

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 393 075**

51 Int. Cl.:

C07C 51/377 (2006.01)

C07C 63/26 (2006.01)

C07D 307/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08755536 .3**

96 Fecha de presentación: **15.05.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2220021**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2010**

54 Título: **Proceso para la preparación de ácido tereftálico**

30 Prioridad:

14.11.2007 US 940097

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

18.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

18.12.2012

73 Titular/es:

**BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
(100.0%)
501 Westlake Park Boulevard
Houston, TX 77079, US**

72 Inventor/es:

GONG, WILLIAM H.

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 393 075 T3

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

DESCRIPCIÓN

Proceso para la preparación de ácido tereftálico.

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere en general a ácido tereftálico y, más particularmente, a un nuevo proceso para la producción de ácido tereftálico a partir de 2,5-furandicarboxilato.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] El ácido tereftálico y otros ácidos carboxílicos aromáticos son ampliamente utilizados en la fabricación de poliésteres, habitualmente mediante la reacción con etilenglicol, alquilenglicoles superiores o combinaciones de los mismos, para la conversión en fibras, películas, recipientes, botellas y otros materiales de envase y artículos moldeados.

[0003] En la práctica comercial, los ácidos carboxílicos aromáticos se producen habitualmente mediante oxidación en fase líquida en un disolvente acuoso de ácido acético de materiales de alimentación de benceno sustituido con metileno y naftaleno, donde las posiciones de los sustituyentes de metileno corresponden a las posiciones de los grupos carboxilo en el producto de ácido carboxílico aromático deseado, con aire u otra fuente de oxígeno, que es normalmente gaseoso, en presencia de un catalizador inducido por bromo que comprende iones cobalto y manganeso, véase, por ejemplo, WO2005/108340. La oxidación es exotérmica y produce ácido carboxílico aromático junto con subproductos de peso molecular elevado y bajo, incluyendo productos de oxidación parcial o intermedio del material de alimentación de aromáticos, y los productos de reacción de la descomposición del ácido acético, tales como metanol, acetato de metilo y bromuro de metilo. El agua también se genera como subproducto. Los ácidos carboxílicos aromáticos, habitualmente acompañados de subproductos de oxidación del material de alimentación, se forman normalmente disueltos o como sólidos suspendidos en la mezcla de reacción en fase líquida y se recuperan normalmente mediante cristalización y técnicas de separación de sólido-líquido.

[0004] La reacción de oxidación exotérmica se realiza habitualmente en un recipiente de reacción adecuado a temperatura y presión elevadas. Se mantiene una mezcla de reacción en fase líquida en el recipiente y se evapora de la fase líquida la fase vapor formada como resultado de la oxidación exotérmica y se extrae del reactor para controlar la temperatura de reacción. La fase vapor comprende vapor de agua, disolvente de reacción de ácido acético vaporizado y pequeñas cantidades de subproductos de la oxidación, incluyendo tanto el disolvente como subproductos de la solución de alimentación. Normalmente también contiene gas oxígeno no consumido en la oxidación, cantidades menores de solución de alimentación no reaccionada, óxidos de carbono y, cuando la fuente de oxígeno para el proceso es aire u otra mezcla de gases que contienen oxígeno, nitrógeno y otros componentes gaseosos inertes del gas de origen.

[0005] La fase vapor a temperatura y presión elevada generada por la oxidación en fase líquida es una fuente potencialmente valiosa del disolvente de reacción de ácido acético recuperable, material de alimentación no reaccionado y subproductos de reacción, así como energía. Sin embargo, su contenido sustancial de agua, temperatura y presión elevada y naturaleza corrosiva debido a componentes, tales como bromuro de metilo gaseoso, disolvente de ácido acético y agua plantean desafíos técnicos y económicos para separar o recuperar componentes para reciclar y recuperar su contenido de energía. Además, las impurezas que permanecen no separadas en las corrientes del proceso recuperadas pueden evitar la reutilización de corrientes si las impurezas afectan de manera adversa otros aspectos del proceso o la calidad del producto.

