

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 986 506**

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/EP2020/087075**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.06.2021** **WO21123206**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2020** **E 20838453 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2024** **EP 4077295**

54 Título: **Tratamiento térmico y con agua de ácido 2,5-furandicarboxílico purificado**

30 Prioridad:

20.12.2019 EP 19218639

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

11.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KOLSTAD, JEFFREY JOHN;
DE SOUSA DIAS, ANA SOFIA VAGUEIRO;
SIJBEN, JOHANNES MARIA FRANCISCUS;
ALMEIDA, ANA RITA MARTINS GUERREIRO
ROCHA y
GONZALEZ JIMENEZ, INES DACIL

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES, S.L.P.

ES 2 986 506 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

Tratamiento térmico y con agua de ácido 2,5-furandicarboxílico purificado

5 Campo técnico

[0001] La presente invención se refiere a un proceso para producir una composición de ácido carboxílico, a la composición de ácido carboxílico respectiva y a un material de partida para la producción de polialquilenfuranoato.

10 Antecedentes

[0002] Se sabe en la técnica que el ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) es un componente muy prometedor para reemplazar los monómeros basados en petróleo en la producción de polímeros de alto rendimiento. En los últimos años, el FDCA y el novedoso polietilenfuranoato de poliéster (PEF) de origen vegetal, un plástico completamente reciclable con propiedades de rendimiento superiores en comparación con los plásticos basados en petróleo ampliamente utilizados en la actualidad, han llamado mucho la atención. Estos materiales podrían contribuir significativamente a reducir la dependencia de los polímeros y plásticos derivados del petróleo, y al mismo tiempo permitir una gestión más sostenible de los recursos globales. De forma correspondiente, se llevó a cabo una investigación exhaustiva en el campo para llegar a una tecnología para producir FDCA y PEF de una manera comercialmente viable, para permitir una comercialización exitosa de estos prometedores materiales.

[0003] El FDCA se obtiene normalmente como una composición de ácido carboxílico en bruto mediante oxidación de moléculas que tienen restos furano, p. ej., 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) y los correspondientes ésteres de 5-HMF o éteres de 5-HMF y materiales de partida similares, que normalmente se obtienen a partir de azúcares de origen vegetal, p. ej., por deshidratación del azúcar. Del estado de la técnica se conoce una amplia variedad de procesos de oxidación, que comprenden, p. ej., procesos catalizados enzimáticos o metálicos.

[0004] Una de las técnicas más establecidas en el campo utiliza un sistema catalizador que comprende cobalto, manganeso y bromo para oxidar compuestos que tienen un resto furano a FDCA usando oxígeno o aire como agente oxidante. Los procesos respectivos que son aplicables a una amplia variedad de materiales de partida se divulgan, por ejemplo, en los documentos WO 2014/014981 A1 o WO 2011/043660 A1.

[0005] En la mayoría de los casos, la pureza obtenible para la composición de ácido carboxílico en bruto en los procesos mencionados anteriormente no es suficiente para lograr el grado de pureza requerido para la polimerización de FDCA a PEF u otros polímeros de alto rendimiento. Por lo tanto, se han desarrollado procesos de purificación para purificar aún más las composiciones de ácido carboxílico en bruto con el fin de producir una composición de ácido carboxílico purificada. Estos procesos comprenden, p. ej., etapas de hidrogenación, etapas posteriores a la oxidación, etapas de destilación, etapas de recristalización o métodos similares, a menudo combinadas con esquemas de purificación integrales con varias etapas de lavado y aislamiento de la composición de ácido carboxílico obtenida. Algunos procesos de purificación de ejemplo se divulgan, p. ej., en los documentos WO 2015/030590, WO 2016/195500, WO 2014/014981 A1 o WO 2016/195499 A1.

[0006] A pesar del esfuerzo integral de mejorar los procesos existentes para obtener un FDCA suficientemente puro (a veces FDCA de calidad de polímero etiquetado), los resultados obtenidos mediante los procesos de purificación conocidos a menudo no son completamente satisfactorios. Si bien los procesos de la técnica anterior para purificar FDCA en bruto a menudo proporcionan buenos resultados con respecto al ácido 5-formil-2-furancarboxílico (FFCA), es decir, en la mayoría de los casos la impureza dominante obtenida por oxidación incompleta de los materiales de partida, estos métodos en muchos casos no logran una reducción suficiente de otras impurezas comunes, algunos de los cuales pueden estar presentes en cantidades significativas según el proceso utilizado para la oxidación. En particular, varios procesos de la técnica anterior no proporcionan una reducción suficiente de la cantidad de ácido 2-furancarboxílico (FCA), es decir, el monoácido que corresponde a FDCA, que a menudo se produce durante la oxidación, p. ej., por descarboxilación de FDCA.

[0007] Asimismo, se aceptó en el campo que las partículas sólidas de FDCA que se obtienen con procesos de purificación de la técnica anterior a menudo tienen propiedades físicas y mecánicas menos deseables. Estas propiedades comprenden, p. ej., mayores cantidades de finos indeseables en el producto sólido, es decir, partículas muy pequeñas que a menudo tienen forma de fragmentos de vidrio roto y, en general, una menor resistencia de las partículas obtenidas. Otras propiedades menos deseables comprenden, p. ej., aglomerados que pueden formarse durante los procedimientos de aislamiento y secado, dando como resultado partículas inusualmente grandes. Estas propiedades hacen que el manejo de partículas sea significativamente más difícil y costoso que el de los diácidos basados en petróleo más comunes. Por ejemplo, es más difícil verter el producto FDCA sólido o introducirlo a través de tubos y tuberías. Asimismo, las propiedades de almacenamiento del FDCA sólido también son menos deseables ya que las partículas muchas veces tienden a adherirse entre sí.

[0008] Probablemente uno de los inconvenientes más importantes de las propiedades físicas y mecánicas menos deseables es que puede resultar menos fácil mezclar el FDCA sólido con los otros materiales de partida, así como

con el catalizador que se requiere para producir el polímero, lo que lleva a una mezcla inicial menos homogénea que tiene gradientes de concentración que pueden afectar negativamente tanto al tiempo de reacción requerido como a la calidad del polímero resultante.

[0009] Los inventores de la presente invención atribuyen las propiedades mecánicas y físicas menos deseables a la forma y la baja resistencia de las partículas así como a la distribución del tamaño de las partículas en las composiciones de FDCA purificado obtenidas. Estos presentan en la mayoría de los casos partículas en forma de placas con una gran cantidad de finos. Hasta ahora, no se conoce ningún enfoque conveniente en la técnica para mejorar eficientemente las propiedades mecánicas y físicas del FDCA purificado.

[0010] Los problemas antes mencionados con respecto a la pureza y las propiedades mecánicas menos deseables del FDCA sólido tienden a ocurrir independientemente del material de partida que se utiliza para la producción de FDCA.

[0011] Sin embargo, en los últimos años se descubrió que un enfoque prometedor para llegar a FDCA emplea una cantidad significativa de éter 5-HMF como material de partida para la oxidación. Como resultado, la composición de ácido carboxílico en bruto obtenida en tales procesos no sólo comprende el diácido libre, es decir, FDCA, sino también incluye una cantidad significativa del éster monoalquílico de FDCA, en donde actualmente parecen estar más establecidos aquellos procesos que dan como resultado cantidades significativas del éster monometílico de FDCA (FDCA-Me). Si bien el proceso respectivo tiene varios beneficios sobre procesos comparables que no producen ésteres monoalquílicos de FDCA, los inconvenientes anteriormente descritos con respecto a la pureza y las propiedades mecánicas del FDCA sólido obtenido en estos procesos son particularmente indeseables. Ahora se ha descubierto que el éster monoalquílico de FDCA parece estar entre las impurezas que no se eliminan de forma suficiente mediante muchos procesos de purificación de la técnica anterior. Como consecuencia, las composiciones de FDCA purificado que se producen utilizando la tecnología mencionada anteriormente, tienden a comprender cantidades significativas de FCA y FDCA-Me, en donde en una reacción de polimerización posterior, el FCA es un potencial terminador de cadena y el FDCA-Me puede producir metanol que podría provocar reacciones secundarias peligrosas. Asimismo, se encuentra que la presencia de FDCA-Me, incluso en cantidades minoritarias, puede conducir a las propiedades mecánicas y físicas del FDCA sólido, que son más desfavorables que los que se encuentran para composiciones de FDCA purificado que no comprenden FDCA-Me. Resumiendo, las deficiencias mencionadas anteriormente de los procesos de la técnica anterior son especialmente pronunciadas para procesos que comprenden FDCA-Me en la composición de ácido carboxílico en bruto y/o purificado.

[0012] A la vista de los problemas descritos anteriormente, había una necesidad sentida desde hacía mucho tiempo de superar las respectivas desventajas de los procesos de la técnica anterior. Un objetivo de la presente invención era proporcionar un proceso mejorado que aumente aún más la pureza de la composición de ácido carboxílico obtenida, en particular con respecto a impurezas FCA y/o FDCA-Me. Otro objetivo era proporcionar un proceso que produzca una composición de ácido carboxílico con buenas propiedades mecánicas y físicas y que, por lo tanto, permita una manipulación eficiente del producto sólido y un comportamiento favorable del FDCA sólido en la reacción de polimerización posterior. Otro objetivo de la presente invención era proporcionar un proceso que pueda combinarse fácilmente con procesos de oxidación y purificación existentes y que pueda realizarse de forma continua, semi-continua o discontinua.

[0013] Sería deseable que las etapas adicionales del proceso pudieran llevarse a cabo de manera eficiente en el uso de recursos y que solo produjeran pequeñas cantidades de residuos. Igualmente, sería deseable proporcionar un proceso que utilice principalmente aquellos compuestos químicos y materiales de partida que también se emplean durante otras etapas del proceso de producción restante, p. ej., durante la oxidación o la purificación, con el fin de reducir los costes de almacenamiento y minimizar la cantidad de diferentes sustancias que deben manipularse en la planta de producción.

[0014] Igualmente, sería preferible que el proceso respectivo requiriera una cantidad limitada de energía, empleara principalmente sustancias no corrosivas y pudiera hacerse funcionar de una manera particularmente segura, minimizando los riesgos para la salud y la exposición de sustancias peligrosas al medio ambiente. Aparte del deseo de una purificación particularmente eficaz con respecto a FCA y/o FDCA-Me, también sería deseable que el proceso fuera capaz de eliminar una amplia variedad de posibles impurezas para complementar eficazmente los métodos de purificación de la técnica anterior.

[0015] Asimismo, un objetivo de la presente invención era proporcionar una composición de ácido carboxílico que no solo tuviera una alta pureza sino que también exhibiera propiedades físicas y/o mecánicas favorables que permitieran un uso eficiente como material de partida en reacciones de polimerización posteriores.

[0016] De forma correspondiente, otro objetivo de la presente invención era proporcionar un material de partida para la producción de polialquilenfuranoato que permitiera tiempos de reacción reducidos durante la polimerización y/o produjera un producto particularmente favorable.

