

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 970 933**

51 Int. Cl.:

C07D 307/68

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2020** **PCT/EP2020/087129**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021** **WO21123240**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2020** **E 20838026 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024** **EP 4077294**

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

30 Prioridad:

20.12.2019 IT 201900025096

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

31.05.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

CAPUZZI, LUIGI y
CAROTENUTO, GIUSEPPINA

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 970 933 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico

5 El proyecto que condujo a la invención fue financiado por la Asociación Público-Privada de Cooperación de Industrias Biobasadas en el marco del programa de investigación e innovación Horizonte 2020 de la Unión Europea, en virtud del acuerdo de subvención n.º 745766.

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

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

En la bibliografía se conocen procedimientos de oxidación de HMF que permiten obtener ácido 2,5-furanodicarboxílico como producto principal.

20 El documento US 4.977.283 (Hoechst) describe un método para la oxidación de HMF en presencia de un catalizador metálico perteneciente al grupo del platino, llevado a cabo en un entorno acuoso a un pH máximo de 8. La patente muestra que, controlando el pH, es posible influir en las proporciones entre los diferentes productos y subproductos de oxidación. Según las indicaciones incluidas en la patente, el pH puede controlarse por medio de bases, tales como hidróxido de sodio o potasio, ácidos o disoluciones tampón, normalmente manteniendo un pH inferior a 8. La
25 reacción de oxidación se realiza a temperaturas entre 30 °C y el punto de ebullición del agua, preferiblemente entre 60 y 90 °C; el rendimiento de la reacción en comparación con el rendimiento teóricamente alcanzable se expresa en relación con la sal de disodio del ácido 2,5-furanodicarboxílico en disolución acuosa, y los ejemplos no muestran la recuperación del producto.

30 La solicitud de patente estadounidense 2008/0103318 (Battelle) describe un método de oxidación de HMF catalizada por platino soportado. En este documento también se destaca el cambio en la selectividad en función del pH, que debe mantenerse a un valor igual o inferior a 7, posiblemente usando bases débiles tales como carbonatos y bicarbonatos. El ácido 2,5-furanodicarboxílico es uno de los productos de oxidación descritos. No se recomienda el uso de bases fuertes tales como NaOH porque puede conducir a reacciones secundarias tales como reacciones de
35 desproporción (reacciones de Cannizzaro).

40 Sin embargo, los catalizadores metálicos usados en los procedimientos de oxidación de HMF descritos anteriormente están sujetos a envenenamiento y la consiguiente pérdida de actividad catalítica. Esto significa que, con frecuencia, es necesario sustituir o regenerar el catalizador, lo que añade costes al ya costoso uso de metales preciosos tales como el platino.

Otro procedimiento para la producción de FDCA catalizada por platino se describe en la patente EP 2 601 182 B1, en el que la reutilización del catalizador es posible gracias a la presencia de bases débiles; los ejemplos muestran el uso de NaHCO₃ o hidróxido de carbonato de magnesio y se llevan a cabo a una temperatura de 100 °C.

45 La solicitud de patente WO 2016/028488 A1 describe un procedimiento de oxidación en el que una disolución acuosa que contiene al menos el 5 % en peso de HMF se pone en contacto con una fuente de oxígeno de pH ácido o neutro en presencia de un catalizador heterogéneo a base de rutenio. Sin embargo, el procedimiento está limitado en cuanto a su selectividad para FDCA que, entre los diferentes productos de oxidación identificados, alcanza un máximo del 60 % en mol. Este valor máximo también se obtiene a presiones parciales de oxígeno muy altas (70 bar). Además, los productos de la reacción son sólidos y requieren operaciones complejas para separarlos del catalizador heterogéneo. Por tanto, sigue existiendo el problema de obtener selectivamente un alto rendimiento de FDCA y recuperar el producto a través de operaciones de separación simples, de manera que la producción industrial sea eficiente, incluso desde un punto de vista económico.

55 También existe la necesidad de producir FDCA que tenga propiedades que lo hagan adecuado para su uso en procedimientos de polimerización. La baja selectividad de los procedimientos conocidos conduce normalmente a la formación de muchos subproductos, tales como oligómeros y moléculas con un grupo funcional, sales o sustancias orgánicas conjugadas que pueden colorear el producto e influir en los procedimientos de polimerización.

60 Por otro lado, el procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico según la presente invención tiene la ventaja considerable de ofrecer un alto rendimiento de ácido 2,5-furanodicarboxílico usando un catalizador heterogéneo que comprende rutenio, que puede separarse mediante filtración simple y reciclarse varias veces manteniendo su actividad catalítica. Además, el FDCA se obtiene en forma disociada en el entorno de reacción; por
65 tanto, gracias a su solubilidad en agua, o bien puede recuperarse fácilmente del catalizador o bien puede purificarse a través de separaciones sólido/líquido sin necesidad de usar disolventes orgánicos. Se hace referencia adicional a

Gorbanev *et al.*, "Catalysis Letters", 141(12), 2011, páginas 1752-1760.

Por tanto, según un primer aspecto, la presente invención se refiere en particular a un procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico mediante la oxidación de una disolución acuosa de 5-hidroxiacetilfurfural, catalizada por un catalizador heterogéneo que comprende rutenio en presencia de oxígeno molecular y una base fuerte en condiciones de pH controlado a una temperatura preferiblemente superior a 100 °C.

En tales condiciones, a pesar del uso de una base fuerte, el catalizador heterogéneo que contiene rutenio es de hecho sorprendentemente selectivo para el ácido 2,5-furanodicarboxílico incluso en presencia de aire como oxidante y está incluso menos sujeto a ensuciamiento de la superficie del catalizador que los procedimientos conocidos.

Por tanto, una vez separado del producto de reacción en forma disociada en la disolución acuosa, el catalizador heterogéneo puede reciclarse varias veces en la reacción de oxidación manteniendo altos rendimientos de FDCA, incluso en pequeñas cantidades en comparación con el reactivo HMF. La disolución acuosa que contiene el producto de reacción en forma disociada se somete luego a una o más etapas de purificación opcionales y finalmente se acidifica, proporcionando FDCA en forma sólida.

Además, el procedimiento según la invención permite obtener fácilmente un ácido 2,5-furanodicarboxílico que es particularmente adecuado para su uso como monómero, en particular para la síntesis de poliésteres. De hecho, a través de una nanofiltración simple de la forma disociada de la sal del ácido 2, 5-furanodicarboxílico se obtiene un monómero con un bajo índice de amarilleamiento, indicador de la eliminación de oligómeros capaces de interferir con la polimerización.

