

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 558 261**

21 Número de solicitud: 201431169

51 Int. Cl.:

C07C 57/145 (2006.01)

C07C 51/285 (2006.01)

B01J 29/035 (2006.01)

B01J 31/10 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

31.07.2014

43 Fecha de publicación de la solicitud:

02.02.2016

Fecha de la concesión:

02.11.2016

45 Fecha de publicación de la concesión:

10.11.2016

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**ALONSO FAGÚNDEZ, Noelia;
LÓPEZ GRANADOS, Manuel y
MARISCAL LÓPEZ, Rafael**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Procedimiento para la oxidación de furfural a ácido maleico**

57 Resumen:

Procedimiento para la oxidación de furfural a ácido maleico.

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la obtención de ácido maleico a partir de furfural.

El procedimiento está basado en el tratamiento del furfural en fase líquida con un agente oxidante, particularmente peróxido de hidrógeno, en presencia de al menos un catalizador.

ES 2 558 261 B1

PROCEDIMIENTO PARA LA OXIDACIÓN DE FURFURAL A ÁCIDO MALEICO

DESCRIPCIÓN

5 SECTOR DE LA TECNICA Y OBJETO DE LA INVENCION

La presente invención se encuadra en el ámbito de la catálisis. El uso de catalizadores heterogéneos frente a los catalizadores homogéneos resulta de notable importancia en un proceso químico, debido a que se verían simplificadas las posteriores operaciones de separación que implicarían su posible reutilización. Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para llevar a cabo la oxidación de furfural en fase líquida con peróxido de hidrógeno como agente oxidante en presencia de un silicato de titanio como catalizador, obteniéndose como producto principal ácido maleico.

15 ESTADO DE LA TECNICA

Tanto el ácido maleico (AM) como su forma anhídrida son intermedios químicos que encuentran aplicación en multitud de campos de la industria química. Se utilizan como materias primas en la síntesis de resinas de poliésteres insaturados, revestimientos superficiales, aditivos de lubricantes, plastificantes y copolímeros. Además se emplean en la obtención de fertilizantes y productos agroquímicos. La hidrogenación del AM con catalizadores metálicos de Pd/C y Zn/Hg dá como resultado la síntesis de ácido succínico, un importante "building block" usado como aditivo en combustibles, disolventes, biopolímeros, plastificantes y en química fina.

El anhídrido maleico se puede sintetizar industrialmente mediante la oxidación selectiva de *n*-butano o benceno. Debido a los problemas medioambientales asociados al benceno, así como por su elevada toxicidad, ha sido sustituido progresivamente por *n*-butano como materia prima, un producto más respetuoso con el medioambiente y más barato. El AM se obtiene finalmente por calentamiento del anhídrido maleico en agua. Este método de producción descrito implica la dependencia del petróleo como producto de partida para la obtención del AM, con los consecuentes problemas asociados a su suministro, su continuo incremento de precio y su carácter contaminante.

En este trabajo se emplea furfural como materia prima para la síntesis del AM. El furfural se obtiene a partir de la deshidratación ácida de la xilosa, un monosacárido que forma parte de

la composición de la biomasa [*Biorefining: Heterogeneously Catalyzed Reactions of Carbohydrates for the Production of Furfural and Hydroxymethylfurfural*], R. Karinen et al., ChemSusChem 4 (2011) 1002–1016]. El furfural es un producto que se emplea hoy día como disolvente, en la fabricación de resinas o de fibras y gomas artificiales, así como aditivo de combustibles y lubricantes y para la síntesis de alcohol furfúrico, ácido furoico y furano.

Diversos grupos de investigación han trabajado en la oxidación de furfural tanto en fase gaseosa como en fase líquida. La oxidación de furfural en fase gaseosa da como resultado la obtención de anhídrido maleico, utilizándose para ello oxígeno como agente oxidante. Se requieren temperaturas superiores a 250°C con catalizadores basados en óxidos de vanadio, alcanzándose rendimientos en torno al 75 % [*Selective conversion of furfural to maleic anhydride and furan with VO_x/Al₂O₃ catalysts*] Alonso-Fagúndez, N. y col. ChemSusChem 5 (2012) 1984-1990].

La reacción de oxidación de furfural en fase líquida para producir AM puede realizarse usando oxígeno o peróxido de hidrógeno como agentes oxidantes. En el primero de los casos se ha utilizado ácido fosfomolibdico como catalizador en un sistema bifásico agua/tetracloroetano, alcanzándose rendimientos del 35 % [*Catalytic aerobic oxidation of renewable furfural with phosphomolybdic acid catalyst: An alternative route to maleic acid*] Guo, H. y col. Journal of Physical Chemistry C 35 (2011) 17516-17522].

La oxidación de furfural con peróxido de hidrógeno se ha realizado utilizando H₂SO₄ como catalizador, siendo el ácido succínico el producto principal, con un rendimiento en torno al 45 %. Además se producen también otros productos como ácido maleico, ácido succínico, ácido fumárico, 2(5H)-furanona o 5-hidroxi-2(5H)-furanona, lo que da una idea de la existencia de un mecanismo de reacción muy complejo. Para mejorar el rendimiento a AM se necesita aumentar la relación molar H₂O₂/furfural [*Polystyrene sulphonic acid: An acid catalyst from polystyrene waste for reactions of interest in biomass valorization*], N. Alonso-Fagúndez et al. Catalysis Today 234 (2014) 285–294).

La catálisis heterogénea resulta siempre más interesante, porque se facilitan las tareas de recuperación del catalizador del medio de reacción para su posterior reutilización. Existen varios trabajos al respecto en el que se emplean catalizadores ácidos tales como Amberlita 15, ZSM-5, ácido poliestirensulfónico o ácido p-toluensulfónico con una relación molar H₂O₂/furfural de 4 y una temperatura de 80°C [*Highly efficient aqueous oxidation of furfural*

to succinic acid using reusable heterogeneous acid catalyst with hydrogen peroxide Choudhary, H. y col. Chemistry Letters 41 (2012) 409-411; *"Metal-free oxidative synthesis of succinic acid from biomass-derived furan compounds using a solid acid catalyst with hydrogen peroxide"* Choudhary, H y col. Applied Catalysis A: General 458 (213) 55-62;
 5 *"Polystyrene sulphonic acid: An acid catalyst from polystyrenewaste for reactions of interest in biomass valorization"*, N. Alonso-Fagúndez et al. Catalysis Today 234 (2014) 285–294].

El mecanismo de reacción que se propone para la oxidación de furfural hacia AM con catalizadores ácidos es el que se representa en el esquema 1 [*"Oxidation of furans (Review)"* Badovskaya, L. A. y Povarova, L. V. Chemistry of Heterocyclic compounds 45
 10 (2009) 1023-1034].

En la reacción mostrada en el esquema de la figura 1 se produce en primer lugar la oxidación de furfural a 2-hidroxifurano y ácido fórmico, en una reacción de Baeyer-Villiger. El
 15 2-hidroxifurano está en equilibrio con la 2-(5H)-furanona y la 2-(3H)-furanona. A partir de la oxidación de la 2(5H)-furanona se obtiene la 5-hidroxi-2(5H)-furanona, que está en equilibrio con el ácido β-formilacrílico. Finalmente la oxidación del ácido β-formilacrílico da como resultado el ácido maleico. De la oxidación de ácido β-formilpropiónico derivado de la 2-
 20 (3H)-furanona se obtiene finalmente el ácido succínico. Según este mecanismo de reacción se precisa de dos moles de H₂O₂ por mol de furfural para la obtención de ácido succínico y de tres moles de H₂O₂ por mol de furfural para la obtención de ácido maleico.