Divulgación de la invención

[0017] Se ha encontrado ahora un proceso para producir una composición de ácido carboxílico que comprende ácido 2,5-furandicarboxílico, comprendiendo el proceso las etapas:

- 5 a) proporcionar o producir una composición de ácido carboxílico en bruto que comprende ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido 5-formil-2-furancarboxílico;
- b) purificar la composición de ácido carboxílico en bruto para producir una composición de ácido carboxílico purificada que comprende ácido 2,5-furandicarboxílico, que es preferentemente al menos parcialmente sólido, más preferentemente al menos un 5 % de sólidos, más preferentemente al menos un 80 % de sólidos, en donde la
- 10 purificación comprende al menos una etapa seleccionada del grupo que consiste en:
 - hidrogenar al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico;
 - oxidar al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico;
 - recristalizar al menos una parte del ácido 2,5-furandicarboxílico; e
 - 15 - hidrolizar el éster dialquílico de ácido 2,5-furandicarboxílico;
- c) proporcionar o producir una composición de disolvente de tratamiento que comprende más del 95 % en peso de agua, preferentemente más del 98 %, más preferentemente más del 99 %, con respecto al peso de la composición de disolvente de tratamiento;
- 20 d) proporcionar o producir una composición de tratamiento térmico que comprende la composición de ácido carboxílico purificado y la composición de disolvente de tratamiento;
- e) someter la composición de tratamiento térmico a una temperatura elevada en el intervalo de 140 a 200 °C durante un tiempo en el intervalo de 5 a 240 min, en donde el porcentaje de ácido 2,5-furandicarboxílico disuelto, en relación con la cantidad total de ácido 2,5-furandicarboxílico, está en el intervalo del 10 al 80 % para obtener
- 25 una composición tratada; y
- f) enfriar la composición tratada a una temperatura en el intervalo de 20 a 80 °C y separar al menos una parte del ácido 2,5-furandicarboxílico de la composición tratada para obtener una composición de ácido carboxílico y unas aguas madre de tratamiento que comprenden agua. La composición de ácido carboxílico que puede ser o se obtiene mediante el proceso será una composición de ácido carboxílico modificada en comparación con la
- 30 composición de ácido carboxílico en bruto de la etapa a) y la composición de ácido carboxílico purificada de la etapa b). La composición de ácido carboxílico modificado se denomina en lo sucesivo en el presente documento composición de ácido carboxílico.

[0018] El proceso anterior proporciona una etapa de proceso adicional en la producción de composiciones de ácido carboxílico que comprenden FDCA que se lleva a cabo después de la etapa de oxidación y de purificación. La etapa de proceso adicional que forma parte del presente proceso es un tratamiento térmico específico y comprende mezclar una composición de ácido carboxílico purificado con una composición de disolvente de tratamiento y someterla a un tratamiento térmico.

[0019] El tratamiento térmico del presente proceso se lleva a cabo de manera que un porcentaje de FDCA se disuelva durante el tratamiento térmico en la composición de disolvente de tratamiento mientras que el FDCA residual permanece como un precipitado sólido. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que es el equilibrio químico y el intercambio entre el FDCA disuelto y precipitado en combinación con el tratamiento térmico prolongado, lo que da como resultado una forma de partícula particularmente favorable, mayor resistencia de las partículas y/o una distribución beneficiosa del tamaño de las partículas del FDCA sólido que se obtiene después del tratamiento térmico. Sorprendentemente, se encontró que la pureza de los materiales que se obtuvieron en un proceso con un porcentaje específico de FDCA disuelto durante el tratamiento térmico era superior a la pureza de materiales que se trataron con un proceso de disolución total del FDCA.

50 Figuras

[0020] Las figuras muestran:

- Figura 1: Las partículas de ejemplo de FDCA obtenidas en un proceso sin tratamiento térmico según la invención, en donde la escala corresponde a 100 µm.
- Figura 2: Las partículas de ejemplo de FDCA obtenidas en un proceso sin tratamiento térmico según la invención, en donde la escala corresponde a 100 µm.
- Figura 3: Las partículas de ejemplo de FDCA obtenidas en un proceso con tratamiento térmico según la invención, en donde la escala corresponde a 100 µm.

60

Modos para llevar a cabo la invención

[0021] En lo sucesivo en el presente documento, la materia objeto de la invención se analiza con más detalle, en donde se divulgan realizaciones preferidas de la invención. De esta manera, se prefiere particularmente combinar dos o más realizaciones preferidas para obtener una realización especialmente preferida. De forma correspondiente, se prefiere especialmente un proceso según la invención que define dos o más características de realizaciones preferidas

de la presente invención.

[0022] Una composición de ácido carboxílico es una composición de ácido carboxílico que, en comparación con la composición de ácido carboxílico purificado, comprende una cantidad reducida de al menos una impureza furánica, es decir, cualquier sustancia con un resto furano que no sea ácido 2,5-furandicarboxílico y/o presente propiedades mecánicas y/o físicas mejoradas.

[0023] La etapa a) de los procesos según la invención es la provisión o producción de una composición de ácido carboxílico en bruto que comprende FDCA y FFCA, es decir, la impureza más relevante que se produce durante la oxidación de los materiales de partida debido a una oxidación incompleta. Según la invención, la composición de ácido carboxílico en bruto puede proporcionarse, p. ej., tomándola de otro proceso o de una instalación separada, o producirse usando uno de los varios procesos para obtener una composición de ácido carboxílico en bruto que comprende FDCA y FFCA conocidos de la técnica anterior. El proceso de la presente invención no está limitado con respecto al método de oxidación que se usa para obtener la composición de ácido carboxílico en bruto. Sin embargo, la composición de ácido carboxílico en bruto se produce preferentemente mediante oxidación de un compuesto que tiene un resto furano, preferentemente 5-hidroximetilfurfural y/o éteres alquílicos de 5-hidroximetilfurfural, en presencia de oxígeno como gas oxidante, una composición disolvente que comprende un disolvente ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y agua, con un sistema catalítico que comprende cobalto, manganeso y bromo.

[0024] La etapa b) del proceso de la presente invención corresponde a la purificación de la composición de ácido carboxílico en bruto proporcionada o producida en la etapa a) y da como resultado una composición de ácido carboxílico purificada que comprende ácido 2,5-furandicarboxílico que es al menos parcialmente sólido. El proceso de la presente invención comprende al menos una etapa de purificación seleccionada del grupo definido anteriormente, en donde estas etapas corresponden a las etapas más importantes de los métodos de purificación mejor establecidos para composiciones de ácido carboxílico en bruto que se conocen en la técnica anterior. Aparte del FFCA, otros cuerpos de color e impurezas, p. ej., los llamados furánicos pesados, es decir, moléculas que comprenden más de un resto furano, a menudo también se eliminan durante la etapa de purificación.

[0025] La hidrogenación de al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico corresponde a una purificación por hidrogenación que se basa en el principio bien conocido de que varias impurezas en la composición de ácido carboxílico en bruto pueden hidrogenarse selectivamente y luego separarse del FDCA.

[0026] Dentro del ámbito de la presente invención, se prefiere especialmente la purificación por hidrogenación, en donde la hidrogenación se realiza preferentemente poniendo en contacto la composición de ácido carboxílico en bruto con hidrógeno en presencia de un disolvente de hidrogenación y un catalizador de hidrogenación para hidrogenar FFCA a productos de hidrogenación y separando el FDCA de los productos de hidrogenación en donde el disolvente de hidrogenación es preferentemente agua y el catalizador de hidrogenación es preferentemente paladio sobre carbono. Como principio general, el catalizador de hidrogenación se puede seleccionar entre una amplia variedad de catalizadores disponibles. Normalmente, el catalizador de hidrogenación comprende uno o más metales o compuestos metálicos seleccionados de los metales en los Grupos 8 a 10 de la Tabla Periódica de Elementos sobre un soporte. Tales metales adecuados incluyen Pt, Pd, Ru, Rh, Ir, Os, Ni, Co y mezclas de los mismos. Como se conoce en la técnica, estos procesos de hidrogenación suelen tener lugar en condiciones de total disolución.

[0027] La etapa de oxidar al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico corresponde a la purificación por postoxidación y se basa en el concepto de que el producto de la oxidación incompleta, es decir, FFCA, puede oxidarse a FDCA en una reacción de oxidación posterior.

[0028] La purificación por recristalización de al menos una parte del FDCA corresponde a la técnica bien conocida de disolver el producto de ácido carboxílico en un segundo disolvente y/o cambiar la solubilidad del FDCA en el disolvente original cambiando la temperatura para disolver y posteriormente precipitar el producto deseado.

[0029] Finalmente, la etapa de hidrolizar el éster dialquílico del ácido 2,5-furandicarboxílico corresponde a procesos de purificación en los que el FDCA y/o los ésteres monoalquílicos de FDCA en la composición de ácido carboxílico en bruto se esterifican con un alcohol para producir el éster dialquílico del ácido 2,5-furandicarboxílico (p. ej., FDCA-DMe), en donde la purificación se logra por destilación, recristalización o cristalización en estado fundido de la composición resultante e hidrolización posterior de los ésteres dialquílicos purificados de FDCA para obtener el FDCA purificado. Dicho de otro modo, la etapa de hidrolizar el éster dialquílico del ácido 2,5-furandicarboxílico corresponde a formar un éster dialquílico de FDCA a partir de la composición de ácido carboxílico en bruto, purificar el éster dialquílico de FDCA y luego hidrolizar el éster dialquílico de FDCA para obtener FDCA.

[0030] En la etapa c) se proporciona o produce una composición de disolvente de tratamiento que comprende más del 95 % en peso de agua, con respecto al peso de la composición de disolvente de tratamiento. La composición de disolvente de tratamiento es la composición de disolvente que sirve como disolvente durante la etapa de tratamiento térmico y como líquido portador en una dispersión para el sólido restante. Las composiciones de disolventes de tratamiento preferidas comprenden un ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y agua.

[0031] Se descubrió sorprendentemente que se pueden obtener resultados aceptables cuando la composición de disolvente de tratamiento comprende agua como componente dominante, es decir, más del 95 % en peso de agua con respecto al peso de la composición de disolvente de tratamiento. Como el uso de agua es comparativamente barato y permite un proceso muy sostenible, se prefiere el uso de agua esencialmente pura como composición de disolvente de tratamiento.

[0032] La composición de disolvente de tratamiento puede proporcionarse, p. ej., mezclando agua con otros disolventes en un reactor diferente y alimentando esto al proceso de la presente invención. Sin embargo, la composición de disolvente de tratamiento también se puede producir en el marco del proceso de la presente invención. En la misma, se prefiere particularmente usar la composición de disolvente empleada en la etapa de purificación b) para producir la composición de disolvente de tratamiento. La producción de una composición de disolvente de tratamiento a partir del disolvente que se utiliza en la etapa de purificación b) puede comprender todas las etapas adecuadas para llegar a la composición de disolvente de tratamiento como se ha definido anteriormente, incluyendo filtración, adición de disolvente ácido orgánico que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, adición de agua, eliminación de compuestos de ácidos orgánicos o eliminación de agua.

[0033] En una realización preferida, la composición de ácido carboxílico purificada obtenida en la etapa b) y al menos una parte del disolvente usado para la purificación en la etapa b) se dirigen ambos a un reactor de tratamiento térmico, en donde preferentemente se añade disolvente ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y/o agua como disolvente adicional o se elimina para producir la composición de tratamiento térmico. Dicha parte del disolvente, por ejemplo, podría consistir en disolvente que permanece adherido al sólido después de una etapa de filtración o centrifugación.

[0034] La etapa d) comprende proporcionar o producir una composición de tratamiento térmico que comprende la composición de ácido carboxílico purificado y la composición de disolvente de tratamiento. La composición de tratamiento térmico comprenderá en la práctica una fase líquida y una fase sólida. La composición de ácido carboxílico purificado se obtiene de la etapa b). La composición del disolvente de tratamiento procede de la etapa c). La composición de tratamiento térmico se puede obtener combinando la composición de ácido carboxílico purificado y la composición de disolvente de tratamiento de cualquier forma que el experto en la materia sepa que es adecuada.

[0035] En el contexto de la presente invención, la etapa e) a menudo se denomina tratamiento térmico o etapa de tratamiento térmico.

[0036] Según la invención, la composición de tratamiento térmico se somete a temperaturas elevadas en el intervalo de 140 a 200 °C durante un tiempo en el intervalo de 5 a 240 minutos. Es esencial para la presente invención que el porcentaje de FDCA disuelto, en relación con la cantidad total de FDCA esté en el intervalo del 10 al 80 %. Se prefiere que este grado de disolución se mantenga durante al menos 5 minutos durante el tratamiento térmico general, en donde se prefiere que la cantidad respectiva de FDCA disuelta esté dentro del intervalo dado durante los 5 a 240 minutos completos de tratamiento térmico. Se prefiere que el porcentaje de ácido 2,5-furandicarboxílico disuelto esté en el intervalo dado cuando se promedia durante la duración del tratamiento térmico, siempre que el valor real esté dentro del intervalo definido durante al menos 5 min.