Además, se describe un procedimiento de purificación de FDCA que comprende una etapa de nanofiltración de una disolución acuosa de FDCA en forma disociada, preferiblemente en forma de sal de sodio. Las operaciones de purificación de FDCA en forma sólida después de esta etapa de nanofiltración se ven facilitadas adicionalmente por la ausencia de oligómeros, ya que un simple lavado con agua es suficiente para obtener una composición de FDCA que tiene un alto grado de pureza y, en particular, que tiene un contenido limitado de impurezas que tienen un grupo funcional único, lo que lo hace particularmente adecuado para su uso como monómero para la síntesis de poliésteres.

Además, se describe una composición de FDCA con un alto grado de pureza y un bajo contenido de sales inorgánicas y ácidos monocarboxílicos residuales.

La invención se describirá en más detalle a continuación.

Un primer objeto de la presente invención es un procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) que comprende las etapas de:

1) oxidar una disolución acuosa de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF) en presencia de oxígeno molecular, de un catalizador heterogéneo que comprende rutenio y de una base fuerte a una temperatura superior a 100 °C, obteniéndose un producto de reacción que incluye una sal de ácido FDCA en disolución acuosa;

2) separar dicho catalizador heterogéneo a partir de dicho producto de reacción en disolución acuosa,

3) reutilizar dicho catalizador heterogéneo en la reacción de oxidación en la etapa 1), en el que dicho catalizador heterogéneo que comprende rutenio se selecciona del grupo que consiste en rutenio soportado, óxidos de rutenio soportados, hidróxidos de rutenio soportados, hidróxidos de rutenio no soportados y mezclas de los mismos, en el que, para los catalizadores soportados, el soporte se selecciona del grupo que consiste en carbono, óxidos no metálicos, grafito funcionalizado y combinaciones de los mismos.

Después de someterse posiblemente a una o más operaciones de purificación opcionales, el producto de reacción en disolución acuosa que incluye una sal de ácido FDCA separada en la etapa 2) mencionada anteriormente se neutraliza ventajosamente para permitir que el ácido FDCA así obtenido se separe posteriormente en forma sólida. Este procedimiento implica ventajosamente el uso de una cantidad de fase catalíticamente activa de desde el 0,5 % hasta el 10 % en peso con respecto al peso de HMF. También ofrece la posibilidad de reciclar el catalizador varias veces al tiempo que mantiene el rendimiento de la reacción por encima del 85 %, ventajosamente por encima del 90 %.

El material de partida que experimenta la oxidación en la etapa 1) del procedimiento según la presente invención es una disolución acuosa de 5-hidroxiacetilfurfural (HMF).

El HMF puede obtenerse mediante la deshidratación de azúcares, en particular de hexosas tales como la fructosa y la glucosa, derivadas de la hidrólisis y la posible isomerización de biomasa que contiene polisacáridos. La reacción de deshidratación puede llevarse a cabo según una variedad de técnicas que generalmente implican el uso de catalizadores ácidos y pueden implicar o no el uso de disolventes acuosos y no acuosos. Por ejemplo, el HMF

obtenido a partir de procedimientos que usan sales de amonio cuaternario tales como los descritos en las patentes EP 2 994 458 B1, EP 3 207 032 B1 o PCT/EP2019/068860 es un material de partida adecuado.

El HMF usado como material de partida para el procedimiento según la invención puede contener posiblemente subproductos del procesamiento de azúcares.

Ventajosamente se usa una disolución acuosa de HMF con un alto grado de pureza. Por ejemplo, es particularmente adecuada una disolución acuosa preparada a partir de una composición de HMF que tiene una pureza preferiblemente superior al 98,5 % y un contenido de sal de amonio cuaternario convertido en átomos de nitrógeno inferior al 0,25 % en peso en comparación con el HMF, preferiblemente inferior al 0,1 % en peso. De hecho, la presencia excesiva de sales de amonio cuaternario puede afectar de manera adversa a la selectividad del catalizador debido a la interacción con la fase activa.

La pureza del HMF se determina, por ejemplo, mediante análisis por HPLC/UV con calibración externa. Por ejemplo, el análisis por HPLC/UV puede realizarse usando una columna tal como "Phenomenex Gemini NX-C18" (150 mm × 3,0 mm × 5 µm; flujo: 0,5 ml/min; temperatura de la columna: 30 °C) y (A) una disolución acuosa al 1 % v/v de HCOOH y (B) acetonitrilo como eluyentes, con el siguiente gradiente:

min	% v/v de A	% v/v de B
0	95	5
5	90	10
10	60	40
15	10	90
17	10	90
20	95	5
22	95	5

Por ejemplo, el contenido de nitrógeno se determina mediante análisis elemental o análisis por cromatografía iónica usando un detector de conductividad (CI-CD). La cantidad de nitrógeno de la sal de amonio cuaternario puede determinarse estequiométricamente, por ejemplo, mediante la cuantificación del catión de amonio usando un patrón externo realizando un análisis cromatográfico por CI-CD con una columna Metrosep C4-100 (100 mm × 4,0 mm × 5 µm; flujo: 1,0 ml/min; temperatura de la columna: 30 °C) y una mezcla de ácido nítrico acuoso (7,5 mmol/l) y acetonitrilo al 20 % v/v como eluyente.

Se prefieren las composiciones de HMF que tienen uno o más componentes elegidos de ácidos orgánicos, compuestos que tienen al menos un grupo funcional ceto o aldehído (distinto de HMF), dímeros, oligómeros y huminas formados como subproductos de la reacción de deshidratación de los sacáridos de partida, en cantidades totales menores del 4 %, preferiblemente menores del 3 %, más preferiblemente menores del 1 % en peso con respecto al peso de HMF. También se prefieren particularmente las composiciones de HMF que tienen un contenido de furfural menor del 0,10 % en peso con respecto al peso de HMF.

Ventajosamente, la composición de HMF inicial incluye una cantidad de anómeros de azúcares y/o fructosa menor del 3 % en peso con respecto al peso de HMF, preferiblemente menor del 0,5 % e incluso más preferiblemente menor del 0,1 % en peso con respecto al peso de HMF. El contenido de fructosa puede determinarse, por ejemplo, mediante análisis por IC-PAD, usando una columna tal como Metrosep Carb 2 (250 mm × 4,0 mm × 5 µm; flujo: 0,7 ml/min; temperatura de la columna: 30 °C) y elución isocrática de una disolución acuosa de NaOH.

Un ejemplo de una composición adecuada es la obtenida mediante el procedimiento descrito en la solicitud de patente PCT/EP2019/068860.

En el procedimiento según la presente invención, la oxidación de HMF tiene lugar en una disolución acuosa y no requiere el uso de disolventes orgánicos, ya que las condiciones de pH garantizan que el producto de la reacción de oxidación, presente en forma disociada, sea fácilmente soluble en agua así como HMF. La concentración inicial de HMF en disolución acuosa está ventajosamente entre el 1,5 % en peso y el 35 % en peso, preferiblemente entre el 2 % (correspondiente a una razón en peso de HMF:H₂O de 1:50) y el 20 % en peso, más preferiblemente entre el 2 % y el 10 % en peso.