El catalizador de silicalita de titanio (TS-1) se ha empleado ampliamente para diversas reacciones de oxidación de hidrocarburos: para la hidroxilación de compuestos aromáticos
 25 [*"Hydroxylation of phenol with hydrogen peroxide on EUROTS-1 catalyst"* Martens, J. A. y col. Applied Catalysis A: General 99 (2003) 71-84], para la epoxidación de alquenos [*"Synthesis of propylene oxide from propylene and hydrogen peroxide catalyzed by titanium silicalite"* Clerici, M. G. y col. Journal of Catalysis 129 (1999) 159-167], para la amoxidación de ciclohexanona [*"Amoxidation of Cyclohexanone to Cyclohexanone Oxime Catalyzed by*
 30 *Titanium Silicalite-1 Zeolite in Three-phase System"* Liu, G. y col. Chinese Journal of Chemical Engineering 20 (2012) 889-894] y para la oxidación de alquenos y alcoholes [*"Oxidation of Alcohols with H₂O₂ Catalyzed by Titanium Silicalite-1"* Maspero, F. y Romano, U. Journal of Catalysis 146 (1994) 476-482].

35 En recientes publicaciones la silicalita de titanio 1 (TS-1) se ha empleado como catalizador para la oxidación de furano en condiciones suaves utilizando H₂O₂ como oxidante [*"Titanium*

silicalite 1 (TS-1) catalyzed oxidative transformations of furan derivatives with hydrogen peroxide" Wahlen, J. y col. *Advanced synthesis and catalysis* 346 (2004) 333-338; "An efficient synthesis of 5-hydroxy-2(5H)-furanone: Using a titanium silicate molecular sieve catalyst" Kumar, P. y col. *Green Chemistry* 2 (2000) 29-31]. El furano, que se podría obtener desde el furfural, es un heterociclo aromático con 4 átomos de C y uno de O, químicamente semejante al furfural, que tiene 5 átomos de carbono porque contiene además un grupo aldehído unido al anillo furánico. Dependiendo de la temperatura de la reacción y de la cantidad de H₂O₂ empleada los productos obtenidos desde el furano fueron dialdehído maleico para una temperatura de 25°C y una relación molar H₂O₂/Furano de 1,25, o bien 5-hidroxi-2(5H)-furanona para una temperatura de 0°C y una relación molar H₂O₂/Furano de 2,4. Los dos compuestos con 4 átomos de C mencionados, dialdehído maleico e hidroxifuranona, podrían oxidarse a AM en presencia de agua oxigenada por lo que el furano podría utilizarse para obtener AM. En el procedimiento objeto de la presente invención se propone utilizar la TS-1 como catalizador para realizar la oxidación pero directamente desde furfural (un compuesto con 5 átomos de C) a AM utilizando H₂O₂. Para que esta oxidación se produzca se necesita en la práctica que la TS-1 sea capaz de eliminar un átomo de carbono, además de realizar las correspondientes etapas de oxidación.

EXPLICACION DE LA INVENCION

Constituye el objeto de la presente invención un procedimiento para la oxidación de furfural a ácido maleico con un agente oxidante que se lleva a cabo con al menos silicalita de titanio como catalizador.

- En un modo preferente de realización de la invención:
- el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.
 - la relación molar entre el agente oxidante y el furfural está comprendida entre 4 y 15
 - la concentración inicial de furfural en el medio de reacción está comprendida entre 2 y 10 % en peso
 - la temperatura de reacción está comprendida entre 5 y 70 °C

En un modo de realización del procedimiento de la invención se emplea silicalita de titanio como único catalizador, estando comprendida la relación másica entre el furfural y la silicalita de titanio entre 0.5 y 4

En otro modo de realización de la invención se emplea al menos un segundo catalizador además de la silicalita de titanio

Preferentemente, el procedimiento objeto de la invención comprende las siguientes etapas:

5 - poner en contacto el medio de reacción que comprende furfural y el agente oxidante con el catalizador de silicalita de titanio durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 24 horas

- aislar el catalizador del medio de reacción mediante centrifugación o filtración

Más preferentemente, el catalizador aislado se reutiliza al menos una vez poniéndolo en contacto con el medio de reacción que comprende furfural y el agente oxidante y a continuación aislándolo del medio de reacción.

10 Aún más preferentemente, el catalizador se reutiliza y aísla entre 1 y 6 veces.

En un modo de realización particular, el aislamiento del catalizador se efectúa mediante filtración a través de membrana.

En otra forma alternativa de realización, el procedimiento objeto de la invención comprende las siguientes etapas:

15 - poner en contacto el medio de reacción que comprende furfural y el agente oxidante en una relación molar agente oxidante/furfural comprendida entre 2 y 3 con el catalizador de silicalita de titanio durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 y 10 horas para obtener 5 – hidroxifuranona

20 - aislar el catalizador de silicalita de titanio del medio de reacción mediante centrifugación o filtración

- poner en contacto la 5-hidroxifuranona con el agente oxidante en una relación molar agente oxidante/furfural inicial comprendida entre 1 y 3 en presencia de un catalizador ácido con grupos sulfónicos durante un periodo de tiempo comprendido entre 24 y 48 horas para obtener ácido maleico.

25 Preferentemente, el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

En un modo de realización particular de esta forma alternativa de realización del procedimiento de la invención:

30 - la etapa de obtención de 5 – hidroxifuranona se lleva a cabo con una relación estequiométrica entre peróxido de hidrógeno y furfural de 2,4 y durante un periodo de 4 horas

- el aislamiento del catalizador de silicalita de titanio se efectúa mediante filtración.

- el catalizador ácido con grupos sulfónicos es Amberlyst 70

- la etapa de obtención de ácido maleico se lleva a cabo con una relación molar entre peróxido de hidrógeno y furfural inicial equivalente de 2 durante un periodo de 24 horas

35

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

En la leyenda de las figuras se utiliza la siguiente nomenclatura:

Ac. Maleico (AM); Ac. Succínico (AS); Ac. Fórmico (AF);

5 5-hidroxi-2(5H)-furanona (5-hidroxi.); 2(5H)-Furanona (5-furan.);

Ac. Fumárico (AFum); Ac. Málico (AMa); Ac. Furoico (AFur);

Figura 1: Esquema del mecanismo de reacción de oxidación de furfural a AM con catálisis ácida.

10

Figura 2: Efecto de la temperatura. Condiciones de reacción: 4,6 % en peso furfural; 2,3% en peso de TS-1; $H_2O_2/F = 7,5$ (■) conversión de furfural; (●) rendimiento AM; (▼) rendimiento AMa; (▲) rendimiento AF; (○) rendimiento 5-hidroxifuranona).

15 **Figura 3:** Efecto de la relación molar H_2O_2/F . Condiciones de reacción: 4,6% en peso furfural; 323 K; 2,3% en peso TS-1. (■) conversión de furfural; (●) rendimiento AM; (▼) rendimiento AMa; (▲) rendimiento AF; (○) rendimiento 5-hidroxifuranona).

20 **Figura 4:** Efecto de la relación másica TS-1/Furfural. ((a) 0% en peso TS-1; (b) 1,2% en peso TS-1; (c) 2,3% en peso TS-1; (d) 4,6% en peso TS-1; (e) 9,2% en peso TS-1). Condiciones de reacción: 4,6% en peso furfural, 323 K, relación molar $H_2O_2/F = 7,5$ (■) conversión de furfural; (●) rendimiento AM; (▲) rendimiento AMa; (◆) rendimiento AS; (▼) rendimiento AF; (△) rendimiento AFum; (□) rendimiento AFur; (○) rendimiento 5-hidroxifuranona; (▽) rendimiento 5-furan.

25

Figura 5: Efecto de la concentración de furfural. Condiciones de reacción: relación másica TS-1/F = 1; 323 K, relación molar $H_2O_2/F = 7,5$ (■) conversión de furfural; (●) rendimiento AM; (▼) rendimiento AMa; (▲) rendimiento AF; (○) rendimiento 5-hidroxifuranona).