[0037] El experto puede ajustar las condiciones del tratamiento térmico al grado de disolución requerido, en donde se puede usar la siguiente tabla que enumera valores para la solubilidad de FDCA a una temperatura determinada dependiendo de la composición de disolvente empleada. Estos datos se desarrollaron a partir de valores experimentales y se ajustaron a un modelo de solubilidad apropiado. Los valores intermedios se pueden obtener mediante interpolación.

Solubilidad de FDCA para una temperatura y disolvente determinados en % en peso							
Comp. disolvente en peso HAc:Agua	140 °C	150 °C	160 °C	170 °C	180 °C	190 °C	200 °C
95:5	3,3	4,4	5,7	7,3	9,3	11,6	14,3
90:10	3,5	4,5	5,6	7,0	8,7	10,6	12,8
80:20	4,9	6,1	7,5	9,1	10,9	12,9	15,1
70:30	6,8	8,3	10,0	12,0	14,2	16,6	19,2
60:40	8,2	10,0	12,1	14,5	17,0	19,9	22,9
50:50	9,0	11,0	13,4	16,0	19,0	22,1	25,6
40:60	9,1	11,3	13,9	16,7	19,9	23,4	27,1
30:70	8,9	11,1	13,8	16,8	20,1	23,8	27,8
20:80	8,3	10,6	13,3	16,3	19,8	23,7	27,8
10:90	7,7	9,9	12,6	15,6	19,2	23,1	27,4
0:100	7,0	9,2	11,7	14,8	18,4	22,4	26,8

[0038] Después de que la composición de tratamiento térmico se someta a temperaturas elevadas en la etapa de tratamiento térmico e), la composición tratada se enfría hasta una temperatura en el intervalo de 20 a 80 °C, disminuyendo así la solubilidad de FDCA en el disolvente, conduciendo a la precipitación de la composición de ácido

carboxílico. Al menos una parte del FDCA sólido se separa de la composición tratada para obtener una composición de ácido carboxílico en la que queda unas aguas madre que comprenden agua.

[0039] La composición de ácido carboxílico no sólo muestra una pureza aumentada en comparación con la composición de ácido carboxílico purificada sino que también presenta partículas sólidas que, a diferencia de la composición de ácido carboxílico purificado, tienden a no exhibir una forma desfavorable de placa, sino que tienden a ser más esféricas. Igualmente, la distribución de tamaños de partículas tiende a ser más favorable lo que permite un manejo más conveniente del producto sólido. La composición de ácido carboxílico resultante tiende a presentar un comportamiento de mezcla muy beneficioso con alquilenglicol, preferentemente etilenglicol, y por tanto constituye un material de partida muy prometedor para la producción de polialquilenfuranoato.

[0040] La etapa de tratamiento térmico descrita anteriormente que se utiliza en el proceso de la presente invención puede incorporarse beneficiosamente a procesos existentes para producir composiciones de ácido carboxílico que comprenden FDCA ya que el proceso de la invención no está limitado con respecto a la tecnología que se usa para obtener FDCA en bruto y puede combinarse con los más relevantes. procesos de purificación conocidos en la técnica anterior.

[0041] Es beneficioso que la composición de disolvente de tratamiento comprenda agua, ya que el agua se encuentra entre los disolventes más comunes utilizados en varios procesos de la técnica anterior tanto para la reacción de oxidación como para la purificación de FDCA en bruto, p. ej., durante la hidrogenación o tras la oxidación de impurezas. Esto permite una gestión eficiente de la planta y reduce la necesidad de almacenar sustancias químicas adicionales, reduciendo así los costes de almacenamiento.

[0042] Sorprendentemente, con el proceso de la presente invención es posible obtener los efectos beneficiosos descritos anteriormente sin la necesidad de catalizadores costosos o sustancias altamente corrosivas y/o peligrosas, en donde la sorprendentemente alta idoneidad del agua como componente principal de la composición de disolvente de tratamiento es particularmente beneficiosa. Asimismo, es posible reutilizar las aguas madre de tratamiento que comprenden agua para su uso en otras etapas del proceso según la invención, preferentemente en la etapa de oxidación y/o la etapa de purificación y/o la etapa de tratamiento térmico. Esto permite llegar a un proceso particular sostenible con baja generación de residuos.

[0043] Se prefiere un proceso que en la etapa b) comprenda al menos dos etapas seleccionadas del grupo definido en la etapa b). También se prefiere un proceso según la invención, en donde en la etapa b) la purificación comprende la etapa de hidrogenar al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico y la etapa de cristalizar al menos una parte del ácido 2,5-furandicarboxílico sólido de la mezcla de reacción de hidrogenación.

[0044] Dentro del ámbito de la presente invención, la expresión "al menos una parte de" significa preferentemente al menos el 20 %, preferentemente al menos el 30 %, más preferentemente al menos el 40 %, incluso más preferido al menos el 50 %, lo más preferido al menos el 60 %, en donde para las concentraciones estos valores se dan como porcentaje en peso si no se indica lo contrario.

[0045] Se prefiere un proceso según la invención, en donde la composición de ácido carboxílico en bruto y/o la composición de ácido carboxílico purificada comprenda éster monoalquílico del ácido 2,5-furandicarboxílico, preferentemente éster monometílico del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA-Me).

[0046] Como se ha analizado antes, el proceso preferido es particularmente beneficioso debido al hecho de que el problema subyacente a la presente invención es especialmente pronunciado en aquellos procesos que comprenden éster monoalquílico de FDCA en la composición de ácido carboxílico en bruto y/o en la composición de ácido carboxílico purificado. Una respectiva composición de ácido carboxílico en bruto que comprende monoalquiléster de FDCA se puede producir, por ejemplo, oxidando una alimentación de materiales de partida que comprenden un alquiléter de 5-HMF. Debido al hecho de que la mayoría de los métodos de purificación de la técnica anterior son menos adecuados para eliminar completamente los ésteres monoalquílicos de FDCA de una composición de ácido carboxílico en bruto, a menudo se observa que tanto la composición de ácido carboxílico en bruto como la composición de ácido carboxílico purificada comprenden éster monoalquílico del ácido 2,5-furandicarboxílico.

[0047] En una de las tecnologías más maduras en el campo, el éster monometílico de FDCA y el éster monoetilico de FDCA son los ésteres monoalquílicos más relevantes de FDCA, en donde el éster monometílico de FDCA es particularmente frecuente, de modo que se prefiere particularmente la presencia de éster monometílico de FDCA (FDCA-Me) en la composición de ácido carboxílico en bruto y en la composición de ácido carboxílico purificada, debido a su alta relevancia industrial. Como se explicó detalladamente anteriormente, a menudo se encuentra que las propiedades mecánicas y físicas del FDCA purificado sólido son menos deseables cuando el FDCA purificado también comprende éster monoalquílico de FDCA, en particular éster monometílico de FDCA. Sin desear quedar ligados por teoría alguna, se cree que esto se debe a la formación de la denominada solución sólida de FDCA y FDCA-Me. Sorprendentemente, los inventores de la presente invención encontraron que la solución sólida de FDCA y FDCA-Me se puede compensar y/o prevenir de manera muy eficiente con el proceso de la presente invención que demuestra ser particularmente efectivo tanto con respecto a la eliminación de FDCA-Me como con respecto a la mejora de las

propiedades físicas y mecánicas del producto sólido.

[0048] Se prefiere un proceso según la invención, en donde la etapa e) se lleva a cabo en un reactor que está presurizado con un gas inerte, preferentemente nitrógeno o argón, y/o en donde la composición de tratamiento térmico en la etapa e) se agita durante al menos una parte del tiempo, preferentemente revolviendo, para exponer el ácido 2,5-furandicarboxílico sólido a fuerzas de cizalla.

[0049] Es particularmente beneficioso realizar la etapa e) en un reactor que está presurizado con un gas inerte ya que esto reduce la presencia de oxígeno u otros compuestos gaseosos reactivos en el reactor, que de otro modo podrían estar presentes en las etapas anteriores del proceso. En estas realizaciones, la atmósfera en el reactor durante el funcionamiento está compuesta predominantemente por el gas inerte y el disolvente de ácido orgánico vaporizado y/o agua. Como consecuencia, se inhiben las reacciones secundarias no deseadas del FDCA con compuestos gaseosos reactivos. Por lo tanto, el uso de un gas inerte permite un proceso particularmente seguro, ya que disminuye la probabilidad de reacciones secundarias potencialmente peligrosas y/o reacciones exotérmicas y/o incendios.

[0050] Aunque a menudo se considera que el resultado del proceso según la invención es satisfactorio sólo con el tratamiento térmico de la composición de tratamiento térmico, se descubrió que se puede aumentar aún más la influencia beneficiosa sobre las propiedades mecánicas y físicas de las partículas obtenidas de la composición de ácido carboxílico, cuando la composición de tratamiento térmico en la etapa e) también se agita, para exponer las partículas de FDCA sólido a fuerzas de cizalla. Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que la agitación de la composición de tratamiento térmico durante el tratamiento térmico también mejora la homogeneidad de la fase líquida y reduce los gradientes de concentración de impurezas, facilitando así tanto la purificación como la mejora de las propiedades mecánicas de las partículas resultantes. La agitación se puede proporcionar con todos los medios adecuados que sean conocidos por el experto en la materia, p. ej., revolviendo la composición de tratamiento térmico o utilizando un circuito de bombeo externo.

[0051] Se prefiere un proceso según la invención, en donde la composición de tratamiento térmico comprende ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad del 15 al 45 %, preferentemente del 20 al 40 %, en peso con respecto al peso de la composición disolvente de tratamiento térmico.

[0052] Un proceso preferido de este tipo es beneficioso, ya que la relación deseada entre FDCA disuelto y sólido en la etapa e) se puede obtener fácilmente cuando se usan las cantidades respectivas de FDCA sin necesidad de altas temperaturas y con una alta flexibilidad con respecto a la composición del disolvente empleado.

[0053] Se prefiere un proceso según la invención, en donde la composición de disolvente de tratamiento comprenda ácido acético, preferentemente en una cantidad en el intervalo del 0,05 al 4,5 %, preferentemente del 0,1 al 3 %, en peso con respecto al peso de la composición de disolvente de tratamiento.

[0054] Se prefieren especialmente las composiciones de disolvente de tratamiento respectivas con las cantidades definidas de ácido acético, si el objetivo principal es obtener el mayor grado de pureza posible y las propiedades mecánicas más beneficiosas. Se encontró que la presencia de ácido acético proporciona la mejor eliminación de impurezas.

[0055] Como se ha analizado antes, el uso de agua como componente principal de la composición de disolvente de tratamiento produce sorprendentemente resultados razonables en el tratamiento térmico y puede ser favorable desde una perspectiva de coste y sostenibilidad. En particular, se descubrió que el tratamiento térmico en agua produce formas de partículas similares a las del tratamiento térmico en ácido orgánico, que a veces se encontró que produce mejores resultados con respecto a la eliminación de impurezas, pero tiene otras desventajas, p. ej., con respecto a la sostenibilidad del proceso y costes de los materiales de partida. Asimismo, el tratamiento térmico en agua al menos tiene el potencial de conducir a una calidad del producto similar con respecto al contenido de FDCA-Me y FCA si se ajustan los parámetros del proceso (por ejemplo, tiempos de residencia más largos). Sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que al menos parte de esto podría deberse a la conversión de FDCA-Me en FDCA mediante hidrólisis. Se encontró que un tratamiento térmico que emplea predominantemente agua o sólo agua como disolvente a veces requiere temperaturas más altas o tiempos de residencia más largos en comparación con el tratamiento térmico en ácidos orgánicos. De forma correspondiente, se prefieren los procesos en donde la composición de tratamiento térmico en la etapa e) se somete a temperaturas elevadas en un intervalo de 160 a 200 °C durante un tiempo en el intervalo de 30 a 240 min.