En el procedimiento según la invención, la sustancia oxidante responsable de la oxidación de HMF es el oxígeno molecular o un compuesto que contiene oxígeno molecular, tal como aire, aire enriquecido con oxígeno o mezclas de oxígeno con gases inertes. La reacción se lleva a cabo ventajosamente en un reactor cerrado a presión o haciendo pasar una corriente de O₂, aire o aire enriquecido con O₂ al reactor.

Aunque se ve favorecido por altas presiones de oxígeno, el procedimiento según la invención tiene la ventaja particular de que no las requiere necesariamente. De hecho, se realiza ventajosamente incluso con aire a presiones superiores a la presión atmosférica pero no mayores de 2 MPa (20 bar) y, en consecuencia, a una presión parcial de oxígeno inferior o igual a 0,5 MPa (5 bar). Esto permite limitar la cantidad de CO₂ desprendido durante la síntesis a través del efecto de fenómenos de combustión a altas temperaturas.

La etapa de oxidación en el procedimiento según la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador heterogéneo que contiene rutenio. Este catalizador se selecciona ventajosamente del grupo que comprende metal de rutenio soportado, óxidos de rutenio soportados, óxidos de rutenio no soportados, hidróxidos de rutenio soportados, hidróxidos de rutenio no soportados y mezclas de los mismos; se prefiere particularmente el uso de metal de rutenio soportado o mezclas de óxidos e hidróxidos de rutenio soportados, preferiblemente en forma de RuO₂ y Ru(OH)_x, respectivamente, siendo x ventajosamente desde 2 hasta 4, preferiblemente igual a 2 ó 4 y más preferiblemente igual a 4. Los óxidos de rutenio en los catalizadores de procedimiento según la presente invención pueden estar en forma hidratada.

Los materiales más adecuados para formar un soporte para dicho catalizador son, por ejemplo, carbono, óxidos no metálicos (tales como sílice y óxido de grafeno), grafito funcionalizado y combinaciones de los mismos, opcionalmente en forma de multicapas, siendo particularmente preferido el carbono. El material de soporte puede estar en forma nanoestructurada y/o funcionalizada; contiene la fase catalítica activa preferiblemente en cantidades de entre el 0,5 % y el 20 % en peso, más preferiblemente entre el 1 % y el 10 % en peso con respecto al catalizador, con el fin de tener un buen grado de dispersión de la fase estacionaria sobre la superficie del soporte.

En la presente invención, el catalizador preferido y más específicamente el soporte catalítico es una estructura microporosa (es decir, poros con una anchura no superior a aproximadamente 2,0 nm (20 Å) según la clasificación de la IUPAC) con una gran área de superficie específica que ventajosamente favorece una alta dispersión de la fase catalítica activa para mejorar la actividad y la selectividad globales. Se prefieren particularmente las estructuras supermicroporosas (con un tamaño de poro de 7-20 Ångstrom) y las estructuras ultramicroporosas (con un tamaño de poro menor de 7 Ångstrom). El área de superficie específica del catalizador según la presente invención es preferiblemente de entre 600 y 1200 m²/g, más preferiblemente de 700-1100 m²/g e incluso más preferiblemente de entre 800 y 1000 m²/g.

Por tanto, los catalizadores soportados según la invención se preparan preferiblemente partiendo de soportes que tienen un área de superficie específica de desde 800 hasta 1600 m²/g.

El área de superficie específica puede medirse según el método de BET divulgado en S. Brunauer, P.H. Emmett y E. Teller, J Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309, que mide la cantidad de gas adsorbido sobre la superficie de un material.

Dependiendo del valor del área de superficie específica del material, se usa nitrógeno o helio como gas.

En el presente documento, el área de superficie específica de BET de los materiales mesoporosos (valores de entre 50 y 400 m²/g) se mide determinando la cantidad de nitrógeno adsorbido a 77 K y una P/P₀ de aproximadamente 0,3 y suponiendo un área de sección transversal de nitrógeno o argón de 16,2 Å², después de desgasificar la muestra de catalizador a 100 °C durante la noche a vacío a aproximadamente 0,13*10⁻³ Pa.

En el presente documento, el área de superficie específica de BET de los materiales microporosos (valores de entre 400 y 1000 m²/g) se mide determinando la cantidad de helio adsorbido a 4,2 K y una P/P₀ de aproximadamente 0,3 y suponiendo un área de sección transversal de helio de 1 Å², después de desgasificar la muestra de catalizador a 100 °C durante la noche a vacío a aproximadamente 0,13*10⁻³ Pa.

Según un aspecto preferido de la presente invención, el valor de volumen de poro acumulado del catalizador es preferiblemente de desde 0,25 hasta 0,8 cm³/g, preferiblemente desde 0,3 hasta 0,6 cm³/g, su área de superficie específica microporosa es preferiblemente de desde 900 hasta 1100 m²/g y el tamaño microporoso es preferiblemente de desde 3,5 hasta 5 Ångstrom.

El catalizador a base de rutenio, ya sea metal de rutenio, un óxido o hidróxido o una mezcla de los mismos, en forma soportada, puede prepararse según técnicas conocidas por los expertos en la técnica.

Por ejemplo, los óxidos e hidróxidos soportados pueden prepararse dispersando finamente una sal metálica sobre el sustrato a través de injerto, sol-gel, tratamiento térmico, explosión de vapor, combustión, deposición, adsorción a partir de una disolución, coprecipitación o impregnación, por ejemplo, mediante impregnación por humedad incipiente o CVD (deposición química en fase de vapor).

La etapa de preparar el catalizador puede llevarse a cabo independientemente del procedimiento de oxidación según la presente invención o puede tener lugar en una etapa preliminar en el mismo.

Según un aspecto de la invención, el catalizador contiene rutenio como especie catalítica activa, posiblemente en

combinación con promotores estructurales capaces de mejorar su rendimiento. Por ejemplo, los óxidos y los óxidos mixtos de metales pueden actuar como promotores estructurales.

El procedimiento según la invención puede llevarse a cabo opcionalmente en presencia de uno o más catalizadores distintos de rutenio seleccionados de, por ejemplo, platino, paladio, hierro, manganeso, cobre, cobalto, níquel. Estos metales pueden usarse en forma de catalizadores soportados y en forma de metales mixtos, por ejemplo, polioxometalatos.

En una realización preferida del procedimiento según la invención, el catalizador incluye, o está compuesto más preferiblemente por, Ru soportado sobre carbono, preferiblemente en cantidades de entre el 1 % y el 10 % en peso, preferiblemente en combinación con promotores estructurales tales como sodio, cesio, bario, potasio, bismuto (por ejemplo, Na_2O).

