después del periodo de reflujo y de eliminación de volátiles.

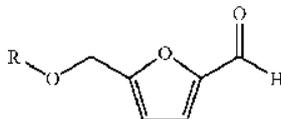
Tabla

Reducción de productos MMF, HMF y ML después de reflujo y eliminación de volátiles				
Experimento No.	pH	MMF, mol%	HMF, mol%	ML, mol%
1	<2.5	7	15	20
2	4.2	0	0	0
3	5.0	0	0	0
4	7.0	0	0	0

45 Los resultados muestran que la neutralización no necesita estar completa para evitar la degradación de MMF, HMF y ML. Al reducir solo parcialmente la mezcla de reacción ácida, se evita su degradación y al mismo tiempo se reduce la cantidad necesaria del agente de neutralización.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un derivado furfural que tiene la siguiente fórmula química (1)



(1)

en donde R representa hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo acilo; dicho proceso comprende hacer reaccionar un material de partida con contenido de fructuosa y/o de glucosa con un compuesto líquido que contiene un grupo hidroxilo de fórmula R-OH en presencia de un catalizador ácido a una temperatura de reacción en el rango de 150 a 300 ° C para producir una mezcla de reacción ácida que comprende el derivado furfural de fórmula química (1); dicha mezcla de reacción ácida tiene un valor de pH menor que 3;

neutralizar la mezcla de reacción ácida a un valor de pH en el intervalo de 3 a 6.5 para proporcionar una mezcla de reacción parcialmente neutralizada; y purificar la mezcla de reacción parcialmente neutralizada para recuperar el derivado furfural de fórmula química (1).

2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que el compuesto que contiene el grupo hidroxilo líquido es agua o metanol o una mezcla de los mismos
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que el catalizador ácido es un ácido de Brønsted seleccionado de entre el grupo que consiste en ácidos inorgánicos minerales, ácidos orgánicos y mezclas de los mismos.
4. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la mezcla de reacción ácida tiene un pH inferior a 2.
5. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la mezcla de reacción ácida se neutraliza agregando un hidróxido o alcóxido de metal alcalino o un alcalinotérreo.
6. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la mezcla de reacción ácida es sometida a un paso de separación antes de ser neutralizada, en donde parte del compuesto líquido que contiene grupos hidroxilo se separa de la mezcla de reacción ácida.
7. Proceso de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la mezcla de reacción parcialmente neutralizada es sometida a separación de al menos parte del compuesto líquido que contiene grupos hidroxilo de la mezcla de reacción parcialmente neutralizada para obtener un producto mixto; y para recuperar el derivado furfural con la fórmula química (1) de la mezcla del producto.
8. Proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la mezcla de reacción parcialmente neutralizada es sometida a evaporación para obtener la mezcla del producto.
9. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el derivado furfural con la fórmula química (1) es recuperado por evaporación o destilación para obtener el derivado furfural con la fórmula química (1) y un residuo de fondo que comprende un catalizador ácido.
10. Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el residuo de fondo se lava con un líquido acuoso.
11. Proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la mezcla de reacción ácida es neutralizada a una temperatura en el rango de los 25 a los 150 °C y a una presión de 0.1 a 40 bares.