30 **Figura 6:** Reutilización del catalizador para 4,6% en peso furfural, 323 K, relación molar $H_2O_2/F = 7,5$; 4,6% en peso TS-1, 7 h de reacción. Antes de probar la TS-1 en una nueva reacción el catalizador se centrifugó, se lavó con agua destilada y se secó a 333 K durante toda la noche. En la reacción nombrada como *Blanco* no se utiliza catalizador.

Figura 7: Proceso en dos etapas para la oxidación de furfural con TS-1 y Amberlyst 70. Condiciones de reacción: 4,6% en peso de furfural, 323 K y 4,6% en peso de cada uno de los catalizadores. Símbolos: conversión de furfural (■); rendimiento 5-hidroxi-furan-2(5H)-ona (○); rendimiento AM (●); rendimiento AF (▼); rendimiento AMa (▲); y conversión H₂O₂ (◇).

5

DESCRIPCION DETALLADA Y MODO DE REALIZACION DE LA INVENCION

En la presente invención se utiliza el catalizador silicatilina de titanio 1 (TS-1) para la reacción de oxidación en fase líquida de furfural a AM con peróxido de hidrógeno como agente oxidante. El procedimiento comprende las siguientes etapas:

10

a1) poner en contacto el catalizador TS-1 fresco con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada,

15

b1) aislar el catalizador del medio de reacción,

a2) reutilizar el catalizador heterogéneo poniendo en contacto la TS-1 aislada en la etapa b1) o b2) con los reactivos necesarios para llevar a cabo la reacción catalizada,

b2) aislar el catalizador del medio de reacción,

20

Este procedimiento se caracteriza porque las etapas a2) y b2) se realizan como mínimo 1 vez. Preferentemente, las etapas a2) y b2) del procedimiento de la presente invención se realizan entre 1 y 6 veces.

25

El reactor empleado es un reactor de vidrio tipo "batch" con fondo redondo y equipado con tres bocas, una para la adición de reactivos, otra para la toma de muestra y una tercera para controlar la temperatura por medio de un termopar. La toma de muestra consta de un septum por el que se introduce una aguja en contacto con la mezcla de reacción. La agitación magnética de la que dispone el reactor se mantuvo constante en 800 r.p.m. El reactor está sumergido en un baño de aceite termostatzado con el que se consigue regular la temperatura deseada.

30

35

En primer lugar se añade al reactor el catalizador junto con el H₂O₂ y parte del agua que se emplea como disolvente hasta completar el volumen total de reacción. Por otro lado se precalienta por separado el furfural y el agua restante (que se emplea para lavar el recipiente en el que se calienta el furfural para añadirlo después al medio de reacción), para que al mezclarlo junto con el catalizador y el oxidante no se produzca un descenso de temperatura demasiado elevado en la mezcla de reacción. Cuando la temperatura de la

mezcla del H_2O_2 y el catalizador alcanza el valor deseado se introducen el resto de reactivos y se toma como tiempo cero cuando se alcance de nuevo la temperatura deseada. El volumen total de mezcla de reacción es de 45 mL.

5 Se tomaron distintas alícuotas (~0,5 mL) a distintos tiempos de reacción para su posterior análisis por cromatografía líquida HPLC, utilizándose ácido oxálico como estándar interno. Para ello se añaden ~0,5 mL de una disolución de oxálico 0,3 M y se diluye la muestra resultante añadiendo entre 7 y 10 g de agua. La muestra previamente filtrada, con un filtro de jeringa de nylon de 0,2 micras, se añade a un vial para su posterior análisis por HPLC.

10

Además del catalizador TS-1 se han probado en las mismas condiciones de reacción catalizadores ácidos, como Amberlyst-70. [<http://www.dow.com/products/product/amberlyst-70/>] y el ácido poliestirensulfónico (PSSA). Se han realizado en todos los casos cinéticas durante 24 horas para las siguientes condiciones de reacción: 50°C, 2,3% en peso de catalizador, 4,6% en peso de furfural y con una relación molar entre agente oxidante y furfural de 15.

15

Para apreciar el efecto del catalizador se ha realizado también una reacción sin catalizador, únicamente con furfural y con agente oxidante, a la que se le ha llamado *Blanco*. En la tabla 20 1 se muestran los datos comparativos para las reacciones anteriormente citadas tras 7,5 horas de reacción. En todos los casos se alcanza una conversión total de furfural al tiempo tomado como referencia.

20

En el esquema de la Figura 1 se muestra que en una primera etapa de reacción con catálisis 25 ácida el furfural se oxida hacia 2-hidroxifurano y ácido fórmico en una reacción de Baeyer-Villiger. De este modo se forma un mol de ácido fórmico por cada mol de producto detectado derivado del 2-hidroxifurano, que se encuentra en equilibrio con la 2(5H)-furanona o con la 2(3H)-furanona. El rendimiento hacia ácido fórmico incluido en la tabla no tiene en cuenta el que se ha producido como consecuencia de esta primera etapa, por lo que probablemente 30 procede de la sobreoxidación del furfural o de alguno de los productos de reacción por acción del H_2O_2 .

30

Tabla 1. Comparación de las propiedades catalíticas de la TS-1 con catalizadores ácidos en la oxidación de furfural con H_2O_2 . Condiciones de reacción: 4,6% en peso de furfural; 2,3% 35 en peso de catalizador; relación molar $\text{H}_2\text{O}_2/\text{F} = 15$; 323 K; 7,5 h de reacción; conversión total de furfural. En la reacción *Blanco* no se empleó catalizador.

Rendimiento (%)	Catalizador			
	Amberlyst-70	PSSA	TS-1	Blanco
Ac. Maleico (AM)	22,6	30,7	43,8	14,5
Ac. Succínico (AS)	25,1	20,7	-	9,8
Ac. Fórmico (AF)	1,3	2,6	5,9	6,5
5-hidroxi-2(5H)-furanona (5-hidrox.)	-	-	6,9	1,6
2(5H)-Furanona (5-furan.)	17,2	11,7	-	8,8
Ac. Fumárico (AFum)	4,7	2,8	-	1,8
Ac. Málico (AMa)	4,4	6,2	4,6	6,6
Ac. Furoico (AFur)	1	1,4	-	1,2

- Los datos de la tabla reflejan que de entre todos los catalizadores que se han probado el catalizador TS-1 presenta un mayor rendimiento hacia AM, por lo que es más selectivo hacia el producto de interés y además se disminuye el número de productos detectados. La
- 5 reacción llevada a cabo en fase homogénea con el catalizador PSSA presenta un rendimiento mayor a AM que aquella en la que se emplea Amberlyst-70. En estos dos últimos casos el rendimiento hacia AS es bastante importante, y de hecho es el producto mayoritario cuando se emplea Amberlyst-70 como catalizador. Otro producto que se obtiene en cantidades importantes es la 5-furan.
- 10 A continuación se estudiaron cómo influyen las variables de reacción en la actividad del catalizador para la producción de AM, para establecer las condiciones óptimas de operación.

Efecto de la temperatura de reacción

- 15 Se estudió el efecto de la temperatura sobre la actividad catalítica de la TS-1 en la reacción de oxidación de furfural a AM en presencia de H₂O₂ para 50°C, 60°C y 70°C siguiendo la misma metodología descrita anteriormente para un 4,6% en peso de furfural, un 2,3% en

peso de TS-1 y una relación molar entre el H_2O_2 y el furfural de 7,5. En la figura 2 se muestran las cinéticas correspondientes a las tres temperaturas estudiadas.

Se puede observar que la temperatura acelera la velocidad de la reacción, de manera que la conversión total del furfural se alcanza para tiempos más cortos de reacción a medida que se incrementa la temperatura. De igual modo, la velocidad de formación de AM se incrementa y para tiempos cortos de reacción el rendimiento hacia AM obtenido es ligeramente mayor conforme aumenta la temperatura de la reacción. Sin embargo, tras 24 horas de reacción la cantidad de AM detectada disminuye al incrementar la temperatura de la reacción, por lo que probablemente se esté produciendo la oxidación total del AM formado hasta CO_2 , ya que no se detecta un aumento en la cantidad de AF en el medio.