Según un aspecto de la invención, durante la reacción de oxidación, se forman *in situ* óxidos e hidróxidos de rutenio mixtos tales como $\text{Ru}(\text{OH})_x + \text{RuO}_2/\text{C}$ a partir del metal de rutenio debido a la presencia de una base fuerte diluida tal como NaOH.

En otra realización preferida del procedimiento según la invención, el catalizador incluye, o está compuesto más preferiblemente por, $\text{Ru}(\text{OH})_x$ soportado sobre carbono.

En otra realización preferida del procedimiento según la invención, el catalizador incluye, o está compuesto más preferiblemente por, óxido de rutenio, preferiblemente en combinación con promotores estructurales, por ejemplo, sodio, cesio, bario, potasio, bismuto (por ejemplo, Na_2O).

El catalizador usado en el procedimiento según la presente invención se usa en cantidades limitadas con respecto a la cantidad de reactivo. Ventajosamente, la cantidad de catalizador metálico es menor del 10 % en peso con respecto al peso de HMF, preferiblemente menor del 8 % en peso e incluso más preferiblemente menor del 6 % en peso con respecto al peso de HMF; estando presente dicho catalizador en cantidades ventajosamente mayores del 0,5 %, preferiblemente mayores del 0,6 % en peso e incluso más preferiblemente mayores del 0,7 % en peso con respecto al peso de HMF.

La reacción de oxidación de 5-hidroximetilfurfural se realiza a una temperatura superior a 100 °C pero preferiblemente inferior a 160 °C, más preferiblemente a 150 °C o inferior y ventajosamente a 140 °C o inferior.

En presencia de un catalizador a base de rutenio, la eficacia catalítica es mayor para temperaturas de oxidación de 110 °C o superiores, por lo que se prefieren temperaturas de 120 °C o superiores y más preferiblemente temperaturas de 130 °C o superiores.

Las bases fuertes cuya presencia es necesaria para la realización de la etapa 1) de la presente invención tienen preferiblemente una solubilidad en agua a 25 °C de 45 g/l o mayor, más preferiblemente de 100 g/l o mayor e incluso más preferiblemente de 200 g/l o mayor. Ventajosamente, las bases fuertes de la presente invención se seleccionan del grupo que consiste en hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, amoniaco, hidróxido de amonio, hidróxido de bario, hidróxido de litio, hidróxido de cesio, hidróxido de estroncio, hidróxido de rubidio, trimetilamina, metilamina, dietilamina. Se prefieren las bases solubles con un grupo hidróxido, siendo particularmente preferido el hidróxido de sodio ya que facilita las operaciones de purificación posteriores.

Estas bases tienen la función de llevar la mezcla de reacción inicial a pH neutro y luego tamponar la acidez resultante de la formación de FDCA; se usan en cantidades necesarias para mantener el pH del entorno de reacción entre 6,5 y 9.

Estas bases fuertes se añaden preferiblemente de manera gradual durante el transcurso de la reacción en función de la velocidad de reacción (y el consiguiente cambio de pH), evitando tanto como sea posible la presencia de excesos en la mezcla de reacción que podrían conducir a reacciones de condensación y a la formación de óxidos de sodio, que tienen un efecto de pasivación sobre la fase activa del catalizador.

Por tanto, el pH es ventajosamente de 7 o superior y 8,5 o inferior, preferiblemente superior o igual a 7,5 e inferior o igual a 8.

En estas condiciones, se ha establecido que el catalizador mantiene su actividad catalítica prácticamente sin cambios, y su reutilización permite la producción selectiva de FDCA con una conversión prácticamente total del HMF. Puede reciclarse varias veces al tiempo que sigue manteniendo un rendimiento de producción de FDCA superior al 90 %.

Si la reacción se lleva a cabo introduciendo una base poco soluble tal como carbonato de magnesio básico en lugar de hidróxido de sodio, tiende a sedimentarse sobre la superficie del catalizador, reduciendo su actividad en comparación con el uso de NaOH alimentado de manera gradual, limitando la posibilidad de reciclarlo.

La base fuerte se alimenta preferiblemente como una disolución acuosa convenientemente diluida, es decir, a concentraciones preferiblemente de desde 50 g/kg hasta 350 g/kg, más preferiblemente desde 150 g/kg hasta 300 g/kg.

Esta etapa de oxidación 1) se lleva a cabo preferiblemente en reactores que se agitan de manera adecuada o en cualquier caso capaces de garantizar una gran área de superficie de contacto gas-líquido-sólido, tales como reactores con recirculación interna o externa, reactores con agitación mecánica o agitación inducida por gas o reactores de lecho fijo, por ejemplo, de bucle y chorro o de elevación por aire. Además de limitar los tiempos de reacción, que normalmente oscilan desde 12 horas hasta 6-8 horas, esta característica también tiene un impacto positivo sobre la actividad y la selectividad del catalizador.

Al final de la reacción de oxidación (etapa 1), el ácido 2,5-furanodicarboxílico producido según la presente invención está presente en disolución acuosa en forma disociada.

En la etapa 2) del procedimiento según la presente invención, el catalizador heterogéneo se separa a partir de este producto de reacción en disolución acuosa por medio de técnicas conocidas.

Según un aspecto del procedimiento según la invención, el catalizador heterogéneo en la etapa 2) se separa a través de al menos una operación elegida del grupo que consiste en filtración, decantación, centrifugación y separación mediante celdas electroquímicas o mediante precipitadores electrostáticos, depuradores húmedos o hidrociclones.

Esta separación se lleva a cabo ventajosamente a través de una o más operaciones de filtración idénticas o diferentes, realizadas en serie o en paralelo, por ejemplo, filtración por cinta, filtración por tambor rotatorio, filtración por filtro-prensa, filtración por bujía.

Entre las operaciones de filtración, se prefieren la microfiltración y la ultrafiltración, llevadas a cabo a través de membranas de material adecuado y, por ejemplo, con flujo tangencial.

La microfiltración de flujo tangencial (TFF), preferiblemente realizada sobre membranas cerámicas o de acero sinterizado, es particularmente adecuada para la separación del catalizador.

Según un aspecto preferido del procedimiento de la presente invención, el catalizador heterogéneo se separa a partir del producto de reacción en la etapa 2) a través de al menos una microfiltración de flujo tangencial; dicha microfiltración está acompañada ventajosamente por uno o más lavados de dicho catalizador con agua.

Esta operación de filtración se lleva a cabo ventajosamente a pH básico y una temperatura superior a 40 °C para mantener la sal de FDCA en disolución.

El catalizador así separado en la etapa 2) puede reutilizarse, según la etapa 3) del procedimiento de la invención, como tal o preferiblemente después de lavado y/o regeneración, en la etapa de oxidación 1).

