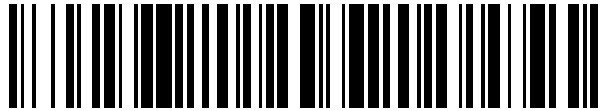


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 972**

51 Int. Cl.:

**C07D 307/48** (2006.01)

**C07D 307/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2010 E 10775584 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2015 EP 2430010**

54 Título: **Oxidación de compuestos de furfural**

30 Prioridad:

**14.05.2009 US 178301 P**

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

**13.08.2015**

73 Titular/es:

**ARCHER DANIELS MIDLAND COMPANY (100.0%)  
4666 Faries Parkway  
Decatur, IL 62526, US**

72 Inventor/es:

**SANBORN, ALEXANDRA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**Observaciones :**

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 542 972 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

Oxidación de compuestos de furfural.

## 5 Campo de la invención

[0001] La invención se refiere a procesos para la oxidación de 5-(hidroximetil)furfural (HMF) para formar selectivamente 2,5-diformilfurano (DFF). Las oxidaciones se llevan a cabo o en presencia de oxígeno disuelto y una sal de catalizador de Co(II), Mn(II), Ce(III) o de sus mezclas con o sin bromuro y con una cetona alifática, para formar selectivamente los compuestos deseados. Los productos se pueden oxidar aún más para formar ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA).

## Antecedentes

15 [0002] El HMF es un compuesto importante con muchas aplicaciones industriales como el uso en polímeros, solventes, surfactantes, productos farmacéuticos y agentes protectores de plantas. No obstante, los derivados de la oxidación del HMF también tienen un importante valor comercial. Por ejemplo, el 2,5-diformilfurano (DFF) tiene varias aplicaciones útiles como monómero; como material de partida para la síntesis de fármacos, antifúngicos, nematocidas y ligandos; en fotografía; y como agente reticulador para el alcohol polivinílico. El ácido 2,5 furandicarboxílico también conocido como furandiácido (FDCA también conocido como FDA) representa una sustancia intermedia clave y es una fuente de partida adecuada para la formación de diversos monómeros de furano necesarios para la preparación de materiales poliméricos que no sean derivados del petróleo.

25 [0003] Se han propuesto muchos métodos para preparar DFF y FDCA. Sin embargo, estas reacciones proporcionan rendimientos bajos, poca selectividad y no son inocuas para el ambiente. Por ejemplo, se sabe que la síntesis de DFF a partir de fructosa se puede realizar en un proceso de dos pasos, a saber, por deshidratación de fructosa en un solvente con alto punto de ebullición como dimetilsulfóxido (DMSO) para formar HMF, seguido de oxidación catalítica *in situ* con aire en presencia de DMSO para formar una mezcla de DFF, FDCA y otros varios productos secundarios de la reacción.

30 [0004] Asimismo, se ha demostrado que DFF o FDCA se pueden preparar a partir de HMF por oxidación en presencia de oxígeno disuelto a aproximadamente 1000 psi, y un sistema catalizador que contenga una sal de Co(II), Mn(II) y Br, que preferentemente también incluya Zr (W. Partenheimier & V Grushin: Adv. Synth. Catal. (2001) 343, 102-111). No obstante, la selectividad para DFF fue a lo sumo de 69% en un sistema catalizador de Co/Mn/Br, y a lo sumo de 73%, en un sistema catalizador de Co/Mn/Br/Zr. La mayor selectividad para FDCA fue de 73% en un sistema catalizador de Co/Mn/Br/Zr, y a lo sumo de aproximadamente 35% con el mismo sistema catalizador pero sin Zr. La capacidad para convertir a HMF en un producto de oxidación predominante es difícil debido a la reactividad de las porciones aldehído y alcohol de la molécula de HMF. En la referencia mencionada antes, la selectividad entre DFF y FDCA como producto predominante se vio afectada al usar temperaturas de reacción más bajas (50-75 °C) para preparar DFF, y temperaturas de reacción más altas para preparar FDCA (generalmente 100-125 °C).