Puesto que el hecho de aumentar la temperatura de reacción se traduce en un ligero incremento en el rendimiento hacia AM, se puede decir que una temperatura de $50^\circ C$ es suficiente para llevar a cabo la oxidación de furfural hacia AM con rendimientos aceptables tras 7,5 horas de reacción.

De la evolución de la concentración de los productos conforme avanza la reacción se puede deducir que en primer lugar se forma la 5-hidroxifuranona y a partir de la oxidación de éste se forma finalmente el AM. En la figura anterior se puede apreciar que la velocidad de transformación de la 5-hidroxifuranona a AM aumenta a medida que se incrementa la temperatura de la reacción. El otro producto detectado es el AMa, que proviene de la oxidación del AM.

25 Efecto de la relación molar H_2O_2 /furfural

El efecto de la cantidad de oxidante en el medio de reacción se estudió para diferentes relaciones molares H_2O_2 /Furfural, todas ellas superiores a la relación estequiométrica, manteniendo constante la concentración de furfural en un 4,6% en peso. Se realizaron cinéticas durante 24 horas a 323 K y con un 2,3% en peso de TS-1, cuyos datos se representan en la figura 3.

Se puede deducir que una mayor concentración de agente oxidante en el medio de reacción se traduce en una mayor velocidad de reacción, de manera que la conversión total de furfural se alcanza a tiempos menores. De igual modo un aumento de la relación molar H_2O_2 /Furfural de 4 a 7,5 se traduce en un incremento notable en el rendimiento hacia AM.

Sin embargo, cuando la cantidad de agente oxidante se incrementa hasta una relación molar de 15 se observa un ligero aumento en el rendimiento hacia AM a tiempos cortos de reacción, pero tras 24 horas el rendimiento a AM disminuye. Puesto que no se observa un incremento en la cantidad de AF detectado, probablemente el exceso de H_2O_2 hace que se produzca una oxidación total del AM hasta CO_2 .

Efecto de la relación másica TS-1/furfural

La influencia de la cantidad de catalizador en la oxidación de furfural hacia AM se estudió para diferentes concentraciones de TS-1. Además, se realizó una cinética sin catalizador, para tener en cuenta los resultados de la reacción autocatalítica. Los resultados se recogen en la figura 4. En estas reacciones se ha empleado un 4,6% en peso de furfural una relación molar H_2O_2/F de 7,5 y una temperatura de 323 K.

Se puede observar que cuando no se emplea catalizador (gráfico (a)), la velocidad de conversión de furfural para una relación molar de $H_2O_2/Furfural$ de 7,5 es muy lenta y los productos principales detectados son el AS y la 5-furan., obteniéndose para estos compuestos rendimientos superiores al 30 % después de 24 horas de reacción. También se detecta un 15 % de rendimiento hacia AM. Al añadir una pequeña cantidad de catalizador, que se corresponde con una relación másica TS-1/F de 0,26 [gráfica (b)], se observa que la distribución de productos cambia totalmente. En este caso los productos mayoritarios son el AM y la 5-hidroxifuranona, no se detecta la presencia de 5-furan. y el rendimiento hacia AS disminuye de manera importante. Al incorporar mayor cantidad de TS-1 al medio de reacción hasta una relación másica de 0,5 y de 1 con respecto al furfural [gráficas (c) y (d), respectivamente] no se detecta la formación de AS y se mejora tanto el rendimiento inicial a 5-hidroxifuranona como el rendimiento hacia AM a lo largo de toda la reacción, alcanzándose cerca de un 80 % de rendimiento a AM tras 24 horas de reacción cuando la relación másica TS-1/Furfural empleada es de 1. Además se observa un aumento en la velocidad de conversión del furfural. No obstante, cuando se incrementa la cantidad de TS-1 hasta una relación másica de 2 con respecto al furfural se observa que apenas tiene influencia en el rendimiento hacia 5-hidroxifuranona, pero sin embargo, se observa una disminución del rendimiento hacia AM, de manera que no se consigue superar el 40 % de rendimiento. En este caso, se observa también un incremento en el rendimiento hacia AF en comparación con el resto de reacciones estudiadas, por lo que puede que en este caso el hecho de que haya mayor cantidad de TS-1 en el medio de reacción hace que se produzca

la sobre oxidación hacia AF y finalmente hasta CO₂ en lugar de la oxidación selectiva hacia AM.

Efecto de la concentración de furfural

5

También se llevaron a cabo cuatro reacciones en las que la concentración de furfural se modificó entre un 2% y un 9,2% manteniendo constante la relación másica TS-1/furfural en 1 y la relación molar H₂O₂/furfural en 7,5. Estas reacciones se midieron a 323 K durante 24 horas.

10

Los resultados de actividad catalítica reflejan (ver Figura 5) cómo un aumento en la concentración de furfural en el medio de reacción provoca un aumento en la velocidad de reacción. Este aumento en la velocidad de formación de AM resulta especialmente evidente cuando la concentración de furfural se incrementa de un 2% a un 4,6% en peso. Al aumentar la concentración de furfural hasta un 7,5% en peso se aumenta la velocidad de la reacción, de manera que se consigue alcanzar un rendimiento a AM cercano al 70 % tras 7,5 h de reacción, aunque tras 24 h no se consigue superar el 80 % alcanzado con una concentración de furfural del 4,6% en peso. Cuando la concentración de furfural en el medio de reacción es del 9,2% en peso no se aumenta la velocidad de formación de AM con respecto a utilizar un 7,5% en peso, y el rendimiento a AM se mantiene constante para tiempos de reacción mayores de 6 horas.

15

20

Reutilización del catalizador TS-1:

25

La reutilización de un catalizador siempre resulta interesante, porque de este modo se consiguen disminuir costes de operación. Por este motivo, además de las medidas de la actividad catalítica y de selectividad hacia AM, se ha prestado también especial atención a la reutilización del catalizador TS-1 tras varios ciclos de reacción, poniendo a prueba la resistencia del mismo frente a la desactivación. La actividad catalítica durante los ciclos de reutilización se ha medido para una concentración de furfural del 4,6% en peso, una relación molar H₂O₂/furfural de 7,5 y 323 K. También se ha mantenido constante la relación másica TS-1/furfural, suponiendo para ello que no se producen pérdidas de catalizador durante la operación de reutilización. El tiempo de cada una de las reacciones de reutilización es de 7,5 horas.

30

35

En la figura 6 se incluyen los resultados obtenidos de cada uno de los 6 ciclos de reacción a los que se ha sometido el catalizador en las condiciones anteriormente citadas, incluyendo únicamente el rendimiento hacia AM, 5-hidroxifuranona y AF. Además se detectó la presencia de AMa, con un rendimiento de en torno al 3%, que no se representa en la figura.

5 Estas reacciones se realizan de la siguiente manera:

En primer lugar se pone en contacto el catalizador TS-1 con el resto de reactivos según la etapa a1) mencionada anteriormente. Transcurridas 7,5 horas se aísla el catalizador del medio de reacción según la etapa b1). Esta separación se efectúa mediante centrifugación.

10 A continuación se lava el catalizador mediante varios ciclos de adición de agua y centrifugación, para lavarlos de los posibles restos de productos que hayan quedado sobre su superficie.

Una vez lavado, se seca a 60°C durante toda la noche. A continuación se vuelven a introducir los reactivos, según la etapa a2). Tras 7,5 horas de reacción se separa de nuevo el catalizador del medio mediante centrifugación siguiendo la etapa b2), se lava con agua, se seca a 60°C y se vuelve a introducir el resto de reactivos. Y así sucesivamente para realizar los diferentes ciclos de reutilización.