Según esta etapa 3), el catalizador separado en la etapa 2) puede alimentarse a la reacción de oxidación en la etapa 1) solo o, preferiblemente, además de una alícuota de catalizador nuevo. Esta alimentación es ventajosamente en forma de una suspensión acuosa con una concentración preferiblemente no superior al 95 % en peso; de hecho, mantener el catalizador en suspensión ayuda a mantener la actividad catalítica correcta.

Estas operaciones de lavado y/o regeneración del catalizador separado en la etapa 2) se realizan ventajosamente usando agua y a una temperatura de 40-60 °C con el fin de disolver cualquier producto y subproducto de reacción que pueda adsorberse sobre la superficie del catalizador y restringir el ensuciamiento de la fase activa.

La cantidad de agua usada varía según la cantidad y la naturaleza de los productos y subproductos de reacción presentes; ventajosamente se llevan a cabo varias operaciones de lavado repetidas.

Según un aspecto preferido, el agua de lavado de catalizador se reutiliza para diluir el producto de reacción durante las posteriores operaciones de purificación de la sal de ácido 2,5-furanodicarboxílico. Este modo de operación es particularmente ventajoso porque, en general, permite el uso de pequeños volúmenes de agua al tiempo que aumenta los rendimientos de recuperación.

Una vez que se ha separado el catalizador, puede obtenerse FDCA en forma sólida neutralizando el producto de reacción en disolución acuosa. El FDCA así obtenido se recupera fácilmente usando técnicas conocidas, por ejemplo, una o más operaciones de separación elegidas de filtración, decantación, centrifugación. Alternativamente, puede obtenerse FDCA en forma sólida mediante cristalización a partir de la disolución acuosa de FDCA en forma de sal y posterior filtración.

La neutralización del producto de reacción se efectúa ventajosamente mediante la adición de ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico, ácido nítrico o ácido acético a concentraciones preferiblemente de entre el 20 % y el 70 %, más preferiblemente de entre el 40 % y el 60 %.

5 Si la base fuerte usada en la primera etapa es sosa cáustica, se usa ventajosamente ácido sulfúrico.

Un experto en la técnica será capaz de identificar fácilmente métodos de precipitación (por ejemplo, en cuanto a cantidad y método de adición del ácido) que permitirán un tamaño de partícula óptimo del precipitado y su nivel de recuperación que va a obtenerse, limitando la incorporación de las sales inorgánicas formadas en el propio precipitado y los demás productos intermedios o subproductos orgánicos que pueden estar presentes. El tamaño de partícula del precipitado afecta a la recuperación y a la eventual purificación del FDCA producido en forma sólida. El FDCA en forma sólida se purifica según técnicas conocidas. Por ejemplo, puede realizarse mediante lavado y posteriores separaciones sólido/líquido antes del secado final, mediante operaciones de cristalización o mediante extracción con disolvente orgánico (por ejemplo, acetona, metanol, etanol).

15 Entre las separaciones sólido/líquido, se prefieren las operaciones de filtración; ejemplos adecuados de las mismas son filtración por bujía, filtración por cinta, filtración rotatoria (centrífuga de tambor rotatorio), filtración por filtro-prensa, aunque se prefieren la filtración por bujía y la filtración por cinta. Estas operaciones se llevan a cabo preferiblemente en caliente (50-60 °C), pero tienen la ventaja de que no se requiere que se alcancen altas temperaturas, punto en el cual se favorecen los fenómenos de condensación; pueden verse facilitadas diluyendo el producto de reacción con agua. También posibilitan la retirada de las sales derivadas de las operaciones de acidificación y los productos de oxidación parcial de HMF (por ejemplo, ácidos monocarboxílicos residuales), que afectan a las propiedades del producto final. También permiten el lavado adicional del FDCA en forma sólida.

25 Según un aspecto particularmente ventajoso, cuando el FDCA se separa en forma sólida mediante filtración, el producto de reacción neutralizado se diluye adecuadamente usando el agua de lavado de catalizador.

Después de la etapa 2) y antes de la precipitación de FDCA, el procedimiento incluye una etapa (opcional) de purificación de la sal de ácido 2,5-furanodicarboxílico presente en el producto de reacción por medio de técnicas conocidas, por ejemplo, a través de una o más operaciones de separación por membrana (filtración), pase a través de resinas de intercambio iónico de blanqueo o reacciones de hidrogenación. Esta purificación se realiza preferiblemente a través de al menos una operación de filtración por membrana de nanofiltración; esta operación retira eficazmente los productos de condensación de alto peso molecular (oligómeros) que colorearían el producto terminado a partir de la sal de ácido 2,5-furanodicarboxílico.

35 De hecho, el análisis colorimétrico del FDCA sólido obtenido según esta realización mediante espectrofotometría muestra un índice de amarilleamiento (índice de amarilleamiento, YI) que es ventajosamente inferior a 20, más ventajosamente inferior a 15 e incluso más ventajosamente igual o inferior a 5. Sin desear estar vinculado a ninguna teoría, la presencia de impurezas que dan lugar a este índice de amarilleamiento parece tener una influencia adversa sobre la polimerización, en particular sobre el grado de polimerización y la viscosidad (ramificación).

Dependiendo de las características del producto de reacción sometido a la operación de filtración, un experto en la técnica será capaz de seleccionar el tipo de membrana que va a usarse, teniendo en cuenta el material del que está fabricada, sus propiedades electroquímicas y su porosidad. Basándose en las características del material seleccionado, el experto en la técnica también será capaz de seleccionar fácilmente las condiciones de pH y las presiones de funcionamiento óptimas para cada operación de separación y evaluar la deseabilidad de realizar una o más etapas de diafiltración (es decir, dilución del retenido mediante la adición de agua y repetición de la operación de separación).

50 Por ejemplo, las operaciones de filtración normalmente se llevan a cabo usando tanto membranas orgánicas de origen natural (por ejemplo, caucho, polisacáridos) o membranas sintéticas (por ejemplo, membranas poliméricas) como membranas inorgánicas, tales como membranas de cerámica, metal o vidrio.

Entre las membranas orgánicas, se prefieren poliamidas, poliimidas, polialquilenos, poliéter imidas, poliéter éteres, poli(éter cetonas), policarbonatos, acetato de celulosa y derivados, siendo particularmente preferidas las membranas fabricadas de polipiperazinamida con bajo rechazo de sales orgánicas.

Ejemplos específicos de membranas orgánicas adecuadas son polisulfonas, poliamidas aromáticas, polipiperazinamida, polietileno, politetrafluoroetileno (PTFE), polipropileno, poli(alcohol vinílico), poliestireno, polibencimidazoles (PBI), polifenilenos, polifosfazenos, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), poliéter sulfonas (PES), poliacrilonitrilo (PAN), poli(cloruro de vinilo) (PVC).

Son adecuadas tanto membranas isotrópicas (o simétricas) y anisotrópicas (o asimétricas) como membranas compuestas. Preferiblemente se usan las membranas anisotrópicas.