[0006] Las formas purificadas de ácidos carboxílicos aromáticos son normalmente favorables para la fabricación de poliésteres para aplicaciones importantes, tales como fibras y botellas, debido a que se sabe que las impurezas, tales como los subproductos generados a partir de los materiales de alimentación de aromáticos durante la oxidación y, de manera más general, varias especies aromáticas sustituidas en carbonilo, causan o se correlacionan con la formación de colores en poliésteres producidos a partir de los ácidos y, a su vez, intensifican el color en productos convertidos de poliéster.

[0007] Las formas purificadas preferidas de ácido tereftálico y otros ácidos carboxílicos aromáticos con menor contenido de impurezas, tales como ácido tereftálico o "PTA", se producen mediante la hidrogenación catalítica formas menos puras de los ácidos, tales como producto crudo que comprende ácido carboxílico aromático y subproductos generados mediante la oxidación en fase líquida del material de alimentación de aromáticos o denominados productos de pureza media, en solución a temperatura y presión elevadas utilizando un catalizador de metal noble. La purificación no sólo elimina impurezas del crudo y productos de pureza media, particularmente la impureza principal, 4-carboxibenzaldehído, sino que también reduce el nivel de cuerpos coloreados y la cantidad de metales, ácido acético y compuestos de bromo. En la práctica comercial, la oxidación en fase líquida de materiales de alimentación alquil aromáticos en ácido carboxílico aromático crudo y la purificación del producto crudo se realizan a menudo en procesos integrados continuos en los que el producto crudo de la oxidación en fase líquida se utiliza como material de partida para la purificación.

[0008] La reducción o eliminación de la producción de impurezas, cuerpos coloreados y óxidos de carbono de dichos procesos comerciales continúa siendo un desafío actual. Una solución se puede encontrar en un proceso alternativo para la producción de ácidos carboxílicos aromáticos a partir de materiales de alimentación diferentes de benceno sustituido con metilo y naftaleno.

[0009] El Departamento de Energía de los Estados Unidos ("DOE") ha identificado recientemente 12 bloques de construcción química top-tier a partir del procesamiento de la biomasa, tal como se describe en el Informe sobre Biomasa para la Oficina de Eficiencia de Energía y Energía Renovables de DOE titulado Top Value Added Chemicals from Biomass, Volumen 1 - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, Agosto 2004. Entre los doce bloques de construcción identificados por el DOE está el ácido 2,5-furandicarboxílico. El DOE ha solicitado propuestas para la utilización de ácido 2,5-furandicarboxílico en la producción de productos químicos básicos, tales como poliésteres.

[0010] En general, se sabe que los carbohidratos de la biomasa se pueden convertir enzimáticamente en fructosa y otros azúcares. Bajo condiciones simples de deshidratación, estos azúcares se convierten a continuación en 5-hidroximetilfurfural, que se oxida fácilmente a ácido 2,5-furandicarboxílico. Se ha descrito que de las aproximadamente 200 mil millones de toneladas de biomasa producida por año, el 95% está en forma de carbohidratos y sólo del 3 al 4% de los carbohidratos totales se están utilizando actualmente para fines alimenticios u otros fines. De este modo, existe un abundante suministro sin explotar de carbohidratos de biomasa, que se pueden utilizar potencialmente para la producción de productos químicos básicos no basados en petróleo que son totalmente renovables.

[0011] Por consiguiente, sería deseable proporcionar un proceso para la producción de ácido tereftálico a partir de material de alimentación diferente de un material de alimentación convencional de alquil aromáticos, tal como paraxileno, que no sólo reduzca o elimine la producción de impurezas, los cuerpos coloreados y los óxidos de carbono, sino que también elimine la necesidad de la etapa de purificación en los procesos comerciales actuales. También sería deseable si el material de alimentación alternativo utilizado en el proceso derivara de la biomasa.

DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCIÓN

[0012] El proceso de la presente invención, en sus realizaciones y características, se refiere a la reacción de un 2,5-furandicarboxilato con etileno en presencia de un disolvente a una temperatura de 100 a 250°C a una presión de 170,273 kPa a 13890,840 kPa (10 psig a 2000 psig) para producir un éter bicíclico; y a continuación, la deshidratación del éter bicíclico a una temperatura de 100°C a 250°C.