20 La Figura 6 muestra que el catalizador no presenta una pérdida significativa de actividad durante los 6 ciclos de reacción medidos, por lo que se puede concluir que el catalizador TS-1 es reutilizable en la reacción de oxidación de furfural hacia AM con peróxido de hidrógeno en las condiciones estudiadas.

25 **Mejora en la utilización selectiva del H₂O₂ para producir AM con una utilización más eficiente de H₂O₂: proceso en dos etapas.**

La relación molar estequiométrica requerida para oxidar furfural a AM es 3. El rendimiento máximo para MA se logró mediante el uso de una relación molar de 7,5, esto es más del doble de la proporción estequiométrica. La utilización no selectiva de H₂O₂ proviene de la descomposición térmica y catalítica. Cuando se utiliza TS-1 como catalizador los datos cinéticos muestran que, para tiempos de reacción cortos, la oxidación de furfural a 5-hidroxifuranona es muy rápida y selectiva y se produce además con una utilización relativamente selectiva de H₂O₂. Por lo tanto, una buena estrategia sería la de realizar la oxidación en dos etapas; en el primer paso, oxidar el furfural a 5-hidroxifuranona usando TS-1 y utilizando una relación molar H₂O₂/furfural cercana a la estequiométrica. Y en una etapa

posterior oxidar 5-hidroxifuranona a AM pero utilizando otro catalizador diferente a la TS-1, ya que este descompone de manera no selectiva al H_2O_2 . Los catalizadores ácidos basados en grupos sulfónicos han mostrado la capacidad de transformar la 5- hidroxifuranona a AM. [“*Poly-(styrene sulphonic acid): An acid catalyst from polystyrenewaste for reactions of interest in biomass valorization*”, N. Alonso-Fagúndez et al. *Catalysis Today* 234 (2014) 285–294].

En la práctica se ha procedido de la siguiente manera: primero se llevó a cabo la oxidación de furfural a 5-hidroxifuranona durante 4 h, utilizando una relación molar H_2O_2 /furfural de 2,4 (ligeramente por encima de la estequiométrica) y TS-1 como catalizador. A continuación, el catalizador TS-1 catalizador se separó por filtración y se llevó a cabo la segunda etapa de oxidación utilizando una resina sulfónica Amberlyst 70 como catalizador. Se incorporó una cantidad adicional de H_2O_2 como para obtener una relación molar H_2O_2 /furfural de 2 con respecto a la concentración de furfural inicial. Se necesita un mol de H_2O_2 para la oxidación estequiométrica de 5-hidroxifuranona a ácido maleico, por lo que en realidad se está incorporando un ligero exceso de H_2O_2 con respecto al estequiométrico; pero globalmente se ha pasado de utilizar 7,5 veces a utilizar 4,4 veces la cantidad estequiométrica, es decir, con este procedimiento en dos etapas se utiliza menos de la mitad agua oxigenada que la que se utiliza en el procedimiento en una sola etapa con TS-1. La Figura 7 muestra los resultados obtenidos, los rendimientos a los productos están referidos al furfural cargado inicialmente.

Después de 4 h, la oxidación de furfural con TS-1 da como resultado un 70% de rendimiento a hidroxifuranona, el rendimiento de ácido maleico era menor del 10%. Una vez se separa por filtración el catalizador TS-1 y se incorpora la Amberlyst 70 como catalizador y más H_2O_2 , se produce la oxidación selectiva de 5-hidroxifuranona a AM de manera progresiva. Después de 24 h de reacción con Amberlyst (equivalente a 28 h de tiempo de reacción total) el rendimiento AM es de alrededor del 76%, muy cerca del obtenido después de 24 h con TS-1 (78%). El rendimiento a AM alcanza casi un 90% después de 2 días con Amberlyst.

Por tanto, estos resultados demuestran que mediante un proceso en dos etapas, utilizando primero TS-1 y después Amberlyst 70, se puede oxidar furfural a AM con un rendimiento superior al 80 % y haciendo un uso más eficiente del H_2O_2 ya que se usa una cantidad muy cercana a la estequiométrica.

35

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la oxidación de furfural a ácido maleico con un agente oxidante, caracterizado porque se lleva a cabo con al menos silicalita de titanio como catalizador.
- 5
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.
- 3.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado porque la relación molar entre el agente oxidante y el furfural está comprendida entre 4 y 15.
- 10
- 4.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la concentración inicial de furfural en el medio de reacción está comprendida entre 2 y 10 % en peso.
- 15
- 5.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la temperatura de reacción está comprendida entre 50 y 70 °C.
- 6.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea silicalita de titanio como único catalizador.
- 20
- 7.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la relación másica entre el furfural y la silicalita de titanio está comprendida entre 0,5 y 4.
- 25
- 8.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se emplea al menos un segundo catalizador además de la silicalita de titanio.
- 9.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 30
- poner en contacto el medio de reacción que comprende furfural y el agente oxidante con el catalizador de silicalita de titanio durante un periodo de tiempo comprendido entre 1 y 24 horas
 - aislar el catalizador del medio de reacción mediante centrifugación o filtración

10.- Procedimiento según la reivindicación 9, caracterizado porque el catalizador aislado se reutiliza al menos una vez poniéndolo en contacto con el medio de reacción que comprende furfural y el agente oxidante y a continuación aislándolo del medio de reacción.

5 11.- Procedimiento según la reivindicación 10, caracterizado porque el catalizador se reutiliza y aísla entre 1 y 6 veces.

12.- Procedimiento según la reivindicación 8, caracterizado porque comprende las siguientes etapas:

10 - poner en contacto el medio de reacción que comprende furfural y el agente oxidante en una relación molar comprendida entre 2 y 3 con el catalizador de silicalita de titanio durante un periodo de tiempo comprendido entre 2 y 10 horas para obtener 5 – hidroxifuranona

- aislar el catalizador de silicalita de titanio del medio de reacción mediante centrifugación o filtración

15 - poner en contacto la 5-hidroxifuranona con el agente oxidante en una relación molar agente oxidante/furfural inicial comprendida entre 1 y 3 en presencia de un catalizador ácido con grupos sulfónicos durante un periodo de tiempo comprendido entre 24 y 48 horas para obtener ácido maleico.

20 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque el agente oxidante es peróxido de hidrógeno.

14.- Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado porque:

25 - la etapa de obtención de 5 – hidroxifuranona se lleva a cabo con una relación estequiométrica entre peróxido de hidrógeno y furfural de 2,4 y durante un periodo de 4 horas

- el aislamiento del catalizador de silicalita de titanio se efectúa mediante filtración.

- el catalizador ácido con grupos sulfónicos es Amberlyst 70

30 - la etapa de obtención de ácido maleico se lleva a cabo con una relación molar entre peróxido de hidrógeno y furfural inicial equivalente de 2 durante un periodo de 24 horas.