45 [0005] El FDCA es un producto difícil de manipular. Tiende a precipitar en solventes utilizados para la oxidación cuando la temperatura se eleva y tiende a coprecipitar con productos secundarios. Sería beneficioso si se pudiera preparar un precursor de FDCA que fuera fácil de separar y que pudiera convertirse a continuación en FDCA en una reacción diferente. También sería beneficioso encontrar otras rutas para la preparación selectiva de DFF frente a FDCA por métodos oxidativos. La presente invención toma provisiones para estas y otras necesidades que serán evidentes a partir de la descripción siguiente.

50 [0006] US 2003/0055271 A1 da a conocer la oxidación catalítica de alcoholes a aldehídos, en particular la formación de benzaldehído y diformilfurano, que son útiles como productos intermedios para una multiplicidad de propósitos.

## Resumen de la invención

55 [0007] La presente invención se basa al menos en parte, en el sorprendente descubrimiento de que los 5-éteres de HMF se pueden oxidar simultáneamente en la unión éter y en el aldehído para formar los ácidos 5-éster furánicos, (es decir, ácido 5-alcoxicarbonilfurancarboxílicos, monoésteres del ácido furan-2,5-dicarboxílico, también denominados ácidos 5-alcoxicarbonilfuran 2-carboxílicos) empleando un sistema catalizador que contenga sales de Co(II), Mn(II) y Ce(III). Estos compuestos éster son fáciles de separar por extracción con solvente o destilación convencional y se pueden convertir a continuación en FDCA en condiciones de hidrólisis suave.

[0008] También se encontró sorprendentemente que en condiciones de reacción similares, el HMF puede ser convertido selectivamente en DFF por inclusión de una cetona alifática, ejemplificada por la metil etil cetona (MEK). La omisión de bromuro en la mezcla de reacción también favorece la producción selectiva de DFF. Por el contrario,

también se encontró que el FDCA puede ser preparado selectivamente a partir de HMF en más de 40% por inclusión de bromuro en la mezcla de reacción. También se encontró que la producción selectiva de FDCA se puede realizar sin necesidad de un cocatalizador de circonio en la mezcla de reacción. Asimismo se encontró que el HMF se puede convertir en FDCA utilizando sólo sales de cobalto o sólo sales de cerio en presencia de bromuro, sin necesidad de

5

[0009] Más específicamente, la presente invención proporciona métodos de oxidación de aldehídos furánicos que incluyen calentar el aldehído furánico en una mezcla de reacción que comprenda un solvente que contenga oxígeno disuelto y al menos un catalizador elegido del grupo que consiste en sales de Co(II), Mn(II) y Ce(III). El aldehído furánico es -5-(hidroximetil)furfural, la mezcla de reacción incluye una cetona alifática que ayuda a que el producto de reacción predominante sea diformilfuranano.

10

[0010] En condiciones típicas la mezcla de reacción se calienta a una temperatura entre 80 °C y 130 °C a una presión de oxígeno o aire de aproximadamente 600 a aproximadamente 1000 psi durante un tiempo suficiente para formar el producto de reacción predominante. Preferentemente la temperatura es entre 100 °C y 125 °C, y muy habitualmente es de aproximadamente 120 °C. Se puede usar aire u oxígeno bajo las condiciones de presión para suministrar oxígeno a la mezcla de reacción. En realizaciones ejemplares, la mezcla de reacción contiene ácido acético como solvente principal.

15

[0011] En las realizaciones más deseables, al menos 90% del aldehído furánico se oxida a los productos de reacción, y el producto de reacción predominante es al menos 80% de los productos de reacción. Los solventes adecuados incluyen, acetato de etilo, dimetilformamida, dimetilacetato, tetrahidrofurano, dioxano, metil etil cetona, metil isobutil cetona, acetonitrilo, metiltetrahidrofurano y alcoholes C1-C6.