[0013] En una realización de la invención, el 2,5-furandicarboxilato deriva de la biomasa mediante el cual, tiene lugar la degradación enzimática o microbiana de los carbohidratos de la biomasa para producir fructosa, sacarosa y mezclas de los mismos, a continuación los azúcares se convierten en 5-hidroximetilfurfural, y el 5-hidroximetilfurfural se oxida fácilmente a 2,5-furandicarboxilato.

[0014] El proceso de la invención produce de manera eficiente y efectiva ácido tereftálico con una pureza comparable con el PTA convencional purificado mediante hidrogenación del producto crudo a partir de la oxidación de paraxileno, a la vez que se reduce o elimina las impurezas resultantes, cuerpos coloridos y óxidos de carbono producidos en la práctica comercial mediante la oxidación en fase líquida de material de alimentación de benceno sustituido con metilo.

[0015] También se describe una composición de ácido tereftálico que comprende una cantidad menor de ácido 2,5-furandicarboxílico en una cantidad inferior a 25 ppm como impureza, en la que el ácido tereftálico tiene una proporción de isótopo carbono 14 con respecto a isótopo carbono 12 de $1,5 \times 10^{-12}$ a 1.

[0016] Se describe además una composición de ácido tereftálico que tiene una pureza suficiente para la conversión directa mediante la reacción con por lo menos un glicol en poliéster adecuado para la fabricación de fibra y película sin purificación adicional que comprende menos de 25 ppm de ácido 2,5-furandicarboxílico como impureza.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

[0017] La presente invención se refiere a un proceso para producir ácido tereftálico (TA) y a una nueva composición de TA. Según la presente invención, el 2,5-furandicarboxilato reacciona con etileno en presencia de un disolvente para producir un éter bicíclico y a continuación se deshidrata el éter bicíclico. El TA resultante presenta una pureza comparable con PTA convencional purificado mediante hidrogenación de producto crudo a partir de la oxidación de paraxileno y suficiente para la conversión directa en fibra y película.

[0018] Según una realización, el 2,5-furandicarboxilato deriva de biomasa. "Biomasa" se define en general como material vegetal, vegetación o residuo agrícola utilizado como combustible o fuente de energía. La proporción de isótopo de carbono 14 con respecto al isótopo de carbono 12 para el carbono de biomasa es conocida en general

por los expertos en la materia y es de aproximadamente 2×10^{-12} a 1 en base a la abundancia natural actual de carbono 14 con respecto a carbono 12 tomada de muestras de aire.

5 **[0019]** Cuando el 2,5-furandicarboxilato derivado de biomasa se utiliza en la práctica de la invención, el TA resultante tendrá una proporción de isótopo de carbono 14 con respecto al isótopo de carbono 12 de $1,5 \times 10^{-12}$ a 1, o 12 desintegraciones por minuto por gramo de carbono, medido en un contador Geiger.

10 **[0020]** Además, a diferencia del PTA convencional producido a partir del material de alimentación de alquil aromáticos derivado del refinamiento de petróleo, la composición de TA derivada de la biomasa según la presente invención contiene una cantidad menor de ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) como impureza y está libre de contaminantes, tales como 4-carboxibenzaldehído, y cuerpos coloreados. La cantidad de FDCA, presente en la
15 composición de TA derivada de biomasa, es habitualmente de por lo menos aproximadamente 10 ppm, determinada mediante cromatografía líquida de alta presión. La cantidad máxima de FDCA en la composición de TA es preferiblemente inferior a 25 ppm. Es deseable limitar las impurezas en composiciones de TA que se utilizarán en la fabricación de poliéster para evitar la alteración de las propiedades físicas o mecánicas. De este modo, si se desea, el nivel de impureza de FDCA se puede reducir mediante la cristalización con un disolvente, tal como agua. La composición de TA de la invención, sin embargo, presenta una pureza suficiente para la conversión directa mediante la reacción con por lo menos un glicol en poliéster adecuado para la fabricación de fibra y película sin la necesidad de ninguna purificación adicional.