65 En este procedimiento se usan preferiblemente membranas densas (con tamaño de poro de < 1 nm) en la fase de

purificación opcional. También pueden usarse ventajosamente membranas porosas (es decir, con un tamaño de poro de entre 1 nm y 10 µm, por ejemplo, membranas macroporosas de > 50 nm, membranas mesoporosas de entre 2 nm y 50 nm o membranas microporosas de entre 1 nm y 2 nm), particularmente durante la etapa 2) de separar el catalizador a partir del producto de reacción.

Las membranas usadas en la etapa de purificación por nanofiltración según la invención tienen un tamaño de poro promedio de 5 nm o menos, incluso más ventajosamente un tamaño de poro promedio correspondiente a un corte de peso molecular o MWCO de desde aproximadamente 700 hasta aproximadamente 300 Da. Estas características hacen que la separación de sales de sodio de FDCA sea particularmente eficiente.

Las membranas pueden formarse en diferentes configuraciones, por ejemplo, en formas planas, tubulares, capilares o de fibras huecas. Las membranas planas pueden usarse cuando están en sistemas de tipo filtro-prensa, en sistemas rotatorios o envueltas en módulos en espiral para aumentar la razón de área de superficie/volumen ocupado.

Las operaciones de separación por membrana según la invención pueden llevarse a cabo de manera discontinua o continua; dependiendo del caso, se usa preferiblemente un método de filtración de flujo normal (perpendicular) o tangencial. Se prefieren las operaciones de separación por membrana en un régimen de flujo tangencial.

Las operaciones de nanofiltración se llevan a cabo preferiblemente según la invención usando membranas de un material elegido del grupo que consiste en polisulfonas, polipiperazinamida, poliamida, poliimida.

Según un aspecto preferido, la nanofiltración se lleva a cabo en flujo tangencial (TFF) con membranas poliméricas enrolladas en espiral.

Ventajosamente se realizan varias operaciones de nanofiltración en serie, posiblemente precedidas por dilución y/o seguidas de una serie de diafiltraciones. La cantidad de agua añadida varía según la cantidad y el tipo de productos y subproductos de reacción presentes.

Según un aspecto particularmente ventajoso, se usa el agua de lavado de catalizador en la operación de purificación por nanofiltración.

Un experto en la técnica será capaz de identificar fácilmente las condiciones de funcionamiento apropiadas para mantener la sal de sodio de FDCA en disolución, evitando una dilución excesiva y, al mismo tiempo, minimizando el ensuciamiento de la membrana.

Para este fin, la concentración del producto de reacción que se somete a nanofiltración también se mantiene preferiblemente por debajo de 50 g/kg para limitar la precipitación de la sal de 2,5-FDCA que tendería a provocar el ensuciamiento de la membrana.

El permeado se concentra ventajosamente hasta valores adecuados para facilitar la recuperación de FDCA en disolución por medio de técnicas conocidas, por ejemplo, mediante evaporación.

Esta concentración se realiza preferiblemente mediante ósmosis, teniendo cuidado de mantener las condiciones de solubilidad para la sal de FDCA para evitar que precipite sobre la membrana. Luego se obtiene FDCA en forma sólida tal como se describió anteriormente.

Ventajosamente, el FDCA obtenido tiene una pureza de más del 98,5 %, más ventajosamente de más del 99 % e incluso más ventajosamente de más del 99,5 %, y un contenido de sales inorgánicas (por ejemplo, sulfatos) de menos de 500 ppm y un contenido de ácidos monocarboxílicos residuales de menos del 1 %, preferiblemente de menos del 0,5 % en peso con respecto al peso de FDCA, lo que lo hace particularmente adecuado para su uso como monómero en la síntesis de poliésteres.

Además, se describe una composición de FDCA caracterizada por un ácido 2,5-furanodicarboxílico de una pureza superior al 99 %, preferiblemente superior al 99,5 %, un contenido de sales inorgánicas de menos de 500 ppm y un contenido de ácidos monocarboxílicos de menos del 1 %, preferiblemente de menos del 0,5 % en peso y más preferiblemente de menos del 0,1 % en peso, con respecto al peso de FDCA. Entre los ácidos monocarboxílicos, la composición de FDCA de la invención comprende ventajosamente una cantidad de ácido 2-furanacético del 0,1 % en peso con respecto al peso de FDCA o inferior (preferiblemente del 0,05 % o inferior) y/o una cantidad de ácido levulínico ventajosamente del 0,1 % o inferior (preferiblemente del 0,05 % o inferior) en peso con respecto al peso de FDCA.

La pureza y el contenido de ácidos monocarboxílicos se determinan, por ejemplo, mediante análisis por HPLC/PDA después de una calibración externa. Por ejemplo, el análisis por HPLC/PDA puede llevarse a cabo usando una columna Rezex del tipo "ROA-Organic Acid H+(8 %)" de 300 × 7,8 mm mediante elución isocrática de una disolución acuosa de H₂SO₄ 0,005 N con un flujo de 0,6 ml/min a una temperatura de 60-65 °C, registrando a 254 nm y

285 nm.

El contenido de sales inorgánicas, y en particular de aniones inorgánicos, se determina, por ejemplo, mediante cromatografía iónica con detector de conductividad (CI-CD) usando una columna "Metrosep A Supp 5" de 250 mm × 4,0 mm × 5 µm como fase estacionaria, por ejemplo, basada en poli(alcohol vinílico) con grupos amonio cuaternario, mediante elución isocrática de una disolución acuosa de Na₂CO₃ 3,2 mM + NaHCO₃ 1 mM; flujo: 0,7 ml/min; temperatura de la columna 30 °C.

Además, se describe el uso de esta composición en reacciones de polimerización, en particular para la síntesis de poliésteres.

Las composiciones anteriores pueden obtenerse ventajosamente sometiendo una disolución acuosa de FDCA en forma disociada a al menos una etapa de nanofiltración seguido de neutralización, precipitación y purificación con al menos un lavado con agua seguido de separación sólido/líquido.

Además, se describe un procedimiento de purificación de FDCA que comprende una etapa de nanofiltración de una disolución acuosa de FDCA en forma disociada, seguido de precipitación del FDCA, y una etapa de lavado del FDCA así obtenido en forma sólida con agua.

Según un aspecto de dicho procedimiento de purificación, dicha disolución acuosa de FDCA en forma disociada se prepara ventajosamente según el procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico descrito anteriormente, en particular el obtenido después de la etapa 2) de separación a partir del catalizador.