[0056] Se prefiere un proceso según la invención, en donde la composición de ácido carboxílico purificado producida en la etapa b) comprende menos del 25 %, preferentemente menos del 15 %, lo más preferentemente menos del 10 %, en peso de disolvente con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico purificada.

[0057] Se prefiere el proceso respectivo, porque puede ser beneficioso eliminar una cantidad significativa del disolvente que se utilizó durante la etapa de purificación b), de la composición de ácido carboxílico purificada antes de mezclarla con la composición de disolvente de tratamiento para obtener la composición de tratamiento térmico (p. ej., para mantener el agua de la etapa de purificación fuera del circuito de disolvente para el tratamiento térmico que se

llevará a cabo con bajos contenidos de agua). El proceso respectivo es particularmente beneficioso para procesos que emplean métodos de purificación que utilizan diferentes disolventes que podrían ser desfavorables para la etapa de tratamiento térmico, p. ej., compuestos aromáticos, o procesos que producen grandes cantidades de subproductos solubles y/o impurezas que pueden eliminarse antes del tratamiento térmico mediante el aislamiento intermedio del ácido carboxílico purificado.

[0058] Se prefiere un proceso según la invención, en donde los parámetros del proceso en las etapas e) y f) se seleccionan para producir partículas de ácido 2,5-furandicarboxílico que

- exhiben menos del 35 %, preferentemente menos del 25 %, de disminución del diámetro medio de partícula entre mediciones del tamaño de partícula a una presión de dispersión de 0,2 bar y 2 bar, y/o
- tienen un tamaño promedio de partícula en volumen (d50) en el intervalo de 50 a 300 μm , preferentemente en el intervalo de 60 a 200 μm .

[0059] Uno de los aspectos más beneficiosos del proceso de la presente invención es que puede proporcionar tanto una purificación adicional como una mejora de las propiedades mecánicas y físicas del producto obtenido. Tal relación sinérgica permite sorprendentemente estimar o predecir de forma fiable el aspecto de pureza o el aspecto de las propiedades mecánicas midiendo y analizando el otro parámetro respectivo. Como las propiedades mecánicas y/o la distribución del tamaño de partícula del producto obtenido en el proceso según la invención en la mayoría de los casos pueden determinarse fácilmente, el proceso preferido es particularmente ventajoso, ya que el experto puede controlar los parámetros anteriores y puede predecir de forma bastante fiable, cuándo se alcanza el grado deseado de pureza, sin necesidad de realizar un análisis químico exhaustivo del producto. La ventaja respectiva se mostró especialmente clara en los procesos que contienen monoalquilésteres de FDCA. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que esto se debe al efecto indeseable que el éster monoalquílico de FDCA tiene en varios casos sobre las propiedades mecánicas y la distribución del tamaño de partículas del producto obtenido. Dicho de otro modo, a menudo se encontró que se alcanzaba la forma de partícula deseada, tal como se define en el proceso preferido, cuando también se había obtenido el grado deseado de pureza con respecto a FDCA-Me.

[0060] Tanto el diámetro promedio de partícula como el tamaño medio de partícula en volumen (d50) son parámetros que son bien conocidos por el experto y que pueden determinarse de forma fiable. En la práctica, se espera que las mediciones típicas utilizadas en la técnica para la determinación de los parámetros respectivos produzcan al menos valores similares. Por lo tanto, en la inmensa mayoría de los casos, el equipo utilizado para determinar el diámetro promedio de las partículas y el tamaño medio de las partículas en volumen (d50) no es crucial. Sin embargo, en caso de duda, el diámetro medio de partícula y el tamaño promedio de partícula en volumen (d50) se miden utilizando uno de los dispositivos más comunes para medir el tamaño de partícula, es decir, un analizador de tamaño de partículas por difracción láser modelo Mastersizer 3000, fabricado por Malvern Panalytical utilizando el método seco PSD con un ajuste del oscurecimiento del láser del 1,5 % y un valor de 1,538 del índice de refracción y una presión de dispersión de 0,2 bar.

[0061] La disminución en el diámetro medio de partícula entre mediciones del tamaño de partícula a una presión de dispersión de 0,2 bar y 2 bar se mide para la misma sustancia pero en diferentes alícuotas (es decir, no mediciones posteriores en las mismas partículas). Para ello, la muestra se prueba utilizando dos niveles diferentes de presión de aire para crear dispersión de partículas. Los resultados usando una presión de dispersión de 0,2 bar se consideran los "más suaves", mientras que usando una presión de dispersión de 2 bar es una dispersión más agresiva. Esto se puede utilizar como prueba de resistencia y estabilidad de las partículas en condiciones que, por ejemplo, podrían representar el estrés experimentado durante una operación de transporte neumático.

[0062] Se prefiere un proceso según la invención en donde la composición de ácido carboxílico en bruto comprenda ácido 2-furancarboxílico, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 2000 ppm en peso con respecto al peso de la composición, más preferentemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 1000 ppm en peso con respecto al peso de la composición y en donde la composición de ácido carboxílico comprende preferentemente ácido 2-furancarboxílico en una cantidad de no más de 700 ppm en peso, más preferentemente en una cantidad de no más de 500 ppm.

[0063] Como se ha analizado anteriormente, el FCA se encuentra entre las impurezas de las composiciones de ácido carboxílico en bruto que comprenden FDCA, que a menudo no se eliminan lo suficiente mediante los procesos de purificación de la técnica anterior. En particular, el FCA es un ácido carboxílico aromático y es bastante estable en condiciones oxidantes, lo que dificulta su eliminación por oxidación. Adicionalmente, como ácido carboxílico aromático, también es resistente a la hidrogenación en condiciones que hidrogenan FFCA pero no FDCA, dificultando su eliminación por hidrogenación. Del mismo modo, aunque puede eliminarse mediante esterificación de FDCA para formar el diéster, seguido de destilación, recristalización o cristalización en estado fundido, se forma FCA nuevo cuando ese éster dialquílico purificado se hidroliza para producir el diácido y, por lo tanto, este método tampoco es apropiado para la eliminación de FCA. Sorprendentemente, se encontró que el proceso de la presente invención, es decir, el proceso que comprende el tratamiento térmico, es capaz de reducir significativamente la cantidad de FCA en la composición de ácido carboxílico. Debido a la sorprendentemente alta idoneidad para eliminar FCA de

composiciones de ácidos carboxílicos que contienen FDCA, el proceso preferido es particularmente ventajoso. Como se discutió anteriormente con respecto a las propiedades mecánicas y físicas, se encontró que para composiciones de ácido carboxílico que comprenden FCA, cuando se utiliza un tratamiento térmico, sorprendentemente es posible estimar o predecir de forma bastante fiable a partir de la concentración de FCA en la composición de ácido carboxílico, si es probable que las propiedades mecánicas y físicas del producto también sean suficientes. Las composiciones de ácido carboxílico que después del tratamiento térmico comprenden FCA en una cantidad no superior a 700 ppm, preferentemente 500 ppm, en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico, se encontró que presentaban propiedades físicas y mecánicas satisfactorias. Esto es beneficioso, ya que dependiendo del equipo disponible en la instalación puede ser preferible analizar la composición química en lugar de analizar directamente las propiedades mecánicas del producto obtenido.

[0064] Se prefiere un proceso en donde la composición de ácido carboxílico en bruto comprende ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad en el intervalo del 90 al 99,5 %, preferentemente en una cantidad en el intervalo del 94 al 99 %, en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico en bruto, y/o

en donde la composición de ácido carboxílico en bruto comprende ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad en el intervalo del 90 al 99,5 %, preferentemente en una cantidad en el intervalo del 94 al 99 %, en peso con respecto al peso total de todos los furánicos en la composición de ácido carboxílico en bruto, y/o

en donde la composición de ácido carboxílico en bruto comprende ácido 5-formil-2-furancarboxílico en una cantidad en el intervalo de 100 a 3800 ppm, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 150 a 3000 ppm, y más preferentemente en una cantidad no superior a 1500 ppm en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico en bruto, y/o

en donde la composición de ácido carboxílico en bruto comprende monoalquiléster de ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad en el intervalo del 0,2 al 5,0 %, preferentemente en una cantidad en el intervalo del 0,3 al 3 %, en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico en bruto.

[0065] Se prefiere el proceso anterior ya que se encontró que el tratamiento térmico realizado en tal proceso es particularmente efectivo cuando se emplea en procesos que comenzaron con las respectivas composiciones de ácido carboxílico en bruto. El término furánicos es conocido en la técnica y describe todos los compuestos que comprenden al menos un resto furano, es decir, un anillo de furano sustituido o no sustituido. En la práctica, los furánicos más relevantes normalmente son furano, 5-HMF y sus éteres y ésteres, FCA y sus ésteres, FDCA y sus ésteres, FFCA y sus ésteres, 2,5-diformilfurano, ácido 5-metilfuran-2-carboxílico y dímeros de estos compuestos.

[0066] Se prefiere un proceso según la invención, en donde la purificación en la etapa b) comprende la etapa de hidrogenar al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico, y/o en donde la purificación en la etapa b) también comprende una etapa de aislar la composición de ácido carboxílico purificada, en donde el aislamiento comprende filtrar y/o lavar y/o secar.

[0067] Se prefiere el proceso respectivo porque se encontró que el tratamiento térmico muestra resultados especialmente buenos cuando se combina con la hidrogenación como método de purificación. La purificación por hidrogenación no sólo es especialmente rentable y adecuada para grandes volúmenes de producto que se manipulan en procesos continuos o semicontinuos, sino que también es muy eficaz para eliminar FFCA de la composición de ácido carboxílico en bruto. También se prefiere particularmente la hidrogenación como método de purificación, ya que este proceso normalmente emplea un disolvente de hidrogenación que comprende predominantemente agua. Por lo tanto, la composición de disolvente de hidrogenación a menudo se puede utilizar como precursor de la composición de disolvente de tratamiento que se emplea durante el tratamiento térmico. Aunque en la mayoría de los casos será necesario añadir agua y/o ácidos orgánicos para ajustar la composición deseada de la composición del disolvente de tratamiento, en algunos casos es posible utilizar directamente al menos una parte del disolvente de hidrogenación como composición de disolvente de tratamiento sin modificaciones. Sin embargo, en estos casos, a menudo se prefiere eliminar al menos una parte del disolvente de hidrogenación, para establecer el porcentaje deseado de FDCA disuelto durante el tratamiento térmico. Por ejemplo, un proceso de hidrogenación que utiliza condiciones completamente disueltas podría luego cristalizarse usando un cristizador evaporativo, para eliminar una parte del disolvente de hidrogenación y aumentar la concentración de FDCA en el proceso. Otras opciones para la eliminación parcial de disolventes incluyen procesos tales como decantación, hidrociclones o clarificadores.

[0068] Si bien el proceso de la presente invención produce de manera fiable buenos resultados con respecto a la pureza y las propiedades mecánicas de la composición de ácido carboxílico, se descubrió que puede ser particularmente beneficioso, incluir una etapa de aislamiento, porque la composición de ácido carboxílico purificado se aísla de otros componentes, p. ej., el disolvente utilizado para la purificación. Una etapa de aislamiento de este tipo comprende normalmente las etapas de filtración y/o lavado y/o secado. Aunque los procesos respectivos no suelen estar optimizados en términos de rentabilidad y/o eficiencia de tiempo, el aislamiento intermedio del producto sólido facilita la purificación durante el tratamiento térmico, permitiendo un control estrecho de la composición de la composición de tratamiento térmico, sin necesidad de tener en cuenta la variación de los componentes líquidos. En consecuencia y como se ha descrito anteriormente, se espera que los procesos respectivos produzcan la pureza más

alta para la composición de ácido carboxílico.