20

[0012] La sal de catalizador puede tener cualquier contraparte aniónica típica, como acetato, acetato hidrato, bromuro, cloruro, fluoruro, yoduro, alcóxido, azida, oxalato, carbonato, carboxilato, hidróxido, nitrato, borato, óxido, acetilacetato y sus mezclas.

25

[0013] En ciertas prácticas la mezcla de reacción puede incluir CO<sub>2</sub> expandido en el solvente principal de las mezclas de reacción, por ejemplo, CO<sub>2</sub> expandido en ácido acético. El CO<sub>2</sub> se debe expandir en el solvente a una presión de al menos 100 psi. En condiciones habituales, el oxígeno es provisto por gas oxígeno o aire, disuelto en el solvente a una presión de al menos 200 psi y el CO<sub>2</sub> es expandido en el solvente una presión de 100 psi, generalmente de 100-200 psi.

30

[0014] La mezcla de reacción también puede incluir bromuro cuando sea deseable para formar FDCA como coproducto de la oxidación en cuyo caso, en condiciones prolongadas, FDCA puede tornarse el producto predominante cuando el HMF es el reactante. A la inversa, si la mezcla de reacción omite el bromuro y contiene metil etil cetona con HMF como reactante, el producto de reacción predominante es DFF.

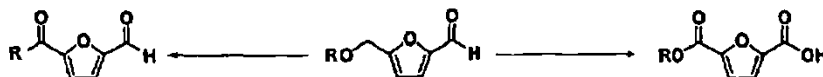
35

Descripción detallada de la invención

40

[0015] La invención apunta a un método de bajo costo e inocuo para el ambiente para la oxidación de un compuesto de furfural en presencia de oxígeno, en una mezcla de reacción que contenga al menos una sal catalizadora de Co(II), Mn(II), Ce(III) según el esquema de reacción siguiente:

45



(I)

donde R representa H.

[0016] La purificación de HMF ha demostrado ser una operación problemática. La exposición prolongada a temperaturas a las cuales se puede destilar el producto deseado, el HMF y las impurezas asociadas a la mezcla de síntesis, tienden a formar productos de degradación alquitranados. Debido a esta inestabilidad térmica, todavía debe usarse un equipo de vacío de película descendente. Incluso en un aparato de ese tipo, se forman sólidos resinosos sobre la superficie calefactora causando un atascamiento del rotor. Como resultado, es frecuente un tiempo de suspensión que torna la operación ineficiente. Se ha realizado previamente trabajo con destilación y la adición de un solvente no volátil como PEG-600 para evitar la acumulación de polímeros de humina sólidos. Desafortunadamente, el uso de poliglicoles conduce a la formación de éteres HMF-PEG.

50

55

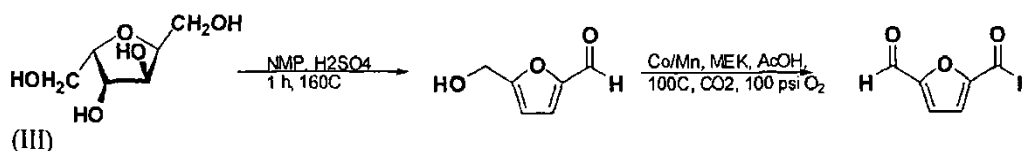
[0017] Debido a la inestabilidad y a las limitadas aplicaciones del HMF, los estudios de los inventores se ampliaron para incluir la síntesis y la purificación de una diversidad de derivados del HMF. En una primera realización, los derivados de particular interés son las formas oxidadas del HMF, en las cuales el HMF se oxida selectivamente para

60



conduciendo a un proceso eficiente e inocuo para el ambiente. Además, la solubilidad del oxígeno en el líquido expandido con CO<sub>2</sub> es mejorada por la presencia de CO<sub>2</sub> dando lugar a menores tiempos de reacción.

