

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 595 633**

51 Int. Cl.:

**C07D 307/68** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2012 PCT/US2012/037204**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012 WO12161967**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012 E 12788980 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2714671**

54 Título: **Un proceso de oxidación para producir un producto de ácido carboxílico en bruto y/o purificado**

30 Prioridad:

**24.05.2011 US 201161489488 P**  
**09.09.2011 US 201113228799**

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

**02.01.2017**

73 Titular/es:

**EASTMAN CHEMICAL COMPANY (100.0%)**  
**200 South Wilcox Drive**  
**Kingsport, TN 37660, US**

72 Inventor/es:

**JANKA, MESFIN EJERSSA;**  
**LANGE, DAVID MILTON;**  
**MORROW, MICHAEL CHARLES;**  
**BOWERS, BRADFORD RUSSELL;**  
**PARKER, KENNY RANDOLPH;**  
**SHAIKH, ASHFAQ;**  
**PARTIN, LEE REYNOLDS;**  
**JENKINS, JASON CHRISTOPHER;**  
**MOODY, PAULA;**  
**SHANKS, THOMAS ELBERT y**  
**SUMNER, CHARLES EDWARD, JR.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 595 633 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

Un proceso de oxidación para producir un producto de ácido carboxílico en bruto y/o purificado

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir una composición de ácido carboxílico. El proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable en presencia de una corriente de gas de oxidación, una corriente de disolvente, y por lo menos un sistema de catalizador.

10 Más en particular, la presente invención se refiere a un proceso para producir una composición que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) y composiciones de los mismos. El proceso comprende la oxidación de 5-hidroximetilfurfural en el presencia de oxígeno, un disolvente de ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, y un sistema de catalizador a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C para producir la composición de ácido carboxílico que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico.

**Antecedentes de la invención**

15 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como ácido tereftálico y ácido isoftálico, se utilizan para producir una variedad de productos de poliéster. Los ejemplos importantes de los cuales son tereftalato de (poli)etileno y sus copolímeros. Estos ácidos dicarboxílicos aromáticos son sintetizados por medio de la oxidación catalítica de los compuestos aromáticos de dialquilo correspondientes que se obtienen a partir de combustibles fósiles, que se describe en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos 2006/0205977 A1.

20 Existe un interés creciente en el uso de los recursos renovables como materias primas para la industria química, debido principalmente a la reducción progresiva de las reservas de combustibles fósiles y sus impactos ambientales relacionados. El ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) es un intermedio versátil considerado como una alternativa de base biológica más cercana prometedor para el ácido tereftálico y ácido isoftálico. Al igual que los diácidos aromáticos, el FDCA puede estar condensado con dioles tales como etilenglicol para hacer resinas de poliéster similares a tereftalato de polietileno (PET, por su sigla en inglés) (Gandini, A.; Silvestre, A. J; Neto, C. P.; Sousa, A. F.; Gomes, M. J. *Poly. Sci. A* **2009**, 47, 295.). Por lo tanto, hay una necesidad en la industria química para un proceso eficiente para producir composiciones de ácidos carboxílicos, en especial FDCA. En la presente memoria se proporciona un proceso de alto rendimiento (un mínimo de 90% de FDCA de rendimiento) para producir un producto de FDCA seco y purificado.

30 La Patente de los Estados Unidos 2011/092720 se refiere a un método de producción de ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) por medio del cual el FDCA de alta pureza se puede producir con alto rendimiento. El ácido furano-2,5-dicarboxílico se produce por medio de: la puesta de 5-hidroximetilfurfural en contacto con un oxidante en un disolvente ácido orgánico en presencia de bromo y un catalizador de metal; y permitiendo que el 5-hidroximetilfurfural y el oxidante reaccionen uno con el otro mientras se separa el agua producida por la reacción.