20 **[0021]** En un aspecto de la presente invención, el 2,5-furandicarboxilato que se puede utilizar es FDCA. En general, es conocido por los expertos en la materia que tiene lugar la degradación enzimática o microbiana de la biomasa para producir una mezcla de fructosa y sacarosa. La biomasa también se puede convertir en azúcares mediante un proceso de hidrólisis de dos etapas descrito en la patente de Estados Unidos No. 4,427,453. En la primera fase, la
25 biomasa se tritura y se trata con ácido mineral diluido a una temperatura de 135°C a 190°C bajo una presión suficiente para mantener una mezcla líquida durante 0,05 a 20 minutos. En la primera etapa, se hidrolizan principalmente la hemicelulosa y parte de celulosa en azúcares. A continuación, el recipiente de reacción se despresuriza rápidamente para evaporizar/secar el hidrolizado. A continuación, el residuo se trata de nuevo en la segunda fase con ácido mineral diluido, se calienta hasta entre 210°C a 250°C y se presuriza para mantener una
30 fase líquida durante 0,05 a 20 minutos. A continuación, el reactor se despresuriza rápidamente para evaporizar/secar el hidrolizado para producir los azúcares.

35 **[0022]** A continuación, una reacción de estos azúcares con un catalizador ácido da lugar a 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) a través de la deshidrociclación, tal como se describe en Zhao et al., Science, 15 Junio 2007, 316, 1597 - 1600; y Bicker et al., Green Chemistry, 2003, 5, 280 - 284. En Zhao et al., el azúcar se trata con una sal metálica, tal como cloruro de cromio (II), en presencia de un líquido iónico a 100°C durante tres horas para dar lugar a un rendimiento del 70% de HMF. En Bicker et al., los azúcares se deshidrociclan en HMF mediante la acción de acetona subcrítica o supercrítica como disolvente y ácido sulfúrico como catalizador, a una temperatura superior a 180°C durante aproximadamente dos minutos para producir HMF a una selectividad de casi el 70%.

40 **[0023]** A continuación, el HMF se oxida fácilmente a FDCA, tal como se describe por Merat et al. en FR 2669634. En Merat et al., se utiliza un catalizador de platino-plomo en presencia de oxígeno y condiciones alcalinas acuosas para oxidar HMF a FDCA a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) durante dos horas para conseguir una conversión completa del HMF, y un rendimiento de FDCA después de la acidificación del 94% con una pureza de
45 aproximadamente 99%.

50 **[0024]** En otra realización de la invención, el FDCA se puede sintetizar mediante cualquier método convencional a partir de una fuente que no es biomasa, tal como mediante la oxidación in situ de HMF tal como se describe en Kroger et al., Topics in Catalysis, 2000, 13, 237-242; la oxidación mediante el reactivo de plata-cobre, tal como se describe en la patente de Estados Unidos No. 3,326,944; y la oxidación electroquímica a FDCA, tal como se describe por Grabowski et al., PL 161831. Dicha fuente que no es biomasa puede incluir, pero sin limitación, 2,5-dimetilfurano.

55 **[0025]** Los disolventes adecuados que se pueden utilizar en la práctica de la invención con FDCA incluyen agua, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, alcoholes C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆, y ésteres C₂ a C₁₀. El agua es el disolvente preferido. También se pueden utilizar opcionalmente en el agua aditivos, tales como hidróxidos de metal alcalino y alcalinotérreo, para convertir el FDCA en sales solubles en agua y aumentar la reactividad del FDCA. Los hidróxidos de metal alcalino y alcalinotérreo adecuados incluyen hidróxidos de sodio, potasio y calcio. La concentración de FDCA en el disolvente está habitualmente en el intervalo de 5 a 20 por ciento en peso de FDCA.

60 **[0026]** Cuando el FDCA reacciona con etileno en presencia de un disolvente, el intermedio, el éster bicíclico que se produce es ácido 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxílico. El etileno se puede aspersar o burbujear en una solución de FDCA. La cantidad de etileno debe estar en exceso de la cantidad de FDCA y, preferiblemente, por lo menos 2 moles de etileno por mol de FDCA.