[0025] En una práctica de la invención, un azúcar se puede convertir directamente en DFF. HMF se puede obtener a partir de fuentes de azúcar que incluyen fructosa cristalina y jarabe de maíz de alta fructosa. El HMF se prepara deshidratando un azúcar en presencia de un ácido sulfúrico y un solvente orgánico como, acetona, N-metilpirrolidinona (NMP), cloruro de metileno, dimetilacetamida y dimetilformamida durante 1 a 3 horas a una temperatura entre aproximadamente 170 y aproximadamente 250 °C y después oxidando a DFF en presencia de oxígeno, metil etil cetona y el catalizador de Co/Mn como se indicó en el esquema de reacción (III) anterior:



### Ejemplos

[0026] En este documento sólo se muestran unos pocos ejemplos de la presente divulgación, se debe entender que la divulgación es capaz de practicarse en diversas combinaciones y con cualquiera de los materiales descritos en la memoria. Por lo tanto, si bien los ejemplos ilustran el uso de un catalizador de acetato de cobalto en combinación con acetato de manganeso, el catalizador podría ser cobalto solo, manganeso o cerio solos, o en otras combinaciones, y el anión de la sal podría ser cualquiera de los mencionados previamente en este documento. Análogamente, el sistema solvente en los ejemplos es siempre ácido acético e incluye metil etil cetona. Esto es por coherencia en la comparación, y la invención puede ser bien practicada con cualquiera de los solventes descritos previamente.

Oxidación selectiva de HMF a DFF usando catalizadores de Co/Mn en presencia de metil etil cetona

#### Ejemplo 1

[0027] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (5.0 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (0.97 g), acetato de manganeso (0.98 g) y metil etil cetona (1.90 mL) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 1000 psi de oxígeno a 120 °C durante 3.5 horas. La muestra se sembró en placas de TLC (K5F Whatman), se desarrolló en EtOAc/hexano 1:1 y se visualizó con luz UV. El análisis visual indicó que después de 3.5 horas prácticamente todo el HMF se había convertido. Se encontró que la mezcla de reacción (58.58 g) contenía 46 356 g/kg de DFF (86%), 2908 g/kg de FFCA (5%), 4201 g/kg de HMF (8%) y 62 g/kg de FDCA (1%) para una selectividad de DFF de 86%. Los datos de GC/MS subsiguientes revelaron la conversión de HMF a DFF  $m/z = 124$ . Por consiguiente, luego de 3.5 horas, la conversión de HMF a DFF fue prácticamente completa.

#### Ejemplo 2

[0028] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (5.08 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (0.973 g), acetato de manganeso (0.982 g) y metil etil cetona (0.89 mL) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 1000 psi de oxígeno a 120 °C durante 4.5 horas. La mezcla de reacción (49.76 g) contenía 41 368 mg/kg de DFF (87%), 3344 mg/kg de FFCA, 2671 mg/kg de HMF y 32 mg/kg de FDCA. La selectividad del producto de DFF fue de 87%. Los datos de GC/MS revelaron la conversión completa a DFF  $m/z = 124$ . Se eliminó el ácido acético y el producto se extrajo con metil isobutil cetona. Se recuperó DFF sustancialmente puro (92% de pureza).

#### Ejemplo 3

[0029] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (10.04 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (1.94 g), acetato de manganeso (1.94 g) y metil etil cetona (1.78 mL) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 1000 psi de oxígeno a 120 °C durante 4 horas. Se tomaron muestras 2 y 4 horas después y se analizaron por LCMS.

Tiempo	FDCA	FFCA	HMF	DFF
(h)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
2	3939	2221	14 729	39 179
4	1021	7544	7729	73 737

[0030] Como se muestra, luego de 4 horas se encontró que la mezcla de reacción (64.17 g) contenía 73 737 mg/kg de DFF (82%), 7544 mg/kg (8.3%) de FFCA, 1021 mg/kg de FDCA (1.1%) y 7729 mg/kg de HMF (8.6%). El análisis de GC/MS reveló la conversión prácticamente completa a DFF con un ión parental a m/z = 124.