35 La Patente WO 2010/132740 se refiere a un proceso para la oxidación de aldehídos de furano tales como 5-hidroximetilfurfural (HMF) y derivados de los mismos tales como compuestos de 5-(alcoximetil)furfural (AMF), 5-(ariloximetil)furfural, 5-(cicloalcoxi-metil)furfural y 5-(alcoxycarbonil)furfural en presencia de oxígeno disuelto y un catalizador de sal de Co(II), Mn(II), Ce(III) o mezclas de los mismos. Los productos de HMF se pueden elegir selectivamente para ser predominantemente 2,5-diformilfurano (DFF), en particular por medio de la inclusión de una cetona alifática, como metil etil cetona, o se pueden oxidar en forma adicional a ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) por medio de la omisión de metil etil cetona y la inclusión de bromuro. Cuando el reactivo es un derivado de éter de HMF los productos sorprendentemente son derivados de éster donde ya sea tanto los grupos funcionales éter como los aldehídos han sido oxidados o simplemente el grupo de funciones éter, lo que de ese modo produce una o ambas de ácidos 5-éster-furano-2 (es decir, ácidos 5-alcoxycarbonilfuranocarboxílicos) o aldehídos de 5-éster-furano, (es decir, 5-alcoxycarbonilfurfurales, también conocido como 5-(alcoxycarbonilo)furfural).

**Breve descripción de los dibujos**

La Figura 1 ilustra diferentes realizaciones de la invención en las que se proporciona un proceso para producir un ácido carboxílico purificado seco **710**.

50 La Figura 2 ilustra una realización de la invención, que muestra el cromatograma GC de la composición de ácido carboxílico **110** que se ha secado.

La Figura 3 ilustra una realización de la invención, que muestra una RMN de  $^1\text{H}$  de la composición de ácido carboxílico **110** que se ha secado.

La Figura 4 ilustra una realización de la invención, que muestra una RMN de  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$  de la composición de ácido

carboxílico **110** que se ha secado.

La Figura 5 ilustra una realización de la invención, que muestra los efectos de la temperatura, la presión, las concentraciones de cobalto y bromo que tienen sobre el rendimiento de FDCA en la composición de ácido carboxílico **110**.

- 5 La Figura 6 ilustra una realización de la invención, el efecto de la temperatura sobre el rendimiento por el uso de una corriente de materia prima **30** oxidable que comprende 5-AMF. El símbolo + representa que el CO es de 2000 ppm y el Br es de 3000 ppm. El símbolo x representa que el CO es de 2500 ppm y el Br es de 2500 ppm.

10 La Figura 7 ilustra una realización de la invención, el efecto de la temperatura sobre el rendimiento por el uso de una corriente de materia prima **30** oxidable que comprende 5-EMF. El símbolo + representa que el CO es de 2000 ppm y el Br es de 3000 ppm es. El símbolo x representa que el CO es de 2500 ppm y el Br es de 2500 ppm.

### Descripción detallada

Se debe entender no se pretende que lo siguiente sea una lista exclusiva de los términos definidos. Otras definiciones se pueden proporcionar en la descripción anterior, tal como, por ejemplo, cuando acompaña a la utilización de un término se definido en el contexto.

- 15 De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, el término "y/o", cuando se utiliza en una lista de uno o más elementos, significa que uno cualquiera de los elementos de la lista se pueden emplear por sí mismos o se pueden emplear cualquier combinación de dos o más de los elementos de la lista. Por ejemplo, si una composición se describe como que contiene los componentes A, B, y/o C, la composición puede contener A solo; B solo; C solo; A y B en combinación; A y C en combinación, B y C en combinación; o A, B, y C en combinación.

- 20 De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, los términos "que comprende", "comprende" y "comprenden" son términos de transición abiertos que se utilizan para la transición de un sujeto recitado antes del término para uno o más elementos enumerados después del término, en el que el elemento o los elementos enumerados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que conforman el tema.

- 25 De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, los términos "que tiene", "tiene", y "tienen" tienen el mismo significado abierto al igual que "que comprende", "comprende" y "comprenden" proporcionado con anterioridad.

De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, los términos "que incluyen", "incluye" e "incluyen" tienen el mismo significado abierto al igual que "que comprende", "comprende" y "comprenden" proporcionado con anterioridad.