5 [0027] En otro aspecto de la presente invención, el 2,5-furandicarboxilato que se puede utilizar es 2,5-furandicarboxilato de dimetilo (DM FDCA), es decir, un derivado éster dimetílico de FDCA. Habitualmente, el DM FDCA puede derivarse mediante la reacción de FDCA y metanol en presencia de un catalizador ácido prótico, tal como ácidos sulfúrico o fosfórico concentrados. El FDCA se combina con metanol y ácido fosfórico y, a continuación, se calienta hasta aproximadamente 200°C bajo presión para mantener una fase líquida durante aproximadamente seis a nueve horas.

10 [0028] Los disolventes adecuados que se pueden utilizar en la práctica de la invención con DM FDCA incluyen hidrocarburos aromáticos, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidiona, N,N-dimetilformamida, alcoholes C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆, y ésteres C₂ a C₁₀. El tolueno es un disolvente preferido. La actividad de la reacción se puede potenciar adicionalmente mediante la adición de una cantidad catalítica de ácidos de Lewis, tales como sales de aluminio, boro, zinc o titanio, en el intervalo de 5 ppm a 2000 ppm.

15 [0029] Cuando el DM FDCA reacciona con etileno en presencia de un disolvente, el intermedio, el éster bicíclico que se produce es 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxilato de dimetilo.

20 [0030] En otro aspecto de la presente invención, el 2,5-furandicarboxilato que se puede utilizar es una mezcla de FDCA y DM FDCA. Los disolventes adecuados que se pueden utilizar en la práctica de la invención con la mezcla de FDCA y DM FDCA incluyen agua, hidrocarburos aromáticos, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilformamida, alcoholes C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆, y ésteres C₂ a C₁₀, y mezclas de los mismos.

25 [0031] La combinación del 2,5-furandicarboxilato y etileno en presencia de un disolvente induce una reacción Diels Alder para producir el intermedio, éter bicíclico. El intermedio éter bicíclico es 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxilato.

30 [0032] Cuando se produce el intermedio, éter bicíclico, tendrá lugar una reacción de deshidratación espontánea del éter bicíclico si la temperatura de la reacción de FDCA con etileno se mantiene, de manera que el calor de la reacción es suficiente para impulsar la deshidratación. Una temperatura preferida a la que se mantiene el sistema de reacción a efectos de impulsar la deshidratación es de como mínimo 100°C y, más preferiblemente, 200°C. Esta deshidratación espontánea permite la producción de TA a partir del 2,5-furandicarboxilato en una etapa, es decir, el TA se puede producir en un único reactor dado que la deshidratación del éter bicíclico puede tener lugar de manera automática sin tener que aislar el éter bicíclico en un recipiente separado.

35 [0033] En otro aspecto de la presente invención, el éter bicíclico se puede aislar mediante cualquier método convencional, tal como filtración, y a continuación, se puede deshidratar a través de una reacción de deshidratación catalizada por ácido mediante la disolución del éter bicíclico en un disolvente, tal como ácido acético y el calentamiento hasta ebullición, para aumentar la facilidad de purificación del producto final de TA. La reacción de deshidratación catalizada por ácido se conoce en general por los expertos en la materia a la que pertenece la invención. La purificación se puede realizar mediante recristalización a partir de un disolvente, tal como agua, en el que el TA es soluble, así como mediante otros procedimientos conocidos.

40 [0034] La temperatura de tanto la reacción del 2,5-furandicarboxilato con etileno y la deshidratación del éter bicíclico se mantiene en el intervalo de 100°C a 250°C y, preferiblemente, en el intervalo de 180°C a 210°C. El etileno reacciona con el 2,5-furandicarboxilato a una presión en el intervalo de 170,273 kPa a 13890,840 kPa (10 libras por pulgada cuadrada según medidor calibrado (psig) a aproximadamente 2000 psig). Más preferiblemente, la presión de etileno está en el intervalo de 446,063 kPa a 6996,082 kPa (50 psig a 1000 psig), siendo lo más preferido 790,801 kPa a 2169,752 kPa (100 psig a 300 psig). El 2,5-furandicarboxilato debe reaccionar durante 60 minutos hasta 480 minutos y, preferiblemente, durante 90 minutos a 120 minutos.

50 [0035] El TA se puede recuperar mediante el enfriamiento de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente y a continuación la filtración de los sólidos del sobrenadante.