5 Oxidación de HMF a FDCA

Ejemplo 4

10 [0031] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (5.02 g), ácido acético (70 mL), acetato de cobalto (0.165 g), acetato de manganeso (0.169 g) y bromuro de sodio (0.142 g) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 800 psi de oxígeno a 100 °C durante 5 horas. El análisis (GC/MS y <sup>1</sup>H NMR) del precipitado sólido (2.40 g) reveló FDCA sustancialmente puro. El rendimiento de FDCA basado en la cantidad de sólido precipitado fue de 49% (mol/mol) de HMF, sin embargo, no se hizo ningún análisis sobre el material que permaneció en la solución filtrada.

15 Ejemplo 5

20 [0032] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (10 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (0.248 g), acetato de manganeso (0.248 g) y bromuro de sodio (0.208 g) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 800 psi de oxígeno a 100 °C durante 4 horas. El precipitado sólido se separó por filtración. El análisis (GC/MS y <sup>1</sup>H NMR) del precipitado sólido (5.21 g) reveló nuevamente FDCA sustancialmente puro. El rendimiento de FDCA basado en la cantidad de sólido precipitado fue de 48% (mol/mol) de HMF. El filtrado (59.18 g) contenía 44142 mg/kg de FDCA, 4385 mg/kg de FFCA y 193 mg/kg de DFF.

25 Oxidación de HMF a FDCA usando únicamente cocatalizador

Ejemplo 6

30 [0033] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (5.0 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (0.97 g) y metil etil cetona (0.89 mL) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 1000 psi de oxígeno a aproximadamente 120 °C durante 4 horas.

Tiempo	FDCA	FFCA	HMF	DFF
(h)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
2	4969	5247	3109	1883
4	8555	5946	257	1178

35 [0034] Después de 4 horas, prácticamente todo el HMF se había convertido. La selectividad de FDCA fue de 54%. En este sistema, el cobalto fue el único catalizador, lo que sugiere que la oxidación puede ser conducida a FDCA sin necesidad de un metal cocatalizador o un promotor de bromuro.

Oxidación no selectiva de HMF a ácidos carboxílicos

Ejemplo 7

40 [0035] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (5.02 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (0.97 g), acetato de manganeso (0.98 g) y metil etil cetona (1.90 mL) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 1000 psi de oxígeno a una temperatura que varió entre 120 y 140 °C durante 3 horas.

Tiempo	FDCA	FFCA	HMF	DFF
(h)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
1	7153	7573	4182	5254
2	10 688	14 804	3528	9041
3	24 619	13 241	826	4928

45 [0036] Después de 3 horas, se había producido la conversión prácticamente completa de HMF con la mezcla de reacción que contenía 24 619 mg/kg de FDCA (56%), 13 241 mg/kg de FFCA (30%), 826 mg/kg de HMF (2%) y 4928 mg/kg de DFF (11%). Como se muestra, cuando la temperatura no se mantuvo a 120 °C o menos la selectividad del producto fue menos predecible y favoreció la formación de ácidos carboxílicos.

## Ejemplo 8

5 [0037] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (5.02 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (0.97 g), acetato de manganeso (0.98 g) y metil etil cetona (0.85 mL) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 1000 psi de oxígeno a una temperatura que varió entre 120 y 140 °C durante 6 horas.

Tiempo	FDCA	FFCA	HMF	DFF
(h)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
1.5	1198	3659	14 324	26 642
2.5	1920	14 744	3692	21 126
4.5	1979	17 496	1399	18 434
6	5486	20 882	974	19 261

10 [0038] Después de 6 horas, se había producido la conversión prácticamente completa de HMF con la mezcla de reacción que contenía 5486 mg/kg de FDCA (11%), 20 882 mg/kg de FFCA (45%), 974 mg/kg de HMF (2%) y 19 261 mg/kg de DFF (41%). Como se muestra, cuando la temperatura no se mantuvo a 120 °C o menos la selectividad del producto disminuyó significativamente.