[0069] Se prefiere un proceso según la invención, en donde la composición de ácido carboxílico purificado comprende ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad en el intervalo del 95 al 99,9 %, preferentemente en una cantidad en el intervalo del 98 al 99,9 %, en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico purificado,
y/o

en donde la composición de ácido carboxílico purificado comprende ácido 5-formil-2-furancarboxílico en una cantidad en el intervalo de 1 a 200 ppm, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 100 ppm, en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico purificado,
y/o

en donde la composición de ácido carboxílico purificado comprende monoalquiléster de ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad en el intervalo de 100 a 13.000 ppm, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 200 a 11.000 ppm, en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico purificado
y/o

en donde la composición de ácido carboxílico purificado comprende ácido 2-furancarboxílico en una cantidad en el intervalo de 1 a 2500 ppm, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 1700 ppm, en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico purificado.

[0070] Se prefiere el proceso respectivo, dado que el tratamiento térmico del proceso de la presente invención funciona particularmente bien con composiciones de ácido carboxílico purificadas de la especificación dada. Si bien el proceso de la presente invención tiene a proporcionar un mayor grado de pureza y propiedades mecánicas y físicas mejoradas del producto para una amplia variedad de composiciones de ácidos carboxílicos purificados que se estudiaron, a veces se observó que la eficiencia disminuía cuando la cantidad total de impurezas, en particular la cantidad de ésteres alquílicos de FDCA y FCA supera ciertos umbrales. Se observaron efectos similares para en métodos de purificación debido al hecho de que la cantidad de disolvente que se puede emplear para disolver las impurezas está limitada por la característica esencial del tratamiento térmico, es decir, que una cantidad específica de FDCA debe permanecer en la fase sólida durante el tratamiento térmico.

[0071] Igualmente, se prefiere el proceso anterior, dado que se encontró que el tratamiento térmico de la presente invención es menos adecuado para eliminar FFCA que también es un terminador de cadena no deseado en FDCA de calidad polimérica. De forma correspondiente, se prefieren los procesos porque la etapa de purificación b) se lleva a cabo de manera que se elimine la mayor parte del FFCA antes del tratamiento térmico. Conociendo la capacidad comparativamente baja del tratamiento térmico para eliminar FFCA, el experto es capaz de ajustar los métodos de purificación de la técnica anterior sin problemas para producir una composición de ácido carboxílico purificada con las cantidades deseadas de FFCA.

[0072] Se prefiere un proceso en donde la temperatura en la etapa e) está en el intervalo de 150 a 190 °C, preferentemente en el intervalo de 160 a 190 °C,
y/o

en donde la composición de tratamiento térmico en la etapa e) se somete a una temperatura elevada durante un tiempo en el intervalo de 15 a 120 min, preferentemente en el intervalo de 30 a 90 min, más preferentemente un tiempo en el intervalo de $0,7 \cdot (220 - T/^{\circ}\text{C})$ a $3,0 \cdot (220 - T/^{\circ}\text{C})$ min, en donde T es la temperatura en la etapa e),
y/o

en donde en la etapa e) el porcentaje de ácido 2,5-furandicarboxílico disuelto, en relación con la cantidad total de ácido 2,5-furandicarboxílico, está en el intervalo del 20 al 60 %, preferentemente en el intervalo del 30 al 60 %.

[0073] Se prefiere el proceso anterior ya que define los parámetros del proceso del tratamiento térmico, que se encontró que eran los más adecuados para obtener los mejores resultados para la composición de ácido carboxílico con respecto tanto a la pureza como a las propiedades mecánicas. En la misma, los intervalos de temperatura durante el tratamiento térmico y el porcentaje de FDCA disuelto están relacionados por un factor que está determinado principalmente por la composición y cantidad de la composición del disolvente de tratamiento. Convenientemente, basado en experimentos de detección, se pueden dar tiempos de residencia adecuados dependiendo de la temperatura del tratamiento térmico como se ha divulgado anteriormente.

[0074] Se prefiere un proceso según la invención, en donde la composición tratada en la etapa f) se enfría a una temperatura en el intervalo de 30 a 80 °C, preferentemente en el intervalo de 40 a 80 °C,
y/o

en donde la etapa f) comprende la etapa de tratar las aguas madre de tratamiento para eliminar al menos una parte del agua de la composición tratada residual,
y/o

en donde la etapa f) comprende la etapa de reciclar al menos una parte de las aguas madre de tratamiento para proporcionar la composición de disolvente de tratamiento en la etapa c).

[0075] Como una disminución de la temperatura reduce la solubilidad del FDCA en la composición de disolvente de tratamiento, lo que puede conducir a la precipitación del FDCA disuelto, se puede entender que se espera que el enfriamiento en la etapa f) tenga un impacto en las propiedades mecánicas del producto obtenido. De forma correspondiente, el experto que pretenda modificar las propiedades mecánicas de la composición de ácido carboxílico debería contemplar cambiar el gradiente de temperatura entre el tratamiento térmico en la etapa e) y el enfriamiento en la etapa f). Se descubrió que puede ser beneficioso, si el gradiente de temperatura durante la etapa f) se controla de forma reproducible y no es demasiado pronunciado. Se prefiere enfriar la composición tratada a una temperatura, que todavía está muy por encima de la temperatura ambiente típica de 20 a 25 °C. Una velocidad de enfriamiento de hasta 600 K/hora es muy aceptable, pero se prefieren niveles de 30 a 120 K/hora. Aunque sin desear quedar ligados a teoría alguna, se cree que la presencia de una gran fracción de sólidos a la temperatura de procesamiento reduce el riesgo de formación de finos o nucleación espontánea que de otro modo podría experimentarse a estas velocidades de enfriamiento relativamente altas. Una velocidad de enfriamiento alta es ventajosa porque no prolonga la tensión térmica en el sistema durante más tiempo del necesario para proporcionar el efecto de tratamiento deseado. El exceso de estrés térmico puede provocar reacciones no deseadas, incluidas, por ejemplo, formación de color. La alta velocidad de enfriamiento se consigue ventajosamente evaporando al menos una parte del disolvente, p. ej., dejando que el disolvente hierva.

[0076] Para aumentar la sostenibilidad de la etapa de tratamiento térmico y reducir la cantidad de residuos generados por el proceso según la invención, se prefiere reciclar al menos una parte de las aguas madre de tratamiento de regreso a la etapa de tratamiento térmico. Esto significa que al menos una parte de las aguas madre de tratamiento se utiliza como composición de disolvente de tratamiento en el tratamiento térmico de una composición de ácido carboxílico purificada. En este proceso de reciclaje puede ser importante ajustar la composición del disolvente para cualquier cambio que haya ocurrido. Por ejemplo, si la composición de ácido carboxílico purificado está mojada con agua, por ejemplo, filtrándola y lavándola con agua, pero no se secándola, luego esa agua se incorporará a las aguas madre después del tratamiento térmico y al menos una parte deberá retirarse de las aguas madres antes del reciclaje. De esta manera, la composición de tratamiento térmico global se puede mantener en los niveles de concentración deseados.

[0077] Asimismo, la invención se refiere a una composición de ácido carboxílico que comprende más del 98 % en peso de ácido 2,5-furandicarboxílico con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico y cuyas partículas de la composición de ácido carboxílico exhiben una disminución de menos del 35 % en el diámetro medio de partícula entre mediciones del tamaño de partículas a 0,2 bar y 2 bar de presión de dispersión, en donde la composición de ácido carboxílico comprende preferentemente menos del 0,1 % en peso de un disolvente de ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y en donde la composición de ácido carboxílico se produce preferentemente usando el proceso de la presente invención.

[0078] Frente al objetivo de proporcionar una composición de ácido carboxílico que tenga buenas propiedades físicas y mecánicas y que pueda procesarse eficientemente, p. ej., durante el almacenamiento o envío del producto, sorprendentemente se descubrió que el problema técnico puede resolverse proporcionando la composición de ácido carboxílico anterior. El parámetro respectivo es una indicación de que las partículas son adecuadas para una manipulación eficiente y un almacenamiento prolongado y, por lo tanto, son beneficiosas.

[0079] Las composiciones de ácido carboxílico de la presente invención se puede producir usando el proceso de la presente invención, en particular mediante la etapa de tratamiento térmico de una composición de ácido carboxílico purificado. De forma correspondiente, se prefiere una composición de ácido carboxílico que se produjo usando el proceso de la presente invención o una realización preferida del proceso de la presente invención.

[0080] Se prefiere una composición de ácido carboxílico según la invención, en donde las partículas de la composición de ácido carboxílico tienen un tamaño promedio de partícula en volumen (d50) en el intervalo de 50 a 300 µm, preferentemente en el intervalo de 60 a 200 µm, y/o

en donde las partículas de la composición de ácido carboxílico tienen un d10 de 20 µm o mayor, en donde d10 se define como el diámetro en donde el 10 % de las partículas en volumen tienen un diámetro menor, y/o en donde las partículas de la composición de ácido carboxílico tienen un d90 de 400 µm o menos, en donde d90 se define como el diámetro en donde el 90 % de las partículas en volumen tienen un diámetro menor, y/o en donde la relación de d50 a d10 está en el intervalo de 1 a 3, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 2,5.

[0081] Tras el análisis de aquellas partículas de la composición de ácido carboxílico que exhibieron las propiedades mecánicas más beneficiosas, se descubrió que las respectivas partículas de la composición de ácido carboxílico tienden a presentar una distribución específica de tamaños de partícula que se cree que contribuye al menos al hecho de que las partículas de la composición de ácido carboxílico según la invención se pueden verter y bombear fácilmente a través de tuberías, manteniendo estas propiedades incluso después de períodos prolongados de almacenamiento. Asimismo, se encontró que estas partículas de la composición de ácido carboxílico tenían propiedades favorables para preparar suspensiones con buena estabilidad y buenas características de bombeo y mezclado.

[0082] Se prefiere una composición de ácido carboxílico según la invención, en donde la composición de ácido carboxílico comprende monoalquiléster de ácido 2,5-furandicarboxílico, preferentemente éster monometílico del ácido 2,5-furandicarboxílico, en una cantidad en el intervalo de 200 a 5000 ppm en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico, y/o

en donde la composición de ácido carboxílico comprende ácido 2-furancarboxílico en una cantidad en el intervalo de 10 a 500 ppm, preferentemente de 20 a 200 ppm, en peso con respecto a la composición de ácido carboxílico, y/o

en donde la composición de ácido carboxílico comprende ácido 5-formil-2-furancarboxílico en una cantidad en el intervalo de 1 a 100 ppm, preferentemente del 2 al 50 ppm, lo más preferido inferior a 30 ppm, en peso con respecto a la composición de ácido carboxílico. Se prefiere dicha composición de ácido carboxílico, ya que no sólo los parámetros mecánicos son especialmente favorables, sino que la composición también comprende bajas cantidades de esas impurezas, que se sabe que tienen el efecto más perjudicial sobre el comportamiento de polimerización de la composición de ácido carboxílico.

[0083] La invención también se refiere a un material de partida para la producción de polialquilenfuranoato, también llamado poli(alquilen-2,5-furandicarboxilato), que comprende la composición de ácido carboxílico según la invención y alquilenglicol, preferentemente etilenglicol, y un catalizador de polimerización, en donde el polialquilenfuranoato es preferentemente poli(etilen-2,5-furandicarboxilato).

[0084] El material de partida respectivo para la producción de polialquilenfuranoato es una mezcla de la composición de ácido carboxílico de la presente invención con alquilenglicol y un catalizador de polimerización típico conocido en la técnica. La composición respectiva es particularmente adecuada para su uso en una reacción de polimerización que produce polialquilenfuranoato. Como se ha analizado anteriormente, esto se atribuye a las propiedades mecánicas y físicas beneficiosas de la composición de ácido carboxílico de la presente invención, es decir, la composición de ácido carboxílico obtenida mediante el proceso de la presente invención. La forma de las partículas de FDCA y la distribución específica de los tamaños de partícula tienden a permitir un mezclado muy eficiente con el alquilenglicol, incluso con una relación molar baja. En claro contraste, a menudo se encuentra que el FDCA sólido obtenido mediante métodos de purificación de la técnica anterior no forma la mezcla deseada con etilenglicol en relaciones molares bajas. Esto impone un problema grave al proceso de polimerización que producirá un polímero de alto rendimiento de una composición determinada y que, por lo tanto, no puede adoptarse fácilmente para simplemente aumentar la relación molar con el fin de permitir una mezcla mejorada de los materiales de partida o para proporcionar la energía adicional necesaria para eliminar el glicol extra no deseado. En consecuencia, la composición de ácido carboxílico de la presente invención y su uso como material de partida en la polimerización de polialquilenfuranoato es altamente beneficiosa y satisface una necesidad sentida desde hace mucho tiempo, en particular en comparación con composiciones de ácido carboxílico purificadas que, debido a su historial de producción, comprenden monoalquiléster de FDCA.