55 [0036] El proceso de la presente invención produce de manera efectiva TA sin la utilización de un material de alimentación de alquil aromático convencional, tal como paraxileno. Mediante la reacción de un 2,5-furandicarboxilato con etileno en presencia de un disolvente para producir un éter bicíclico; y a continuación, la deshidratación del éter bicíclico, el inventor ha descubierto sorprendentemente que se produce una composición de TA de alta pureza. De hecho, la pureza del TA es comparable con la del PTA convencional purificado mediante hidrogenación de un producto crudo a partir de la oxidación de paraxileno y es suficiente para la convención directa mediante la reacción con por lo menos un glicol en poliéster adecuado para la fabricación de fibra y película sin la necesidad de purificación adicional.

60 [0037] Además, el proceso de la invención no produce productos de oxidación parcial generados normalmente como subproductos en los procesos de oxidación de paraxileno convencionales. Estos subproductos incluyen 4-carboxibenzaldehído y otros contaminantes, tales como ácido p-tolúico, p-tolualdehído, y ácido benzoico, todos ellos hallados normalmente en los procesos comerciales de PTA. Los óxidos de carbono asociados normalmente con la descomposición del ácido acético también están sustancialmente ausente (es decir, puede haber niveles traza de

dióxido de carbono producidos a partir de la reacción de descarboxilación del 2,5-furandicarboxilato) del presente proceso, al igual que los cuerpos coloreados producidos durante la oxidación en fase líquida del paraxileno.

5 **[0038]** Adicionalmente, la utilización de un 2,5-furandicarboxilato como material de alimentación alternativo en la presente invención permite la producción de TA sin la utilización de ácido acético, catalizadores u oxígeno, todos ellos hallados en procesos de PTA convencionales. Cabe indicar que aunque los catalizadores no son necesarios en la práctica de esta invención, se pueden utilizar catalizadores no convencionales que tienen acidez de Lewis que incluyen, pero sin limitación, sales de zinc (II), tales como acetato o bromuro de zinc (II), y sales de hierro (III), tales como acetato de hierro (III), para mejorar las velocidades de reacción. Además, la utilización de un 2,5-
10 furandicarboxilato permite la utilización de un material de alimentación renovable para la producción de TA.

[0039] Además, la composición de TA de la presente invención simplifica o elimina las etapas de purificación convencionales que utilizan normalmente catalizadores caros de paladio.

15 **EJEMPLOS**

[0040] Los siguientes ejemplos pretenden ilustrar la presente invención y enseñar a un experto en la materia cómo fabricar y utilizar la invención.

20 Ejemplo 1

25 **[0041]** Se combinaron 5 gramos de FDCA (disponible en Atlantic Chemical Company) y 100 gramos de agua destilada y desionizada (D&D) en un autoclave y a continuación se despresurizaron con etileno y se calentaron durante 120 minutos. Después de transcurrir el tiempo de reacción, la unidad se enfrió y despresurizó y se recogió la mezcla de reacción (es decir, una mezcla de sólidos cubierta por el disolvente de reacción, que es conocido como el "licor madre". A continuación, esta mezcla se separó mediante filtración para producir una torta filtrada (es decir, sólidos) y el licor madre. Tanto la torta filtrada como el licor madre se analizaron mediante cromatografía líquida de alta presión (HPLC).