Según otro aspecto, dicha disolución acuosa de FDCA en forma disociada se prepara ventajosamente mediante un procedimiento de oxidar una disolución acuosa de HMF en presencia de un gas que contiene oxígeno y un catalizador soportado que contiene un metal del grupo del platino, preferiblemente platino, llevado a cabo en una disolución acuosa en la que el pH se mantiene por encima de 7 y por debajo de 12, preferiblemente a través de la adición de bases débiles o la adición progresiva de base fuertes. Ejemplos de bases débiles son bicarbonato de sodio, bicarbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, hidróxido de magnesio, tampones fosfato dibásico y tribásico, y mezclas de los mismos. Incluso más ventajosamente, dicha disolución acuosa de FDCA en forma disociada se prepara según el procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico descrito en la patente EP 2 601 182 B1.

En ambos casos, la disolución de HMF inicial se prepara ventajosamente a partir de una composición de HMF obtenida tal como se describe en la solicitud de patente PCT/EP2019/068860.

Los procedimientos según la invención pueden llevarse a cabo tanto en forma discontinua como continua y ventajosamente no requieren el uso de disolventes orgánicos.

Ahora se describirá el procedimiento según la invención de manera no exhaustiva en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

El catalizador usado en los siguientes ejemplos se preparó a partir de una disolución acuosa de RuCl₃ (8,3 mM) y un soporte de carbón activado con un área de superficie específica de 1500 m²/g. Se usaron aproximadamente 286 ml de disolución para aproximadamente 10 g de soporte. Después de 15 minutos de agitación vigorosa, se separó el sólido, se lavó con agua desmineralizada y se secó durante la noche a 50 °C.

Se trató el polvo obtenido con NaOH (1,0 M, aproximadamente 28 ml) con agitación durante 24 h. Luego se secó el sólido a 140 °C durante 24 horas adicionales, lo que produjo un catalizador de Ru(OH)₃/C que contenía aproximadamente el 5 % de rutenio.

Ejemplo 1

Etapa 1)

Se cargaron 1 kg de una disolución acuosa al 2 % de HMF (20 g de HMF/kg) y un catalizador soportado a base de hidróxido de rutenio (Ru(OH)_x al 5 %/C preparado tal como se describió anteriormente, x=3) en un autoclave de 2 l con el fin de tener una razón en peso de Ru/HMF del 5 %.

Se llevó el reactor a una presión de 20 bar con aire y se calentó hasta una temperatura interna de 130 °C.

Se alimentó un flujo de aire de 150 NI/h al reactor durante 16 horas, alimentando continuamente una disolución acuosa de sosa cáustica (150 g/kg) para mantener un valor de pH constante entre 7,5 y 8.

Etapa 2)

Se filtró la disolución acuosa final que contenía el producto de reacción (sales de FDCA y productos intermedios de reacción) a partir del catalizador (a través de un septo de 0,22 μm de diámetro de Millipore) y se analizó mediante cromatografía de líquidos-PDA en una columna Rezex con H_2SO_4 0,005 N como eluyente (flujo = 0,6 ml/min; temperatura = 60 °C).

Se obtuvo un rendimiento de síntesis del 88 %, calculado como la razón de la concentración molar de la sal de 2,5-FDCA en la disolución de síntesis obtenida mediante análisis cromatográfico con respecto a la calculada teóricamente teniendo en cuenta la concentración molar inicial de la disolución de HMF alimentada al procedimiento.

Etapa 3)

Se reutilizó el catalizador recuperado mediante filtración en la etapa 2) como tal en las condiciones de procedimiento notificadas para la etapa 1). Aunque las condiciones para la recuperación del catalizador de la etapa 2) no se habían optimizado, se obtuvo un rendimiento de síntesis de 2,5-FDCA del 78 %, calculado tal como se indicó anteriormente.

Ejemplo comparativo 1

Etapa 1)

Se cargaron 1 kg de una disolución acuosa al 2 % de HMF (20 g de HMF/kg) y un catalizador soportado a base de hidróxido de rutenio ($\text{Ru}(\text{OH})_3$ al 5 %/C como en el ejemplo 1) en un autoclave de 2 l con el fin de tener una razón en peso de Ru/HMF del 5 %. Se cargó el reactor con hidróxido de magnesio con una razón molar con respecto a HMF de 1:2.

Se llevó el reactor a una presión de 20 bar con aire y se calentó hasta una temperatura interna de 130 °C, luego se alimentó un flujo de aire de 150 Nl/h durante 16 horas.

Etapa 2)

Se separó la disolución acuosa final que contenía el producto de reacción (sales de FDCA y productos intermedios de reacción) a partir del catalizador mediante filtración (a través de un septo de 0,22 μm de diámetro de Millipore) y se analizó mediante cromatografía de líquidos-PDA en una columna Rezex con H_2SO_4 0,005 N como eluyente (flujo = 0,6 ml/min; temperatura = 60 °C).

Se obtuvo un rendimiento de síntesis del 83 %, calculado como la razón de la concentración molar de la sal de 2,5-FDCA en la disolución de síntesis obtenida mediante análisis cromatográfico con respecto a la calculada teóricamente teniendo en cuenta la concentración molar inicial de la disolución de HMF alimentada al procedimiento.

El catalizador separado se ha caracterizado en cuanto a área de superficie específica, distribución de tamaño de poro y volumen de poro acumulado y se ha comparado con los del catalizador nuevo y con los del catalizador recuperado después del ejemplo 1 (catalizador recuperado mediante filtración antes de su reutilización).

Catalizador	Base	Área de superficie específica de microporos (medida con He) [m^2/g]	Volumen de poro [cm^3/g]
Nuevo	-	977	0,58
Ejemplo comparativo 1 (después del 1 ^{er} uso)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	190	0,02
Ejemplo 1 (después del 1 ^{er} uso)	NaOH	942	0,55

Puede observarse una reducción drástica del área de superficie específica y del volumen de poro accesible en el ejemplo comparativo 1 en el que se ha usado una base insoluble más débil como el $\text{Mg}(\text{OH})_2$. En cambio, se han conservado las características catalíticas en presencia de una base fuerte soluble en el ejemplo 1.

El ensuciamiento de la superficie activa también se confirma mediante análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) del perfil de composición atómica (véase la tabla a continuación), lo que demuestra una cantidad relevante de magnesio depositada sobre el rutenio con respecto a sodio que limita las actividades catalíticas del óxido/hidróxido de rutenio:

Catalizador	Base	Ru [%]	Magnesio [%]	Sodio [%]
Nuevo	-	1,1	-	1,3
Ejemplo comparativo 1 (después del 1 ^{er} uso)	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	0,1	15,1	1,2
Ejemplo 1 (después del 1 ^{er} uso)	NaOH	1,05	-	1,8

Los espectros de XPS se recopilaron usando un espectrómetro Escalab 200-C VG con un analizador hemisférico de 5 canales, equipado con una fuente de ánodo doble que transmite por separado rayos X no monocromáticos correspondientes a la línea de Mg K α (energía = 1253,6 eV, anchura de línea = 0,7 eV) y a la línea de Al K α (energía = 1486,6 eV, anchura de línea = 0,8 eV) y una presión en la cámara de análisis durante la medición de aproximadamente 5×10^{-9} mbar. El área analizada fue de 3 mm².