- 30 La presente descripción utiliza intervalos numéricos para cuantificar algunos parámetros relativos a la invención. Se debe entender que cuando se proporcionan intervalos numéricos, tales intervalos se deben interpretar como un soporte literal para limitaciones de las reivindicaciones que sólo recitan el valor más bajo del intervalo, así como también limitaciones de las reivindicaciones que sólo recitan el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico descrito de 10 a 100 proporciona soporte literal para una reivindicación que recita "mayor que 10" (sin límites superiores) y una reivindicación que recita "menor que 100" (sin límites inferiores).

- 35 La presente descripción utiliza valores numéricos específicos para cuantificar algunos parámetros relativos a la invención, donde los valores numéricos específicos no son expresamente parte de un intervalo numérico. Se debe entender que cada valor numérico específico previsto en la presente memoria se debe interpretar como que proporcionar soporte literal para un intervalo amplio, intermedio y estrecho. El intervalo amplio asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico más y menos 60 por ciento del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. El intervalo intermedia asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico, más y menos 30 por ciento del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. El intervalo estrecho asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico más o menos 15 por ciento del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. Por ejemplo, si la memoria descriptiva describe una temperatura específica de 16,7 °C [62 °F], tal descripción literal proporciona soporte para un intervalo numérico amplia de -3,9 °C a 37,2 °C [25 °F a 99 °F] [16,7 °C +/- 20,5 °C (62 °F +/- 37 °F)], un intervalo numérico intermedio de 6,1 °C a 27,2 °C [43 °F a 81 °F] [16,7 +/- 10,5 °C (62 °F +/- 19 °F)], y un intervalo numérico estrecho de 11,7 °C a 21,7 °C [53 °F a 71 °F] [16,7 °C +/- 5 °C (62 °F +/- 9 °F)]. Estos intervalos numéricos amplios, intermedios y estrechos se deben aplicar no sólo a los valores específicos, sino que también se deben aplicar a las diferencias entre estos valores específicos. Por lo tanto, si la memoria describe una primera presión de 7,6 bara [110 psia] y una segunda presión de 3,3 bara [48 psia] (una diferencia de 4,3 bara [62 psi]), los intervalos amplios, intermedio y estrechos para la diferencia de presión entre estas dos corrientes sería de 1,7 a 6,8 bar [25 a 99 psi], de 3,0 a 5,6 bar [43 a 81 psi], y de 3,7 a 4,9 bar [53 a 71 psi], respectivamente.

- 55 En una realización de la invención, se proporciona un proceso para producir la composición de ácido carboxílico y/o ácido carboxílico purificado seco **710** que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés). Las realizaciones del proceso se representan en la **Figura 1**. El proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable **30** en presencia de una corriente de gas de

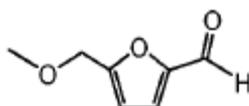
oxidación **10**, una corriente de disolvente **20**, y por lo menos un sistema de catalizador. La corriente de materia prima oxidable **30** comprende por lo menos un compuesto oxidable adecuado para producir una composición de ácido carboxílico **110** que comprende FDCA. La cantidad de FDCA en la composición de ácido carboxílico **110** puede variar desde mayor que 10 por ciento en peso en la composición de ácido carboxílico **110**, mayor que 20 por ciento en peso en la composición de ácido carboxílico **110**, mayor que 30 por ciento en peso en la composición de ácido carboxílico **110**. La composición de ácido carboxílico **110** comprende FDCA y el disolvente.