[0085] En lo sucesivo en el presente documento, la invención se describe con más detalle mediante experimentos.

Ejemplo A - Tratamiento térmico:

A1 - Preparación de FDCA purificado

[0086] Se preparó una composición de ácido carboxílico en bruto (cFDCA) que comprendía ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido 5-formil-2-furancarboxílico como se ha descrito anteriormente según las enseñanzas del documento WO 2017/003293 A1. Luego, este cFDCA se sometió a purificación mediante hidrogenación según las enseñanzas de los documentos WO2016195499 y WO2016195500 para producir un FDCA purificado, denotado como hFDCA (para FDCA hidrogenado). Para comprender los resultados, es conveniente analizar la composición real del hFDCA.

[0087] Se analizó el hFDCA y se encontró que contenía >98 % en peso de ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA), comprendiendo las impurezas principales el éster monometílico del ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA-Me), presente a 10300 ppm en peso y ácido 2-furancarboxílico (FCA), presente a 1680 ppm en peso. En general, se considera que estos niveles de impurezas son menos adecuados para su uso en la producción de polímeros. En particular, el monoéster de FDCA generaría metanol durante la producción del polímero, lo cual es desventajoso. El ácido monocarboxílico, FCA, tiene un solo sitio de polimerización y es un terminador de cadena, lo que limita el crecimiento del peso molecular. Asimismo, el FCA también está implicado en la formación del color.

A2 - Configuración experimental para tratamiento térmico

[0088] Las pruebas de tratamiento térmico se realizaron en autoclaves de laboratorio. El calentamiento y el enfriamiento se realizaron a través de las paredes del autoclave y se utilizó un agitador.

A3 - Ejemplos comparativos 1 y 2 - Disolución de FDCA

[0089] Los Ejemplos Comparativos 1 y 2 utilizan 10 % en peso de hFDCA en agua y se calentaron durante el tratamiento térmico a 160 °C para disolver completamente el FDCA (se requiere una pequeña cantidad de hFDCA para permitir la disolución completa). Esta disolución completa no es según la invención. Luego se mantuvo la composición de tratamiento térmico durante 30 minutos a la temperatura dada. En el Ejemplo Comparativo 1, la muestra se enfrió posteriormente a 40 °C mediante enfriamiento rápido. En el Ejemplo Comparativo 2, la muestra se enfrió primero a 109 °C en 15 minutos mediante la evaporación de agua usando despresurización y posteriormente se enfrió a 40 °C mediante enfriamiento rápido. En cada caso, las muestras se filtraron a 40 °C al vacío, se lavaron con agua (1:1 en peso, comparado con el sólido seco) y posteriormente secado.

[0090] Como se muestra en la siguiente tabla, el tratamiento dio como resultado una disminución razonable en el contenido de monoéster del FDCA seco, pero el contenido de FCA en realidad aumentó en relación con la alimentación inicial (lo que indica una descarboxilación adicional de FDCA/FDCA-Me cuando se procesa en agua).

[0091] Las fotografías microscópicas revelaron que las partículas obtenidas después del tratamiento térmico tienen la apariencia de "vidrio roto" con placas bastante planas, con bordes afilados y niveles significativos de finos. Esta forma de partícula se considera desfavorable. En las figuras 1 y 2 se muestran fotografías de ejemplo de las partículas obtenidas en Comp 1 y Comp 2, respectivamente. Las fotografías se obtuvieron utilizando un microscopio Euromex iScope IS.1053-PLPOLRi con un aumento de 20x.

Tabla 1 - Ejemplo Comparativo 1 y 2

Prueba	Mezcla de disolventes (HAc:Agua)	hFDCA (% en peso)	T (°C)	% hFDCA disuelto	FCA, torta seca (ppm)	FDCA-Me, torta seca (ppm)
Comp. 1	0:100	10	160	100	2300	4350
Comp. 2	0:100	10	160	100	3230	4260

A4 - Ejemplos Comparativos 3 y 4 - Temperatura

[0092] Los Ejemplos Comparativos 3 y 4 se preparan de manera similar a la descrita anteriormente para los Ejemplos Comparativos 1 y 2, en donde los parámetros del proceso se resumen en la Tabla 2 a continuación. En ambos casos, la velocidad de calentamiento fue de 1,5 K/min para alcanzar la temperatura del proceso (es decir, inferior a la definida en la presente invención) que se mantuvo durante 1 hora, con un enfriamiento posterior a 40 °C a 1 K/min.

[0093] Para una mejor comprensión, también se proporciona la solubilidad estimada de FDCA en el disolvente dado a la temperatura del proceso.

[0094] Como se muestra en la Tabla 2 a continuación, el tratamiento térmico con disolución incompleta a temperaturas más bajas dio como resultado una disminución razonable tanto en el contenido de monoéster como de FCA del FDCA seco. Sin embargo, mientras que la eficiencia de eliminación de FCA aumenta, la eficiencia de eliminación de FDCA-Me disminuye cuando se compara Comp. 4 con Comp. 1 y Comp. 2.

[0095] Las fotografías microscópicas revelaron que las partículas obtenidas después del tratamiento térmico tienen bordes afilados y una apariencia similar a una placa. Esta forma de partícula se considera desfavorable.

Tabla 2 - Ejemplos comparativos 3 y 4

Prueba	Mezcla de disolventes (HAc:Agua)	hFDCA (% en peso)	T (°C)	Solubilidad a T, % en peso en disolvente	% hFDCA disuelto	FCA, torta seca (ppm)	FDCA-Me, torta seca (ppm)
Comp. 3	70:30	24	125	6,1	25	820	3730
Comp. 4	0:100	24	130	5,3	22	1340	5880

A5 - Ejemplos 1, 2 y 3

[0096] Los Ejemplos 1, 2 y 3 se preparan de manera similar a la descrita anteriormente para el Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2, en donde los parámetros del proceso se resumen en la Tabla 3 a continuación. En todos los casos la velocidad de calentamiento fue de 1,5 K/min para alcanzar la temperatura del proceso que se mantuvo durante 1 hora, con un enfriamiento posterior a 40 °C. Para los Ejemplos 1 y 3, el enfriamiento se realizó a una velocidad de 1 K/min. Para el Ejemplo 2, la muestra se enfrió primero a 107 °C en 7 minutos mediante evaporación de agua usando despresurización y posteriormente se enfrió a 40 °C a una velocidad de 1 K/min.

[0097] Para una mejor comprensión, también se proporciona la solubilidad estimada de FDCA en el disolvente dado a la temperatura del proceso.

[0098] Los Ejemplos 1 y 2 no se consideran según la invención y se incluyen únicamente con fines comparativos.

[0099] Como se muestra en la Tabla 3 a continuación para el Ejemplo 3, el tratamiento térmico según la invención dio como resultado una disminución significativa tanto del contenido de FDCA-Me como de FCA del FDCA seco que es notablemente más pronunciada que en los Ejemplos Comparativos 1 a 4, indicando que tanto la temperatura como el grado correcto de disolución del FDCA son relevantes.

[0100] Asimismo, las fotografías microscópicas revelaron que las partículas obtenidas después del tratamiento térmico tienen una forma bastante suave y redondeada con un bajo nivel de finos. Esta forma de partícula se considera muy favorable. En la Figura 3 se muestra una fotografía de ejemplo de las partículas obtenidas en el Ejemplo 3. La fotografía se obtuvo utilizando un microscopio Euromex iScope IS.1053-PLPOLRi con un aumento de 20x.

Tabla 3 - Ejemplos 1, 2 y 3

Prueba	Mezcla de disolventes (HAc:Agua)	hFDCA (% en peso)	T (°C)	Solubilidad a la temp., % en peso en disolvente	% hFDCA disuelto	FCA, torta seca (ppm)	FDCA-Me, torta seca (ppm)
Ej. 1	70:30	30	180	14,2	47	440	1950
Ex. 2	70:30	30	180	14,2	47	330	1180
Ex. 3	0:100	30	180	18,4	61	500	1490

Ejemplo B - Partículas

B1 - Preparación de diferentes alimentaciones de FDCA para uso en tratamiento térmico

[0101] Furánicos mixtos, que comprenden predominantemente 5-metoximetilfurfural (éter 5-HMF) y 5-hidroximetilfurfural (5-HMF), se prepararon mediante deshidratación catalizada por ácido de fructosa en metanol, seguido de neutralización parcial del ácido y recuperación del 5-metoximetilfurfural y del 5-hidroximetilfurfural, según las enseñanzas del documento WO 2017/003293 A1.

[0102] Tras la recuperación, los furánicos mixtos, se alimentaron a un reactor de oxidación junto con ácido acético y un catalizador que comprendía cobalto, manganeso y una fuente de bromo iónico, según las enseñanzas del documento WO 2011/043660 A1. El producto de la oxidación fue principalmente ácido 2,5-furandicarboxílico y el éster monometílico del ácido 2,5-furandicarboxílico, junto con cantidades menores de ácido 5-formil-2-furancarboxílico, y cantidades minoritarias de otros subproductos. Esto corresponde a una composición de ácido carboxílico en bruto que en lo sucesivo en el presente documento se denomina cFDCA. Cabe señalar que el uso de cFDCA en bruto permite un análisis particularmente bueno del impacto del tratamiento térmico de la invención ya que el cFDCA tiene las mayores cantidades de impurezas, lo que hace que los efectos observados sean particularmente pronunciados. Por lo tanto, aunque el cFDCA no se sometió a una etapa de purificación como se define en el proceso de la invención, los resultados obtenidos en lo sucesivo en el presente documento con cFDCA son altamente relevantes para evaluar el efecto del proceso de la presente invención.

[0103] La composición de ácido carboxílico en bruto se purificó adicionalmente mediante diversos métodos.

[0104] En un proceso de purificación, el diácido se esterificó con metanol para formar el éster dimetílico del ácido 2,5-furandicarboxílico, que se purificó y luego se hidrolizó en presencia de una base y se reacidificó, para formar una composición de ácido carboxílico purificado. Las muestras correspondientes se denominan eFDCA.

[0105] En otro proceso de purificación, la composición de ácido carboxílico en bruto se purificó mezclándola con agua e hidrógeno, se calentó para disolver el sólido y luego se hidrogenó en un sistema de flujo en presencia de un catalizador para formar una composición de ácido carboxílico purificado, según las enseñanzas de los documentos WO 2016/195499 A1 y WO 2016/195500 A1. Las muestras correspondientes se denominan hFDCA.

[0106] Finalmente, se obtuvo otra alimentación de FDCA a partir del FDCA hidrogenado (hFDCA) que se disolvió completamente y posteriormente se recrystalizó en agua. Las muestras correspondientes se denominan rFDCA.

[0107] Estas alimentaciones se analizaron y se encontró que contenían los niveles de FDCA-Me y FCA que se muestran en la siguiente tabla (los intervalos indican el resultado de varias mediciones en el mismo tipo de muestra).