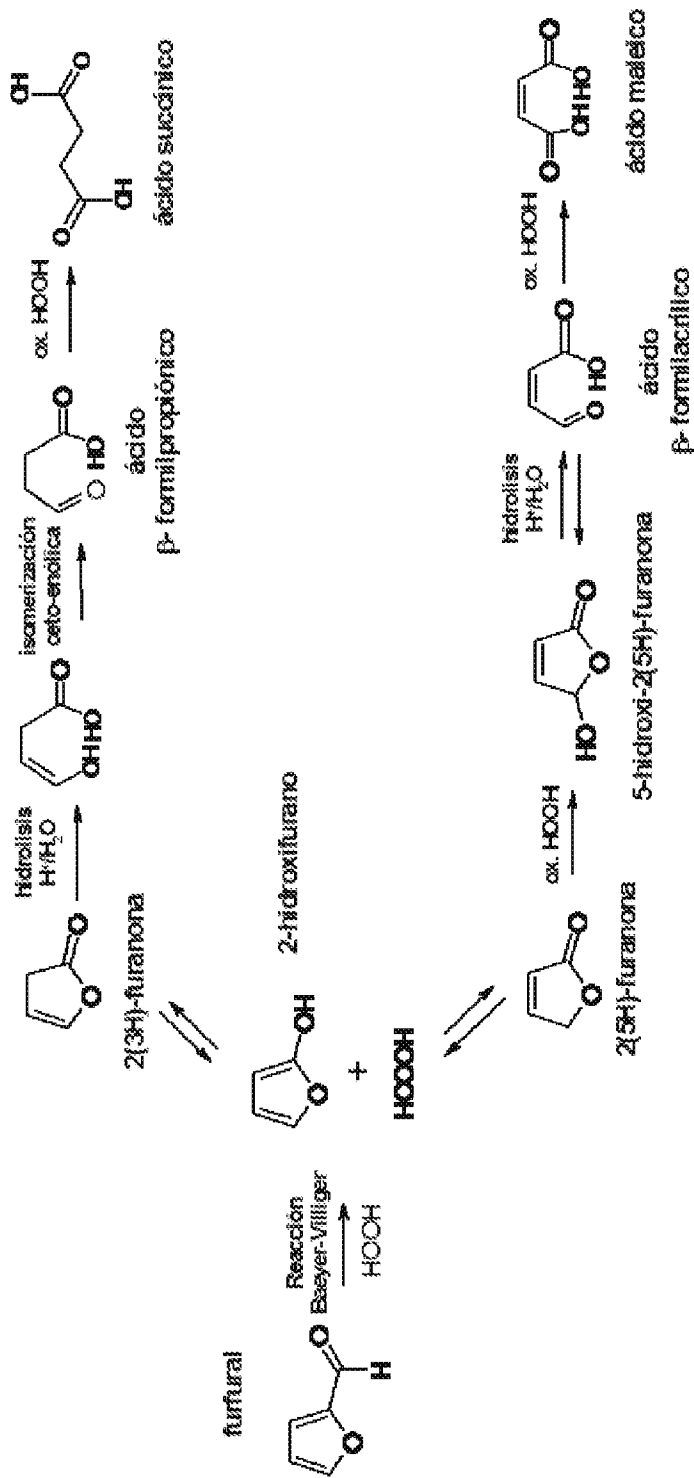


FIG. 1

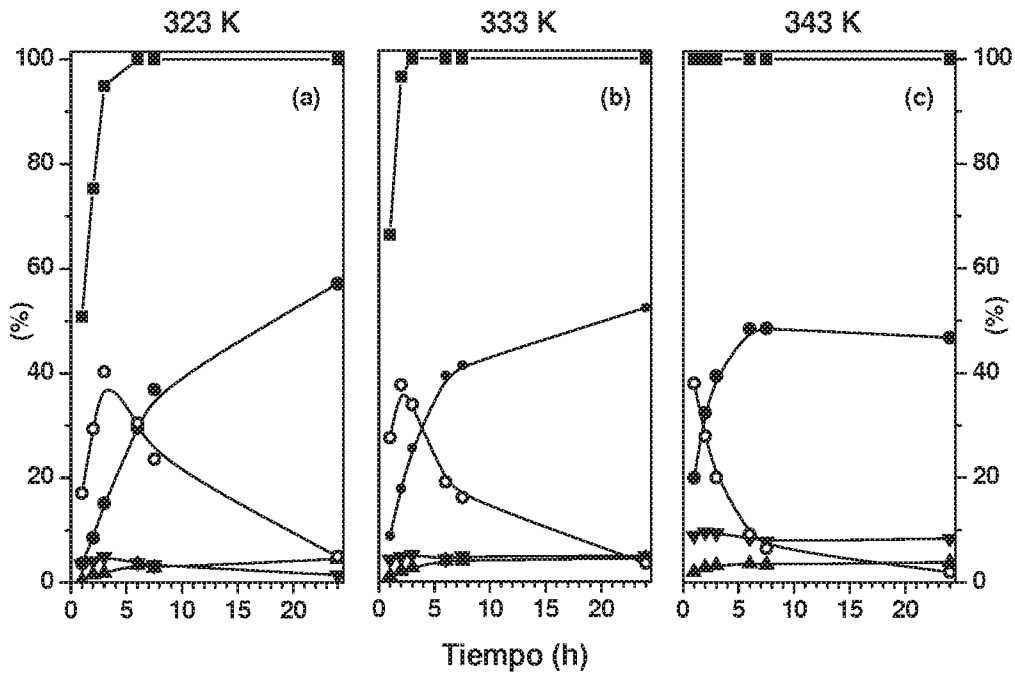


FIG. 2

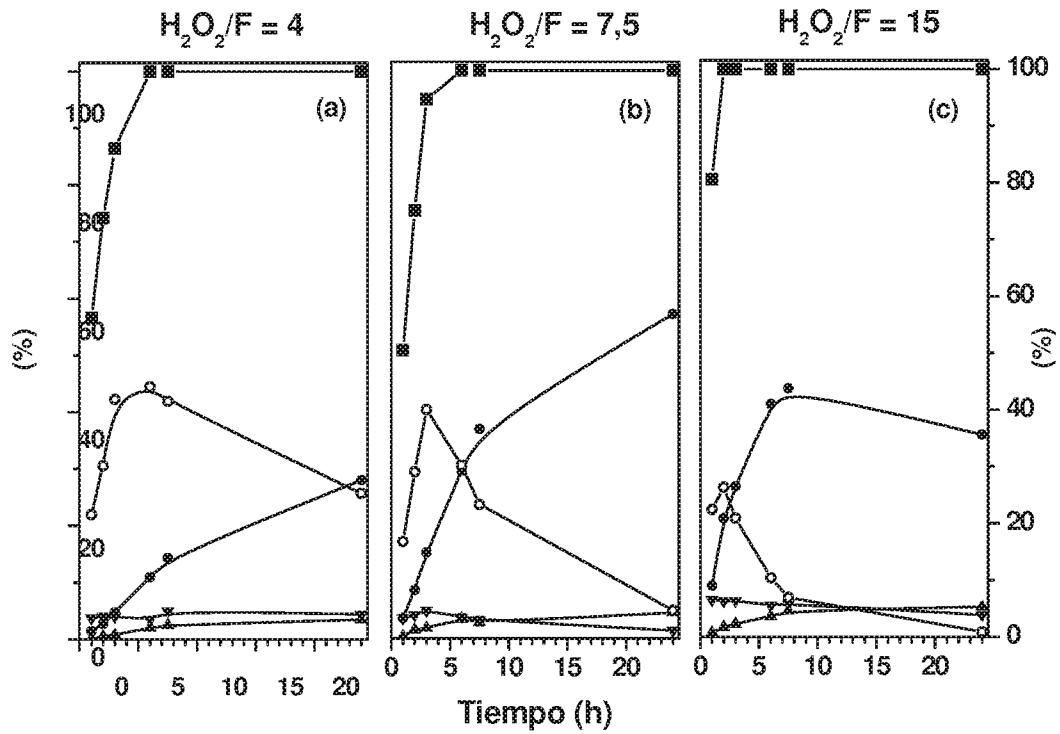


FIG. 3

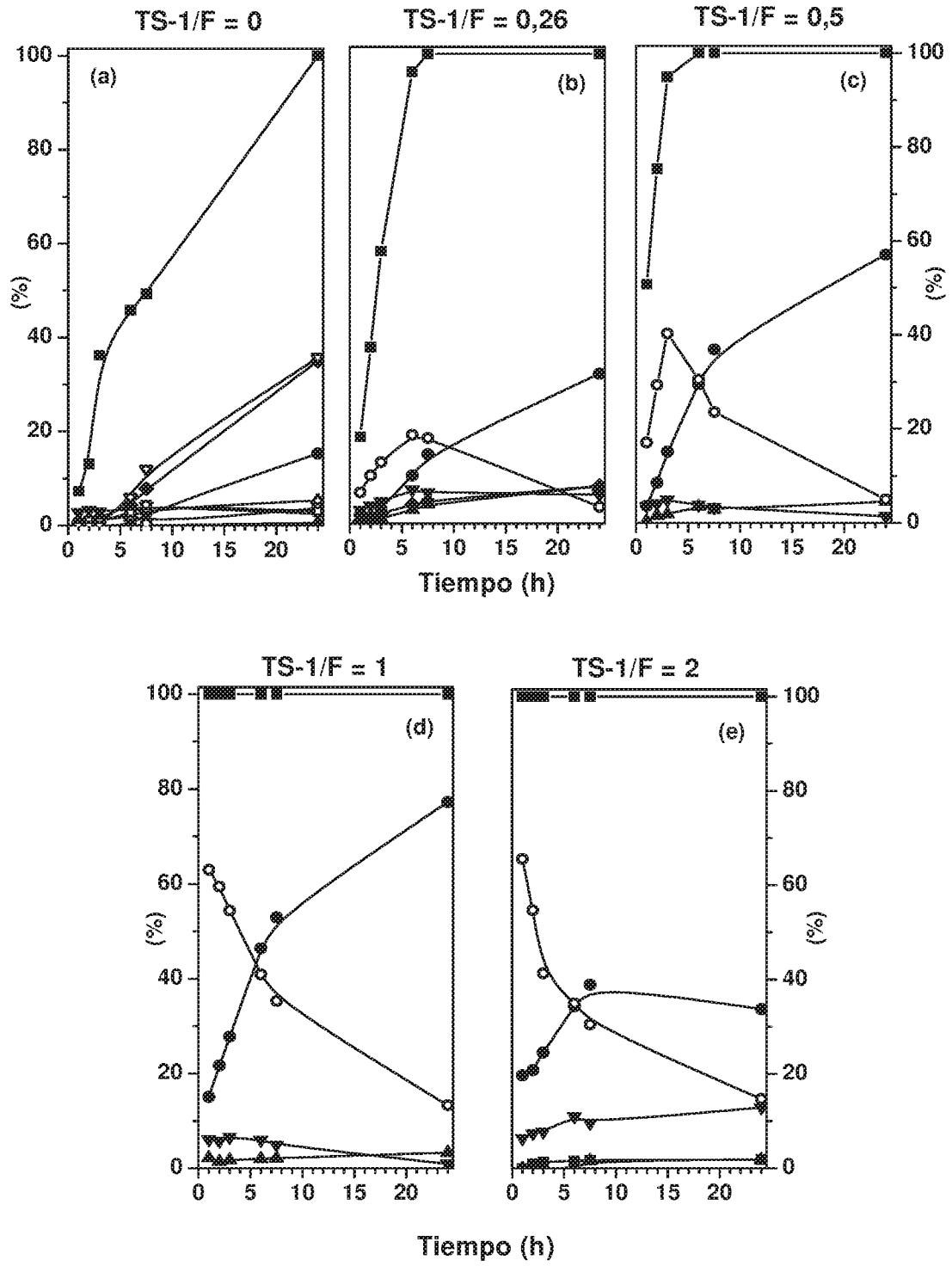


FIG. 4

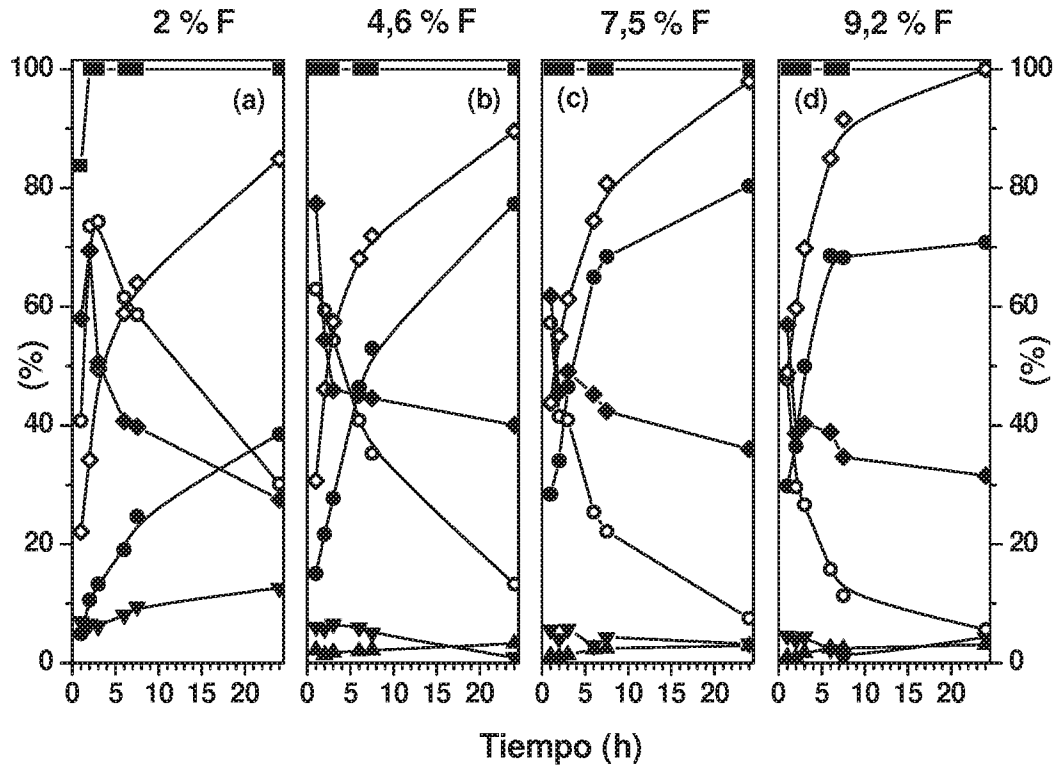


FIG. 5

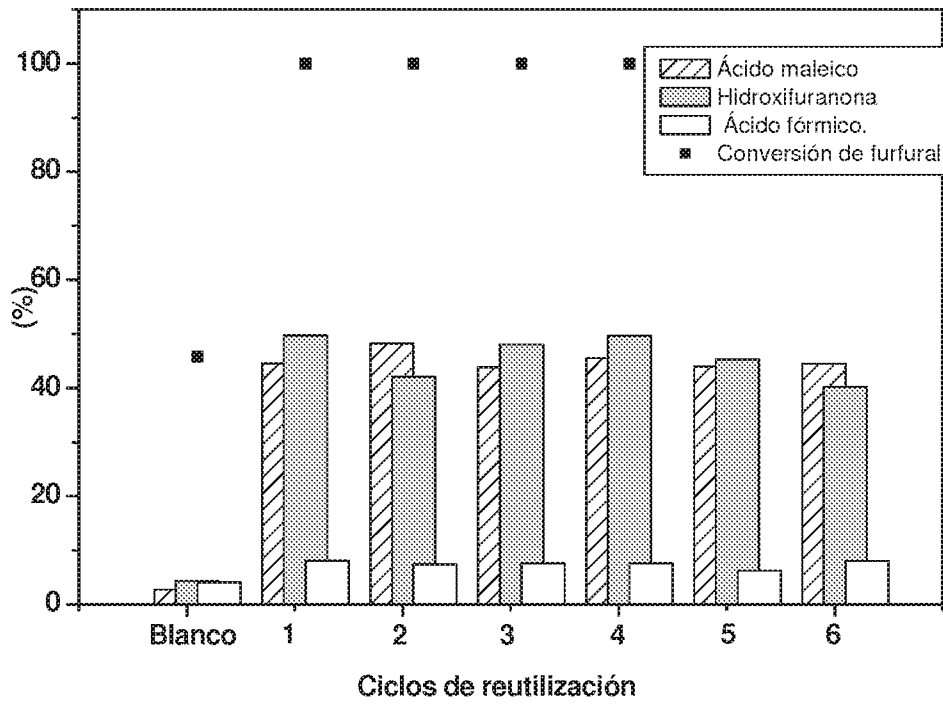


FIG. 6

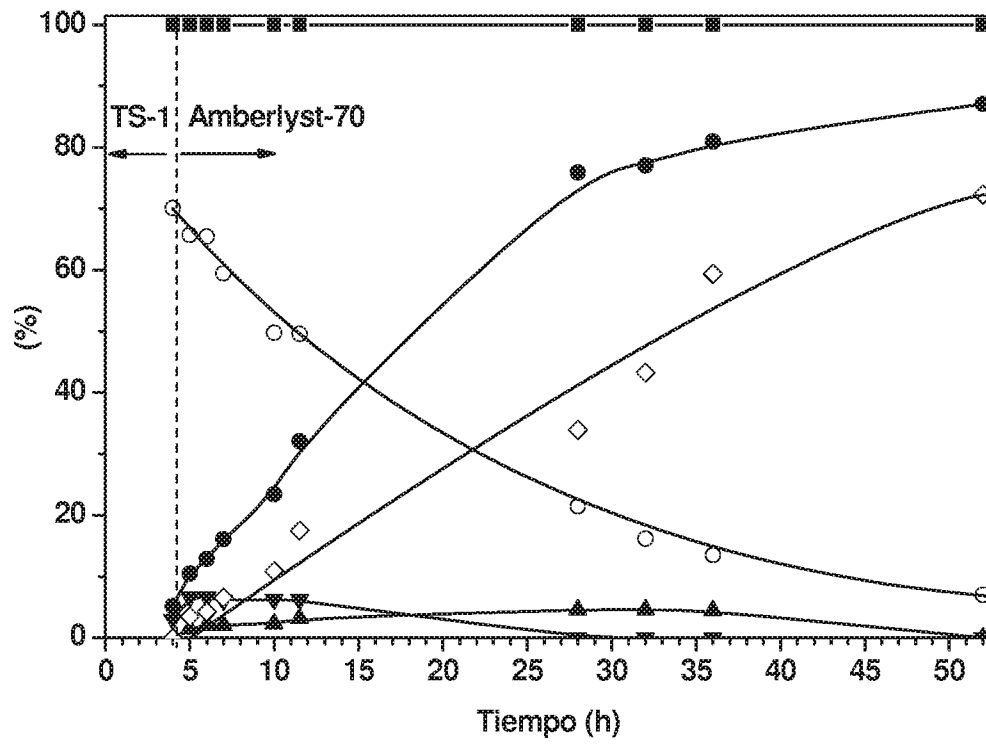


FIG. 7



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201431169

②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.07.2014

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤ Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	P KUMAR et al., Green Chemistry, febrero 2000 (Royal Society of Chemistry), págs. 29-31. "A efficient synthesis of 5-hydroxy-2(5H)-furanone", página 30.	1-7,9-11
A	J WAHLEN et al., Advances Synth. Catalysis 2004, vol 346, págs. 333-338. "Titanium silicalite 1 (TS-1) catalyzed oxidative transformations of furan derivatives with hydrogen peroxide", página 334 esquema 1 y tabla 1.	1-7,9-11
A	N ALONSO-FAGÚNDEZ et al., Catalysis Today marzo 2014, vol 234, págs. 285-294. "Poly-(styrene sulphonic acid): an acid catalyst from polystyrene waste for reactions of interest in biomass valorization", página 289 apartado 3.1.2, esquema 2.	8,12-14
A	S SHI et al, Catalysis Communications 2011, vol 12, nº 8, págs. 731-733. "Synthesis of maleic acid from renewable resources: Catalytic oxidation of furfural in liquid media with dioxygen", resumen.	1-14

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
19.11.2015

Examinador
M.P. Fernández Fernández

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C07C57/145 (2006.01)

C07C51/285 (2006.01)

B01J29/035 (2006.01)

B01J31/10 (2006.01)

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

C07C, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI, ESPACENET, CAS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 19.11.2015

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 1-14	SI