Oxidación selectiva de HMF a FDCA usando catalizador de Co/Ce

## 15 Ejemplo 9

20 [0039] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (5 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (0.165 g), acetato de cerio (0.162 g) y bromuro de sodio (0.142 g) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 400 psi de oxígeno a 100 °C durante 1.5 horas. Se formó un precipitado. Se tomaron muestras del líquido cada 30 minutos y se sometieron a análisis de LCMS.

Tiempo	FDCA	FFCA	HMF	DFF
(h)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
0.5	373	768	18 547	4027
1.0	9031	694	2731	1025
1.5	7924	438	532	406

[0040] Como se muestra, después de 1.5 horas, la conversión de HMF a FDCA fue prácticamente completa. El precipitado sólido (2.37 g) fue FDCA sustancialmente puro como se caracterizó por <sup>1</sup>H NMR.

## 25 Síntesis de DFF a partir de HMF usando aire

## Ejemplo 10

30 [0041] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (5.00 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (0.97 g), acetato de manganeso (0.97 g) y metil etil cetona (0.89 mL) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 1000 psi de aire a 115 °C durante 4 horas. Una muestra tomada a las 4 horas se sometió a análisis de TLC como se describe en el ejemplo 1. El análisis visual indicó la conversión parcial de HMF a DFF y el éter AcHMF. Después la temperatura se aumentó a 125 °C durante otras 2 horas. El catalizador se separó por filtración y el solvente se evaporó. El producto se lavó con agua para dar un sólido color crema. El análisis de <sup>1</sup>H NMR del sólido aislado indicó una mezcla 1:1 de DFF y 5-acetoximetilfurfural con conversión esencialmente completa de HMF. NMR (δ, 1H): 10.2 (s, 2.0 H) DFF; 7.82 (s, 2.0 H) DFF; 9.84 (s, 1.0H) AcHMF; 7.86 (d, 1H) AcHMF; 6.98 (d, 1H) AcHMF; 5.42 (s, 2H) AcHMF; 2.42 (s, 3H) AcHMF.

Purificación de DFF de la mezcla de reacción

## 40 Ejemplo 11

45 [0042] Este ejemplo ilustra un método simple de purificación de DFF. Se dejó evaporar una mezcla de reacción que se había obtenido del ejemplo 1. El material resultante se disolvió en éter dietílico con calentamiento y el líquido se decantó del material ceroso negro. La solución de éter se enfrió y se formó un precipitado. El precipitado se separó por filtración y se secó al vacío. El análisis de <sup>1</sup>H NMR indicó DFF sustancialmente puro. NMR (δ, 1H): 7.40 (s, 2.0

## ES 2 542 972 T3

H); 9.80 (s, 2.0 H). GC/MS: m/z = 124.

Efecto de la alta temperatura sobre la oxidación de HMF a FFCA y DFF

### 5 Ejemplo 12

10 [0043] Una mezcla de reacción que contenía HMF con 97% de pureza (10 g), ácido acético (50 mL), acetato de cobalto (1.94 g), acetato de manganeso (1.94 g) y metil etil cetona (1.78 mL) se colocó en un reactor de 100 mL y se sometió a 1000 psi de oxígeno a aproximadamente 130 °C durante 5 horas. Se tomaron muestras 2, 4 y 5 horas después.

Tiempo	FDCA	FFCA	HMF	DFF
(h)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)	(mg/kg)
2	854	4951	30779	19 849
4	1579	16 731	3694	44 072
5	2292	27 035	4151	64 251

15 [0044] Como se muestra, luego de 5 horas, la mezcla de reacción contenía 2292 mg/kg de FDCA (2%), 27 035 mg/kg de FFCA (28%), 4151 mg/kg de HMF (4%) y 64 251 mg/kg de DFF (66%). Por lo tanto, se encontró que la temperatura efectuaba selectividad del producto.



## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método de oxidación de aldehídos furánicos que comprende calentar el aldehído furánico en una mezcla de reacción que comprenda un solvente que contenga oxígeno disuelto y al menos un catalizador elegido del grupo que consiste en sales de Co(II), Mn(II) y Ce(III), en el que:
- 10 el aldehído furánico es 5-(hidroximetil)furfural (HMF), la mezcla de reacción incluye una cetona alifática y los productos de reacción predominantes de la oxidación son diformilfurano (DFF) y ácido furandicarboxílico (FDCA).
- 15 2. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción no contiene bromuro y el producto de oxidación elegido formado predominantemente es DFF.
3. El método de la reivindicación 1 o 2, en el que la mezcla de reacción se calienta a una temperatura entre 80 °C y 130 °C, a una presión de oxígeno o aire de aproximadamente 5516 a 6895 kPa (800 a aproximadamente 1000 psi) y la reacción se realiza durante un tiempo suficiente para formar selectivamente DFF como el producto predominante.
- 20 4. El método de la reivindicación 3, en el que la temperatura es entre 100 °C y 125 °C.
5. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción contiene bromuro y el producto de oxidación elegido, formado predominantemente, es FDCA.
- 25 6. El método de la reivindicación 1 o 5, en el que la mezcla de reacción se calienta a una temperatura entre 100 °C y 130 °C, a una presión de oxígeno o aire de aproximadamente 5516 a 6895 kPa (800 a 1000 psi) y la reacción se realiza durante un tiempo suficiente para formar selectivamente FDCA como el producto predominante.
- 30 7. El método de la reivindicación 5, en el que la mezcla de reacción se calienta a una temperatura entre 100 °C y 130 °C, a una presión de oxígeno o aire de aproximadamente 5516 a 6895 kPa (800 a aproximadamente 1000 psi) y la reacción se realiza durante un tiempo suficiente para formar selectivamente FDCA como el producto predominante.
- 35 8. El método de la reivindicación 5, en el que la mezcla de reacción no contiene circonio como cocatalizador.
9. El método de la reivindicación 5, en el que las sales catalizadoras consisten únicamente en una sal de cobalto o una sal de cerio.
- 40 10. El método de la reivindicación 5, en el que la presión es presión de oxígeno.
11. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción contiene ácido acético como solvente principal.
- 45 12. El método de la reivindicación 1, en el que al menos 90% del HMF se oxida a los productos de reacción, y el producto de reacción predominante es al menos 80% de los productos de reacción.
13. El método de la reivindicación 1, en el que la cetona alifática se elige del grupo que consiste en metil etil cetona y etil isobutil cetona.
- 50 14. El método de la reivindicación 1, en el que la al menos una sal catalizadora tiene un anión elegido del grupo que consiste en acetato, acetato hidrato, bromuro, cloruro, fluoruro, yoduro, alcóxido, azida, oxalato, carbonato, carboxilato, hidróxido, nitrato, borato, óxido, acetilacetato y sus mezclas.
- 55 15. El método de la reivindicación 1, en el que la mezcla de reacción incluye CO<sub>2</sub> expandido en un solvente principal de la mezcla de reacción.
16. El método de la reivindicación 1 o 15, en el que el solvente principal es ácido acético.
- 60 17. El método de la reivindicación 15 en el que el CO<sub>2</sub> está expandido en el solvente a una presión de al menos 689.5 kPa (100 psi).
18. El método de la reivindicación 14, en el que el oxígeno es provisto por gas oxígeno o aire disuelto en el solvente a una presión de al menos 1379 kPa (200 psi) y el CO<sub>2</sub> está expandido en el solvente a una presión de al menos 689.5 kPa (100 psi).