Tabla 4 - Ácido carboxílico en bruto

	FDCA-ME, ppm	FCA, ppm
cFDCA	16000	900
eFDCA	0	51
hFDCA	9140-12200	790-1200
rH DCA	910	810

B2 - Análisis del tamaño de partícula

[0108] Muestras de FDCA, preparadas mediante diversos métodos como se ha descrito anteriormente, se sometieron a análisis granulométricos para determinar la distribución granulométrica (PSD) de la muestra. Para el análisis granulométrico se utilizó un analizador granulométrico por difracción láser modelo Mastersizer 3000, fabricado por Malvern Panalytical. El instrumento se utilizó para generar una distribución completa de los tamaños de partículas, que luego se captura en la tabla resumen junto con los parámetros bien establecidos d10, d50 y d90, que representan los límites de tamaño de partícula (diámetro) promediados en volumen para el 10 %, 50 % y 90 % del volumen de la muestra. Adicionalmente, se presenta una estadística para representar la amplitud de la distribución del tamaño de partículas, reportado como la relación d50/d10. Los valores grandes de esta relación indican una distribución con una población significativa de partículas mucho más pequeñas que la mediana, o finos, que se consideren desfavorables.

B3 - Prueba de estrés

[0109] Además del análisis convencional del tamaño de partícula, las muestras se probaron utilizando múltiples niveles de presión de aire para crear dispersión de partículas. Los resultados usando una presión de dispersión de 0,2 bar se consideran los "más suaves", mientras que usando una presión de dispersión de 2 bar es una dispersión más agresiva. Esto se puede utilizar como prueba de resistencia y estabilidad de las partículas en condiciones, por ejemplo, lo que podría representar el estrés experimentado durante una operación de transporte neumático. Esta prueba se proporciona cuantitativamente en las tablas siguientes como la reducción en d50 cuando se prueba a 2,0 bar en comparación con 0,2 bar.

B4 - Configuración experimental para tratamiento térmico

[0110] Para el tratamiento térmico y la correspondiente cristalización se utilizó un autoclave de 5 litros fabricado en acero inoxidable 316L. El sistema tiene una presión nominal para adaptarse a la temperatura y los disolventes elegidos. El recipiente estaba fabricado en acero inoxidable 316L. Se registran la temperatura, la presión y la velocidad del eje. El impulsor es un Ekato "Viscoprop", adecuado para este propósito.

B5 - Ejemplos Comparativos 5 a 12 - Distribución del tamaño de partícula

[0111] Para los Ejemplos Comparativos 5 a 12, el material respectivo se disolvió completamente durante el tratamiento térmico y luego se enfrió y cristalizó según los detalles de la siguiente tabla. En cada caso, el material se enfrió hasta 40°C después de mantenerse a la temperatura de tratamiento térmico durante 30 minutos. El Ejemplo Comparativo 7 usó un esquema de enfriamiento más sofisticado en el que la velocidad de enfriamiento fue de 20 K/h para enfriar de 180 °C a 140 °C, luego a 40 K/h de 140 °C a 100 °C, y luego a 60 K/h de 100 °C a 40 °C.

[0112] Las partículas resultantes se analizaron para determinar la distribución del tamaño de partículas. La relación d50/d10 se utiliza como medida de la amplitud de la distribución, un número grande indica una fracción significativa de partículas con un diámetro mucho menor que la mediana.

Tabla 5 - Ejemplos Comparativos 5 a 12

Prueba	Alimentación	Disolvente	FDCA (% en peso)	T (°C)	Velocidad de enfriamiento (K/h)	d10 µm	d50 µm	d50/d10
Comp.5	hFDCA	Agua	20	180	30	38	165	4,3
Comp.6	2 % hFDCA + 8 % eFDCA	Agua	10	160	30	53	231	3,8
Comp.7	hFDCA	Agua	20	180	20/40/60	51	195	3,8
Comp.8	hFDCA	Agua	20	180	60	69	459	6,6
Comp.9	hFDCA	HAc:Agua 70:30	14	180	30	34	342	10,0
Comp.10	cFDCA	HAc:Agua 95:5	9,3	180	30	81	350	4,3
Comp.11	cFDCA	HAc:agua 70:30	14	180	30	23	314	13,6
Comp.12	cFDCA	Agua	9,2	150	30	12	100	8,3

B6 - Ejemplos 4 a 9 - Distribución del tamaño de partícula

[0113] El tratamiento térmico para los Ejemplos 4 a 9 se realizó de manera similar a la descrita anteriormente para los Ejemplos comparativos 5 a 12, en donde los parámetros del proceso se resumen en la Tabla 6 a continuación. En los Ejemplos 8 y 9 el tiempo de tratamiento térmico se incrementó a 240 min.

Tabla 6 - Ejemplos 4 a 9

Prueba	Alimentación	Disolvente	% p. de FDCA	T °C Tiempo de mantenimiento	Velocidad de enfriamiento (K/h)	d10 µm	d50 µm	d50/d10
Ej.4	hFDCA	HAc:agua 70:30	30	180	30	70	133	1,9
Ej.5	rFDCA	HAc:agua 70:30	30	180	30	122	223	1,8
Ej.6	rFDCA	HAc:agua 70:30	30	180	60	127	257	2,0
Ej.7	cFDCA	HAc:agua 70:30	30	180	30	52	100	1,9
Ej.8	cFDCA	HAc:agua 70:30	21	160	30	56	106	1,9
Ej.9	cFDCA	HAc:agua 70:30	30	160	30	38	74	1,9

[0114] Los Ejemplos 4 a 9 utilizan concentraciones de agua más bajas en la composición de disolvente de tratamiento y no son según la invención. Sin embargo, se encontraron las tendencias anteriores también para composiciones de disolventes de tratamiento que comprenden más del 95 % en peso de agua. Por lo tanto, a partir de los datos obtenidos se puede suponer que un tratamiento térmico según la invención dará como resultado una distribución del tamaño de partículas mucho más favorable con una disminución significativa de los finos, indicada por la disminución en la relación d50/d10.

B7 - Ejemplos Comparativos 13 y 14 - Resistencia de la partícula

[0115] Los Ejemplos Comparativos 13 y 14 se sometieron a tratamiento térmico tomando una muestra de FDCA que se había purificado por hidrogenación (hFDCA) y sometiéndola a una disolución completa y cristalización controlada, según las condiciones de la siguiente tabla. En cada caso, la muestra tenía 20 % en peso de FDCA en agua, se calentó a 180 °C para disolver completamente el hFDCA y se enfrió posteriormente a 40 °C.

[0116] Estas muestras se probaron para generar una distribución del tamaño de partículas a una presión de dispersión de 0,2 bar y también a una presión de dispersión de 2,0 bar, para probar la resistencia de las partículas. Los resultados se muestran en la Tabla 7 a continuación.

Tabla 7 - Ejemplos Comparativos 13 y 14

Prueba	Alimentación	Disolvente	FDCA (% en peso)	T (°C)	Velocidad de enfriamiento (K/h)	d50 µm (a 0,2 bar)	d50 µm (a 2 bar)	% Disminución relativa
Comp. 13	hFDCA	Agua	20	180	30	198	89,2	54,9
Comp. 14	hFDCA	Agua	20	180	60	254	116	54,3

B8 - Ejemplos 10 a 12 - Resistencia de la partícula

[0117] Los ejemplos 10 a 12 se sometieron a tratamiento térmico tomando una muestra de FDCA que se había purificado por hidrogenación (hFDCA) y sometiéndola a disolución parcial y cristalización controlada, según las condiciones de la siguiente tabla. En cada caso, la muestra se mantuvo a la temperatura deseada durante el tiempo especificado y posteriormente se enfrió a 40 °C.

[0118] Estas muestras se probaron para generar una distribución del tamaño de partículas a una presión de dispersión de 0,2 bar y también a una presión de dispersión de 2,0 bar, para probar la resistencia de las partículas. Los resultados se muestran en la Tabla 8 a continuación.

Tabla 8 - Ejemplos 10 a 12

Prueba	Alimentación	Disolvente HAc:agua en peso	FDCA (% en peso)	T (°C)	Tiempo (h)	d50 µm (a 0,2 bar)	d50 µm (a 2 bar)	% Disminución relativa
Ej. 10	hFDCA	70:30	30	180	1	157	127	19,1
Ej. 11	hFDCA	95:5	12	140	4	70,5	55,7	21,0
Ex.12	hFDCA	95:5	12	140	4	60,6	49,4	18,5

[0119] Los Ejemplos 10 a 12 utilizan concentraciones de agua más bajas en la composición de disolvente de tratamiento y, por lo tanto, no son según la invención. Sin embargo, se encontraron las tendencias anteriores también para composiciones de disolventes de tratamiento que comprenden más del 95 % en peso de agua. Por lo tanto, a

partir de los datos obtenidos se puede suponer que para un tratamiento térmico según la invención se obtienen partículas mucho más estables después del tratamiento térmico, como lo indica el menor porcentaje de reducción en d50 cuando las pruebas a 2,0 bar se comparan con una presión de dispersión de 0,2 bar.

5 Experimento C - Tratamiento térmico

[0120] El FDCA purificado se preparó mediante hidrogenación de FDCA en bruto en agua, seguido de cristalización, enfriamiento, filtración y lavado con agua. Se preparó una composición disolvente de ácido acético y agua, en una relación de 65:35, en peso. Para cada experimento se mezclaron 30 gramos de FDCA con 70 gramos de disolvente. La mezcla se calentó en un autoclave hasta la temperatura deseada y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos, con agitación. Luego la mezcla se enfrió rápidamente, hasta 40 °C, antes de la filtración. La torta de filtración se lavó con el disolvente, luego se secó y se analizó para detectar las impurezas enumeradas. Los resultados se muestran en la tabla a continuación. También se indica el % estimado del FDCA total que se disuelve a la temperatura del tratamiento térmico. La ejecución a 40 °C es a modo de comparación y no según la invención.

Tabla 9 - Ejemplo Comparativo 15 y Ejemplos 13-15

Prueba	T (°C)	% FDCA disuelto	FDCA-Me			FCA		
			Alimentación (ppm)	Torta (ppm)	eliminación	Alimentación (ppm)	Torta (ppm)	eliminación
Comp.15	40	2	7700	7230	6 %	1330	1290	3 %
Ej. 13	140	25	10300	4540	56 %	1680	720	57 %
Ej. 14	160	37	10300	3750	64 %	1680	650	61 %
Ej. 15	180	52	7700	1930	75 %	1330	410	69 %

[0121] Los Ejemplos 13 a 15 utilizan concentraciones de agua más bajas en la composición de disolvente de tratamiento y, por lo tanto, no son según la invención. Sin embargo, se encontró que las tendencias anteriores también para composiciones de disolventes de tratamiento que comprenden más del 95 % en peso de agua. Por lo tanto, a partir de los datos obtenidos se puede suponer que para un tratamiento térmico según la invención la temperatura y el grado de disolución son relevantes para el producto obtenido mediante el tratamiento térmico que se mide como eliminación relativa de FDCA-Me y FCA, respectivamente.

25 Experimento D - Composición de disolvente

[0122] El FDCA se preparó mediante hidrogenación en agua, seguido de cristalización, enfriamiento, filtración y lavado con agua. Se preparó una composición disolvente de ácido acético y agua, en relación variable en peso, como se indica en la tabla. Para cada experimento se preparó una composición que comprendía el 27-30 % en peso de FDCA en el disolvente deseado. La mezcla se calentó en un autoclave a 180 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 60 minutos con agitación. Luego la mezcla se enfrió rápidamente, hasta 40 °C, antes de la filtración. La torta de filtración se lavó con el disolvente, luego se secó y se analizó para detectar las impurezas reportadas. Los resultados se muestran en la Tabla 10 a continuación. También se informa el % estimado del FDCA total que se disuelve a la temperatura del tratamiento térmico (180 °C).

Tabla 10 - Ejemplos 16-20

Prueba	Disolvente, peso/peso	% disuelto	FDCA-Me			FCA		
	HAc:H ₂ O		Alimentación (ppm)	Torta (ppm)	eliminación	Alimentación (ppm)	Torta (ppm)	eliminación
Ej. 16	95:5	34	8400	3000	64 %	820	220	73 %
Ej. 17	80:20	36	7700	1910	75 %	1330	370	72 %
Ej. 18	65:35	52	7700	1930	75 %	1330	410	69 %
Ej. 19	55:45	60	7700	2180	72 %	1330	440	67 %
Ej. 20	50:50	58	8100	1380	83 %	1030	260	75 %

[0123] Los Ejemplos 16 a 20 utilizan concentraciones de agua más bajas en la composición de disolvente de tratamiento y, por lo tanto, no son según la invención. Sin embargo, se encontraron las tendencias anteriores también para composiciones de disolventes de tratamiento que comprenden más del 95 % en peso de agua. Por lo tanto, a partir de los datos obtenidos se puede suponer que para un tratamiento térmico según la invención se pueden obtener excelentes tasas de eliminación de FDCA-Me y FCA para una amplia variedad de composiciones de disolventes.