	Reivindicaciones	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	P KUMAR et al., Green Chemistry, febrero 2000 (Royal Society of Chemistry), págs. 29-31. "A efficient synthesis of 5-hydroxy-2(5H)-furanone", página 30.	02.2000
D02	J WAHLEN et al., Advances Synth. Catalysis 2004, vol 346, págs. 333-338. "Titanium silicalite 1 (TS-1) catalyzed oxidative transformations of furan derivatives with hydrogen peroxide", página 334 esquema 1 y tabla 1.	2004
D03	N ALONSO-FAGÜNDEZ et al., Catalysis Today marzo 2014, vol 234, págs. 285-294. "Poly-(styrene sulphonic acid): an acid catalyst from polystyrene waste for reactions of interest in biomass valorization", página 289 apartado 3.1.2, esquema 2.	03.2014

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

La solicitud se refiere a un procedimiento para la oxidación de furfural a ácido maleico con peróxido de hidrógeno caracterizado porque se utiliza como catalizador silicalita de titanio (reivindicaciones 1-7 y 9-11), adicionalmente (reivindicaciones 8 y 12-14), además de silicalita de titanio, se utiliza un segundo catalizador, que es un catalizador ácido con grupos sulfónicos (Amberlyst-70 o ácido poliestirénsulfónico). La reacción transcurre vía 5-hidroxi-2-furanona como intermedio.

El documento D1 divulga, página 30 esquema 1 y tabla 1, buenos resultados en la oxidación de furano a 5-hidroxi-2-furanona con peróxido de hidrógeno y silicalita de titanio como catalizador. El documento D2 divulga la oxidación de derivados de furano con peróxido de hidrógeno y silicalita de titanio como catalizador, en concreto se utilizan como productos de partida furano, 2,5-dimetilfurano y furfural alcohol, cuando se parte de furano se obtiene dialdehído maleico (página 334 esquema 1 y tabla 1).