30 **[0042]** Tal como se muestra a continuación en la Tabla 1, a medida que las condiciones de reacción se hicieron más severas mediante el incremento de la temperatura y la presión, no sólo se produjo TA en una etapa, es decir, en un único recipiente reactor, sino que su rendimiento también se incrementó. Bajo las condiciones suaves del ejemplo No. 1A, en las que se utilizó etileno a 790,801 kPa (100 psig) a una temperatura de 100°C, no se observó TA mediante análisis HPLC después de 120 minutos. En el ejemplo No. 1B, incrementando sólo la temperatura hasta
35 150°C se produjo una concentración traza de TA en el licor madre. Mediante el incremento de sólo la presión desde 790,801 hasta 1480,276 kPa (100 a 200 psig), manteniendo la temperatura a 100°C en el ejemplo No. 1C, se incrementó la concentración de TA en el licor madre. Al incrementar adicionalmente la presión de etileno y la temperatura en el ejemplo No. 1D hasta 1480,276 kPa (200 psig) y 200°C, respectivamente, se observó que la torta filtrada contenía un nivel medible de TA de 372 ppmw. Finalmente, en el ejemplo No. 1E, la carga de FDCA se incrementó de 5 a 10 gramos, y la presión de etileno se incrementó adicionalmente hasta 1825,014 kPa (250 psig) manteniendo la temperatura a 200°C. No se observaron sólidos insolubles en la mezcla de reacción. Se obtuvo una mezcla del material líquido homogéneo y se dejó secar para dejar atrás los sólidos que antes eran solubles en el líquido homogéneo. La concentración total de sólidos, que se determinó pesando el residuo de la muestra evaporada, dividiendo el peso total del licor madre y multiplicando por 100, fue de 4,2785% en peso. Del residuo evaporado, se observó que contenía 3.504 ppmw de TA.
45

50 **[0043]** En base a estos resultados y la cantidad de FDCA cargado, se estimó que el TA se producía en un rendimiento del 0,14% molar. La presencia de ácido 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxílico también se observó mediante análisis HPLC. De este modo, tal como se demuestra en la tabla 1, el proceso de la invención produjo de manera satisfactoria TA a partir de FDCA. Además, debido a que no se utilizó paraxileno, el TA se produjo en ausencia de 4-carboxibenzaldehído y los cuerpos coloreados asociados normalmente con la oxidación de paraxileno.

Tabla 1

Ejemplo No.	1A	1B	1C	1D	1E
Carga de reactor (g)					
FDCA	5	5	5	5	10
Agua D&D	100	100	100	100	100
Etileno (psig)	(100) 790,801 kPa	(100) 790,801 kPa	(200) 1480,276 kPa	(200) 1480,276 kPa	(250) 1825,014 kPa
Temperatura (°C)	100	150	100	200	200
Tiempo (min)	120	120	120	120	120
Balance de materia (%)	88	82	81	103	94
Productos (ppmw)					
TA (licor madre)	Ninguno	0,801	4,56	N/A	N/A
TA (torta filtrada)	Ninguno	Ninguno	Ninguno	372	3,504

Ejemplo 2

5 **[0044]** Se cargaron 100 gramos de FDCA, 800 gramos de metanol, 9,41 gramos de ácido fosfórico (85%), y 1,26 gramos de agua en un reactor de alta presión equipado con una entrada y salida de gas. El reactor se selló, se llenó y se purgó con nitrógeno nueve veces. A continuación se cerraron la entrada y salida y la mezcla de reacción se agitó y calentó hasta 200°C durante nueve horas. El reactor se enfrió, se ventiló y se recogieron 878,95 gramos del contenido total del reactor. Se realizó un análisis cromatográfico de gases en los sólidos para revelar los siguientes porcentajes de área de los máximos de la cromatografía de gases: 63% DM FDCA, 21% monometil FDCA, y 14,9% FDCA no reaccionado. Se estimó que había presente un 1,1% desconocido.

10 **[0045]** Se separó el DM FDCA de los otros componentes mediante filtración de los sólidos. Los sólidos se lavaron dos veces con metanol nuevo y a continuación se secaron a 60°C bajo vacío ligero a 3,6 kPa (27 mmHg) para producir aproximadamente 44,813 gramos de sólidos. A continuación, se analizó este material mediante cromatografía de gas –espectrometría de masas para revela las siguientes áreas de máximos normalizadas: 95,0% DM FDCA, 3,2% monometil FDCA, y 1,90% FDCA.

20 **[0046]** Se añadieron 5 gramos de DM FDCA y 60,5 gramos de tolueno en un reactor Parr. El reactor se selló y se presurizó con etileno hasta 1825,014 kPa (250 psig). La mezcla se calentó con agitación hasta 120 - 125°C, y a continuación se mantuvo durante aproximadamente siete horas. El reactor se enfrió y se despresurizó y se recogieron 60,125 gramos de efluente total del reactor. La emulsión se filtró y los sólidos se secaron inicialmente durante la noche entre 65 y 70°C bajo presión ambiente y a continuación, se secaron a 100°C y bajo presión a 3,6 kPa (27 mmHg) durante 30 minutos. El análisis de los sólidos filtrados reveló los siguientes componentes y sus concentraciones correspondientes en porcentaje en peso: 39,7% DM FDCA, 0,699% monometil FDCA, 0,011% FDCA, y 0,015% TA.