Experimento E - Cristalización en agua después de la disolución completa

[0124] Se realizaron más experimentos comparativos con disolución completa. Se proporcionaron mezclas de FDCA que se prepararon mezclando diferentes composiciones de FDCA purificado para generar muestras con variaciones en FCA y FDCA-Me con respecto al FDCA. Las muestras se prepararon a una concentración total de 4 % en peso de FDCA, para proporcionar una disolución completa a 140 °C. Después del tratamiento en agua, las muestras se enfriaron para cristalizar el FDCA y se analizó la pureza de las tortas. La siguiente tabla muestra los resultados al recrystallizar en agua.

Tabla 11 - Ejemplos Comparativos 16-20

Prueba	FDCA-Me			FCA		
	Alimentación (ppm)	Torta (ppm)	eliminación	Alimentación (ppm)	Torta (ppm)	eliminación
Comp.16	690	670	3 %	10300	1880	82 %
Comp.17	1380	1460	nulo	10300	2270	78 %
Comp.18	5170	4970	4 %	10400	3790	64 %
Comp.19	6860	6920	nulo	10200	5040	51 %
Comp.20	13620	13810	nulo	10200	7600	25 %

[0125] Puede verse a partir de los datos que la eficacia de eliminación de FCA mejora significativamente cuando sólo está presente una cantidad limitada de FDCA-Me. Del mismo modo, se ve que el FDCA-Me no se elimina por recrystallización en agua en estas condiciones con una reincorporación esencialmente completa a la torta. El Experimento Comparativo 20 se asemeja a las concentraciones de FDCA-Me encontradas en la operación práctica y muestra una eficiencia de eliminación que en muchos casos será insuficiente.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para producir una composición de ácido carboxílico que comprende ácido 2,5-furandicarboxílico, comprendiendo el proceso las etapas:

a) proporcionar o producir una composición de ácido carboxílico en bruto que comprende ácido 2,5-furandicarboxílico y ácido 5-formil-2-furancarboxílico;

b) purificar la composición de ácido carboxílico en bruto para producir una composición de ácido carboxílico purificada que comprende ácido 2,5-furandicarboxílico, en donde la purificación comprende al menos una etapa seleccionada del grupo que consiste en:

- hidrogenar al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico;

- oxidar al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico;

- recristalizar al menos una parte del ácido 2,5-furandicarboxílico; e

- hidrolizar el éster dialquílico de ácido 2,5-furandicarboxílico;

c) proporcionar o producir una composición de disolvente de tratamiento que comprende más del 95 % en peso de agua, con respecto al peso de la composición de disolvente de tratamiento;

d) proporcionar o producir una composición de tratamiento térmico que comprende la composición de ácido carboxílico purificado y la composición de disolvente de tratamiento;

e) someter la composición de tratamiento térmico a una temperatura elevada en el intervalo de 140 a 200 °C durante un tiempo en el intervalo de 5 a 240 min, en donde el porcentaje de ácido 2,5-furandicarboxílico disuelto, en relación con la cantidad total de ácido 2,5-furandicarboxílico, está en el intervalo del 10 al 80 % para obtener una composición tratada; y

f) enfriar la composición tratada a una temperatura en el intervalo de 20 a 80 °C y separar al menos una parte del ácido 2,5-furandicarboxílico de la composición tratada para obtener una composición de ácido carboxílico y unas aguas madre de tratamiento que comprenden agua.

2. Proceso según la reivindicación 1, en donde la composición de ácido carboxílico en bruto y/o la composición de ácido carboxílico purificada comprenden éster monoalquílico del ácido 2,5-furandicarboxílico, preferentemente éster monometílico del ácido 2,5-furandicarboxílico.

3. Proceso según la reivindicación 1 o 2, en donde la etapa e) se lleva a cabo en un reactor que está presurizado con un gas inerte, preferentemente nitrógeno o argón,

y/o

en donde la composición de tratamiento térmico en la etapa e) se agita durante al menos una parte del tiempo, preferentemente revolviendo, para exponer el ácido 2,5-furandicarboxílico sólido a fuerzas de cizalla.

4. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la composición de tratamiento térmico comprende ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad del 15 al 45 %, preferentemente del 20 al 40 %, en peso con respecto al peso de la composición de disolvente de tratamiento térmico,

y/o

en donde la composición de disolvente de tratamiento comprende ácido acético y agua.

5. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la composición de ácido carboxílico en bruto comprende ácido 2-furancarboxílico, preferentemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 2000 ppm en peso con respecto al peso de la composición, más preferentemente en una cantidad en el intervalo de 1 a 1000 ppm en peso con respecto al peso de la composición y en donde la composición de ácido carboxílico comprende ácido 2-furancarboxílico en una cantidad de no más de 700 ppm en peso, más preferentemente en una cantidad de no más de 500 ppm.

6. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la composición de ácido carboxílico en bruto comprende monoalquiléster de ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad en el intervalo del 0,2 al 5,0 %, preferentemente en una cantidad en el intervalo del 0,3 al 3 %, en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico en bruto.

7. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la purificación en la etapa b) comprende la etapa de hidrogenar al menos una parte del ácido 5-formil-2-furancarboxílico.

8. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde en la etapa e) el porcentaje de ácido 2,5-furandicarboxílico disuelto, en relación con la cantidad total de ácido 2,5-furandicarboxílico, está en el intervalo del 20 al 60 %, preferentemente en el intervalo del 30 al 60 %.

9. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la temperatura en la etapa e) está en el intervalo de 150 a 190 °C, preferentemente en el intervalo de 160 a 190 °C,

y/o

en donde la composición de tratamiento térmico en la etapa e) se somete a una temperatura elevada durante un tiempo en el intervalo de 15 a 120 min, preferentemente en el intervalo de 30 a 90 min, más preferentemente un tiempo en el intervalo de $0,7 \cdot (220 - T/^{\circ}\text{C})$ a $3,0 \cdot (220 - T/^{\circ}\text{C})$ min, en donde T es la temperatura en la etapa e).

- 5 10. Proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la composición tratada en la etapa f) se enfría a una temperatura en el intervalo de 30 a 80 °C, preferentemente en el intervalo de 40 a 80 °C.

- 10 11. Composición de ácido carboxílico obtenible mediante un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende más del 98 % en peso de ácido 2,5-furandicarboxílico, en la que las partículas de la composición de ácido carboxílico presentan una disminución inferior al 35 % en el diámetro medio de partícula entre las mediciones del tamaño de partícula a 0,2 bar y 2 bar de presión de dispersión y en donde la composición de ácido carboxílico comprende menos del 0,1 % en peso de un disolvente de ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono.

- 15 12. Composición de ácido carboxílico según la reivindicación 11, en donde las partículas de la composición de ácido carboxílico tienen un tamaño promedio de partícula en volumen (d50) en el intervalo de 50 a 300 µm, preferentemente en el intervalo de 60 a 200 µm,
y/o
20 en donde la relación de d50 a d10 está en el intervalo de 1 a 3, preferentemente en el intervalo de 1,5 a 2,5.

- 25 13. La composición de ácido carboxílico según la reivindicación 11 o 12, en donde la composición de ácido carboxílico comprende monoalquiléster de ácido 2,5-furandicarboxílico, preferentemente éster monometílico del ácido 2,5-furandicarboxílico, en una cantidad en el intervalo de 200 a 5000 ppm en peso con respecto al peso de la composición de ácido carboxílico,
y/o
25 en donde la composición de ácido carboxílico comprende ácido 2-furancarboxílico en una cantidad en el intervalo de 10 a 500 ppm, preferentemente de 20 a 200 ppm, en peso con respecto a la composición de ácido carboxílico.

- 30 14. Material de partida para la producción de polialquilenfuranoato que comprende la composición de ácido carboxílico según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13 y alquilenglicol, preferentemente etilenglicol y un catalizador de polimerización.

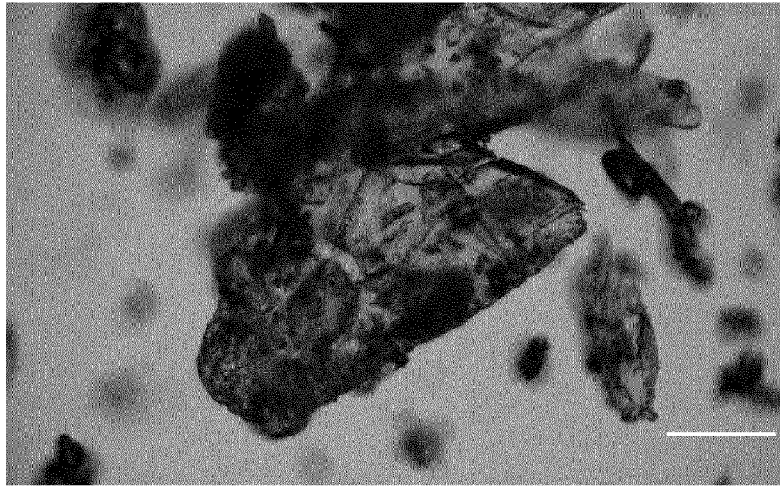


Fig. 1

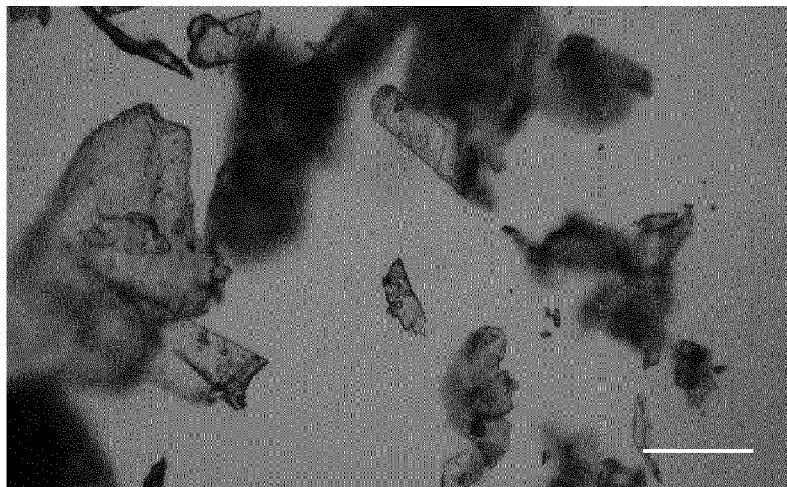


Fig. 2

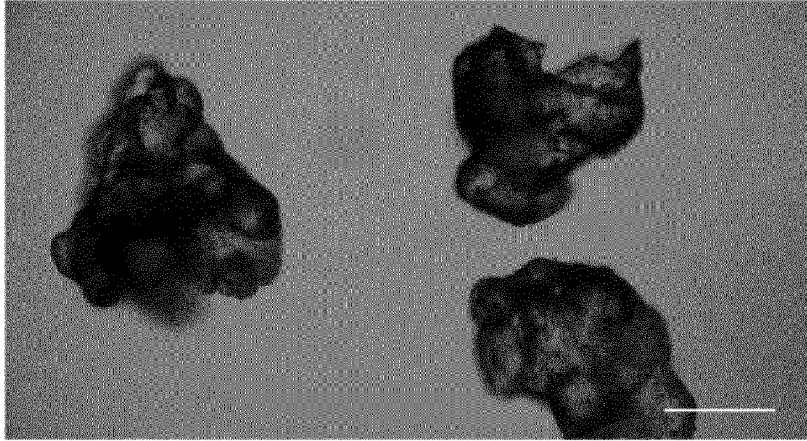


Fig. 3