El procedimiento descrito en las reivindicaciones 1-7 y 9-11 de la solicitud se diferencia de D1 y D2 en que se utiliza furfural como producto de partida, se considera que el procedimiento es nuevo pues se parte de compuestos diferentes, además se considera inventivo pues el resultado de la reacción partiendo de furano no puede extrapolarse al resultado partiendo de furfural, es previsible que el resultado de la reacción sea distinto.

El documento D3, ver página 289 apartado 3.1.2, divulga la oxidación de furfural con peróxido de hidrógeno utilizando como catalizador ácido derivados de PSSA (poly styrene sulphonic acid), se obtienen ácido maleico y ácido succínico, entre otros, como productos de reacción, ver esquema 2, asimismo se divulga, página 289 último párrafo, que usando Amberlyst como catalizador se obtienen buenos resultados y que la formación de ácido maleico y ácido succínico transcurre vía furanona e hidroxifuranona como intermedios, ver página 291 primer párrafo.

Ninguno de estos documentos divulga el procedimiento descrito en las reivindicaciones 8 y 12-14 de la solicitud que se caracteriza por la utilización adicional de un segundo catalizador en el proceso de oxidación del furfural, obteniéndose como producto final mayoritario ácido maleico, luego se considera nuevo; también se considera inventivo puesto que un técnico en la materia no tendría base en el estado de la técnica expuesto para concluir que partiendo de furfural y utilizando ambos catalizadores de forma secuencial sea posible obtener ácido maleico con buenos rendimientos teniendo en cuenta que los procedimientos divulgados conducen a mezclas de productos y que la formación de ácido succínico compite con la de ácido maleico, sería necesario disponer de datos experimentales para confirmar el resultado del procedimiento de la solicitud.

En conclusión se considera que las reivindicaciones 1-14 de la solicitud cumplen las condiciones de novedad y actividad inventiva, según lo dispuesto en los Art. 6.1 y 8.1 de la Ley de Patentes 11/1986.