25 **[0047]** Este procedimiento se repitió a excepción de que la temperatura se fijó a 190-195°C durante aproximadamente cinco horas. El análisis de los sólidos reveló las siguientes concentraciones en porcentaje en peso: 39,1% DM FDCA, 0,547% monometil FDCA, 0,21% FDCA, y 0,021 % TA.

30 **[0048]** En base a estos resultados, el proceso de la invención produjo de manera satisfactoria TA a partir de DM FDCA y, sorprendentemente, no se produjo tereftalato de dimetilo. Un experto en la materia esperaría que el dimetil éster permaneciera como parte de la molécula a lo largo de la secuencia de reacciones. Además, dado que se utilizó DM FDCA como material de alimentación, en lugar de un alquil aromático convencional, se produjo TA en ausencia de óxidos de carbono normalmente asociados con la descomposición del disolvente, impurezas y cuerpos coloreados. Además, estos hallazgos revelaron que el FDCA se puede utilizar directamente o como un derivado de éster para producir el producto deseado, TA.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la producción de ácido tereftálico, que comprende
 - 5 a. hacer reaccionar un 2,5-furandicarboxilato con etileno en presencia de un disolvente a una temperatura de 100°C a 250°C y una presión de 170,273 kPa a 13890,840 kPa (10 psig a 2000 psig) para producir un éter bicíclico; y
 - b. deshidratar el éter bicíclico a una temperatura de 100°C a 250°C.
- 10 2. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el 2,5-furandicarboxilato deriva de biomasa.
3. Proceso, según la reivindicación 2, en el que el 2,5-furandicarboxilato deriva de biomasa mediante las etapas que comprenden:
 - 15 a. convertir la biomasa en un azúcar que comprende fructosa, sacarosa y mezclas de los mismos;
 - b. convertir el azúcar en 5-hidroximetilfurfural; y
 - c. oxidar el 5-hidroximetilfurfural en 2,5-furandicarboxilato.
- 20 4. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el 2,5-furandicarboxilato es ácido 2,5-furandicarboxílico.
5. Proceso, según la reivindicación 4, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, alcoholes C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆, y ésteres C₂ a C₁₀.
- 25 6. Proceso, según la reivindicación 5, en el que el disolvente es agua.
7. Proceso, según la reivindicación 4, en el que el éter bicíclico es ácido 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxílico.
- 30 8. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el 2,5-furandicarboxilato es 2,5-furandicarboxilato de dimetilo.
9. Proceso, según la reivindicación 8, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, alcoholes C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆, y ésteres C₂ a C₁₀.
- 35 10. Proceso, según la reivindicación 9, en el que el disolvente es tolueno.
11. Proceso, según la reivindicación 8, en el que el éter bicíclico es 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxilato de dimetilo.
- 40 12. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el 2,5-furandicarboxilato es una mezcla de ácido 2,5-furandicarboxílico y 2,5-furandicarboxilato de dimetilo.
13. Proceso, según la reivindicación 12, en el que el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, hidrocarburos aromáticos, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, alcoholes C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆, y ésteres C₂ a C₁₀, y mezclas de los mismos.
- 45 14. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el éter bicíclico se deshidrata cuando se produce el éter bicíclico.
- 50 15. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el éter bicíclico se aísla antes de que el éter bicíclico se deshidrate.
16. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el 2,5-furandicarboxilato reacciona con etileno y el éter bicíclico se deshidrata a una temperatura en el intervalo de 180°C a 250°C.
- 55 17. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el 2,5-furandicarboxilato reacciona con etileno a una presión en el intervalo de 790,801 kPa a 13890,840 kPa (100 psig a 2000 psig).
18. Proceso, según la reivindicación 1, en el que el 2,5-furandicarboxilato reacciona durante 60 minutos a 480 minutos.