Etapa 3)

Se reutilizó el catalizador recuperado mediante filtración en la etapa 2) como tal en las condiciones de procedimiento notificadas para la etapa 1). Se obtuvo un rendimiento de síntesis de 2,5-FDCA de tan sólo el 67 %, calculado tal como se indicó anteriormente.

Ejemplo 2

Etapa 1)

Se cargaron 10 kg de una disolución acuosa al 10 % de HMF (100 g de HMF/kg) y un catalizador soportado a base de hidróxido de rutenio (Ru(OH)_x + RuO₂ al 5 %/C), en el que x = 3, con el fin de tener una razón en peso de Ru/HMF del 0,75 %, en un reactor de bucle y chorro de 10 l.

Se llevó el reactor a una presión de 20 bar con aire y se calentó hasta una temperatura interna de procedimiento de 130 °C.

Se alimentó un flujo de aire de 20 NI/min al reactor durante 8 horas, alimentando continuamente una disolución acuosa de sosa cáustica (250 g/kg) a una velocidad de flujo variable controlada directamente por un aparato de control y gestión de pH para la etapa de procedimiento para mantener el valor de pH entre 7,5 y 8.

Etapa 2)

Se separó la disolución acuosa final que contenía el producto de reacción (sales de FDCA y productos intermedios de reacción) a partir del catalizador mediante filtración tangencial en un filtro de acero sinterizado de 2 μ m y se analizó mediante cromatografía de líquido tal como se muestra en el ejemplo anterior.

Se obtuvo un rendimiento de síntesis de 2,5-FDCA del 95 % en comparación con el calculado teóricamente teniendo en cuenta la concentración inicial de la disolución de HMF alimentada al procedimiento.

Etapa 3)

Se lavó el catalizador recuperado a través de filtración durante la etapa 2) con agua a 50 °C, se filtró y se reutilizó en las condiciones de procedimiento notificadas para la etapa 1). Se repitió varias veces la operación de reutilización. La tabla muestra los resultados para el rendimiento, calculado como la razón de la concentración de la sal de 2,5-FDCA en la disolución de síntesis con respecto a la calculada teóricamente teniendo en cuenta la concentración inicial de disolución de HMF alimentada al procedimiento:

Reutilización	Rendimiento (%)
I	98,2
II	90,8
III	91,9
IV	90,8

Se diluyó de manera apropiada la disolución de sal de 2,5-FDCA hasta una concentración de 10 g/kg. Se procesó la disolución mediante un sistema de nanofiltración por membrana enrollada en espiral con flujo tangencial usando una membrana con un corte de 300-500 Da en polipiperazinamida. El procedimiento descrito de esta manera, que funcionaba en una condición de flujo constante de 10-15 l/h/m², permitió lograr un rechazo de sales de las sales procedentes del monómero del 38 %.

El retenido contenía impurezas derivadas de los fenómenos de condensación aldólica (sustancias coloreadas, YI=80).

Posteriormente se concentró el permeado que contenía la disolución acuosa de la sal de sodio de 2,5-FDCA mediante procedimientos osmóticos hasta una concentración no superior a 50 g/kg. El rendimiento de recuperación total para el monómero fue del 85 % en peso (en comparación con el FDCA producido).

Se recuperó 2,5-FDCA en forma de ácido mediante procedimientos de precipitación con ácido sulfúrico diluido 5 M. Se recuperó el sólido precipitado mediante filtración por bujía de la suspensión obtenido y luego se lavó y se secó.

- 5 Se analizó la composición de FDCA obtenida mediante cromatografía de líquidos para evaluar la pureza del propio monómero tal como se indicó anteriormente.

- 10 Se evaluó el contenido de sulfato residual por medio de cromatografía iónica con un detector de conductividad (Metrohm CI-CD) usando una columna "Metrosep A Supp 5" (250 mm × 4,0 mm × 5 µm) con poli(alcohol vinílico) que portaba grupos amonio cuaternario como fase estacionaria (elución isocrática de una disolución acuosa de Na₂CO₃ 3,2 mM + NaHCO₃ 1 mM; flujo: 0,7 ml/min; temperatura de la columna: 30 °C).

El contenido de sulfato fue menor de 200 ppm.

- 15 El monómero obtenido tenía una pureza del 99,5 %, un contenido de ácido furoico de menos del 0,05 %, un contenido de furanocarboxialdehído del 0,3 % y un contenido de ácido formilfuroico del 0,02 %.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la síntesis de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) que comprende las etapas de:
 - 5 1) oxidar una disolución acuosa de 5-hidroximetilfurfural (HMF) en presencia de oxígeno molecular, de un catalizador heterogéneo que comprende rutenio y de una base fuerte a una temperatura superior a 100 °C, obteniéndose un producto de reacción en disolución acuosa que comprende una sal de ácido FDCA;
 - 10 2) separar dicho catalizador heterogéneo a partir de dicho producto de reacción en disolución acuosa,
 - 3) reutilizar dicho catalizador heterogéneo en la reacción de oxidación en la etapa 1),en el que dicho catalizador heterogéneo que comprende rutenio se selecciona del grupo que consiste en rutenio soportado, óxidos de rutenio soportados, hidróxidos de rutenio soportados, hidróxidos de rutenio no soportados y mezclas de los mismos,
en el que, para los catalizadores soportados, el soporte se selecciona del grupo que consiste en carbono, óxidos no metálicos, grafito funcionalizado y combinaciones de los mismos.
- 20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que dicha base fuerte tiene una solubilidad en agua a 25 °C de 45 g/l o mayor.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en el que el pH se mantiene desde 6,5 hasta 9 durante la oxidación en la etapa 1).
- 25 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en el que la oxidación en la etapa 1) se lleva a cabo a una temperatura inferior a 160 °C.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicha separación del catalizador heterogéneo en la etapa 2) se lleva a cabo mediante al menos una operación seleccionada del grupo que consiste en: filtración, decantación, centrifugación y separación mediante celdas electroquímicas, precipitadores electrostáticos, depuradores húmedos o hidrociclones.
- 30 6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que dicha separación del catalizador heterogéneo en la etapa 2) se lleva a cabo a través de al menos una microfiltración de flujo tangencial.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en el que el catalizador se lava y/o regenera después de la etapa 2) y antes de su reutilización en la etapa 3).
- 40 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que, después de la etapa 2), dicho producto de reacción en disolución acuosa se purifica mediante al menos una operación de nanofiltración.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 y 8, en el que el catalizador se lava con agua y el agua de lavado de catalizador resultante se usa en la operación de purificación mediante nanofiltración.
- 45 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el producto de reacción en disolución acuosa se somete a neutralización y posterior separación del ácido FDCA así obtenido en forma sólida.