En otra realización de la invención, el proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable **30** en presencia de una corriente de gas de oxidación **10**, una corriente de disolvente **20**, y por lo menos un sistema de catalizador. La corriente de materia prima oxidable **30** comprende por lo menos un compuesto oxidable seleccionado del grupo que consiste en 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH<sub>2</sub>-furfural en el que R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH<sub>2</sub>-furfural, en el que R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alquil furfurales (5-R"-furfural, donde R" = alquilo, cicloalquilo y arilo), las materias primas mezcladas de 5-HMF y ésteres de 5-HMF, las materias primas mezcladas de 5-HMF y éteres de 5-HMF, las materias primas mezcladas de 5-HMF y 5-alquil furfurales para generar una composición de ácido carboxílico que comprende FDCA. El proceso puede incluir en forma opcional la eliminación de impurezas de la composición de ácido carboxílico **110** en una zona de desplazamiento de líquidos **225** para formar una corriente de suspensión de baja impureza **210**. La corriente de suspensión de baja impureza **210** puede ser tratada en forma adicional en una zona de oxidación secundaria **335** para producir una corriente de suspensión de oxidación secundaria **310** que se puede dirigir a una zona de cristalización **425** para formar una corriente de suspensión cristalizada **410**. La corriente de suspensión cristalizada **410** se enfría en una zona de enfriamiento **430** y la corriente de suspensión cristalizada enfriada **510** se puede dirigir a una zona de separación de sólidos y líquidos **625** para generar una corriente de torta húmeda purificada **610** que comprende FDCA que se seca en una zona de secado **725** para generar un ácido carboxílico purificado seco **710** que comprende FDCA purificado.

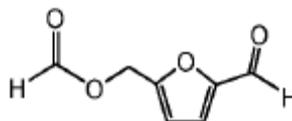
En una realización de la invención, se proporciona un proceso para producir un ácido carboxílico purificado seco **710** que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) purificado seco y comprende los siguientes pasos:

El **Paso (a)** comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable **30** en presencia de una corriente de gas de oxidación **10**, una corriente de disolvente **20**, y por lo menos un sistema de catalizador en una zona de oxidación primaria **125** que comprende por lo menos un reactor de oxidación primario para producir una composición de ácido carboxílico **110** que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés); en el que la corriente de materia prima oxidable **30** comprende por lo menos un compuesto oxidable seleccionado del grupo que consiste en 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH<sub>2</sub>-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH<sub>2</sub>-furfural, en el que R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alquil furfurales (5-R"-furfural, donde R" = alquilo, cicloalquilo y arilo), las materias primas mezcladas de 5-HMF y ésteres de 5-HMF, las materias primas mezcladas de 5-HMF y éteres de 5-HMF, y las materias primas mezcladas de 5-HMF y 5-alquil furfurales. Las estructuras para los diversos compuestos de materias primas oxidables se describen a continuación:

#### Materias Primas Derivadas de 5-HMF Preferidas



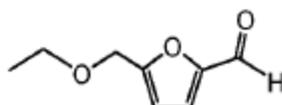
5-metoximetilfurfural



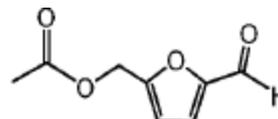
5-formoximetilfurfural



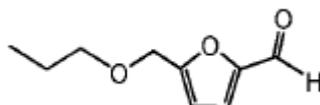
5-metilfurfural



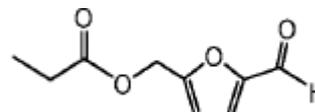
5-etoximetilfurfural



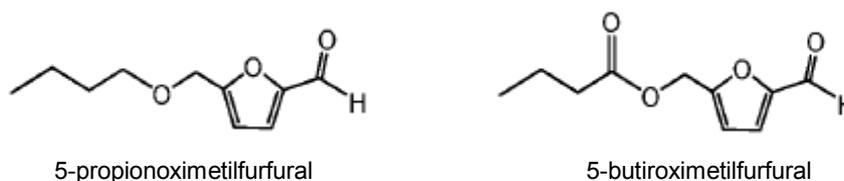
5-propoximetilfurfural



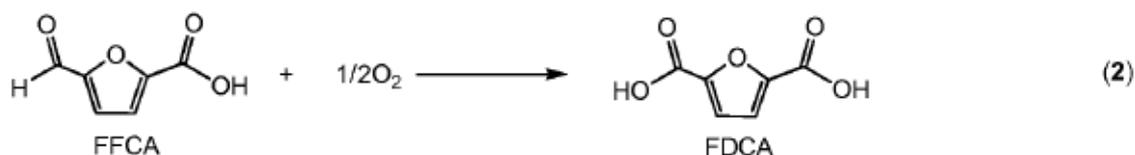
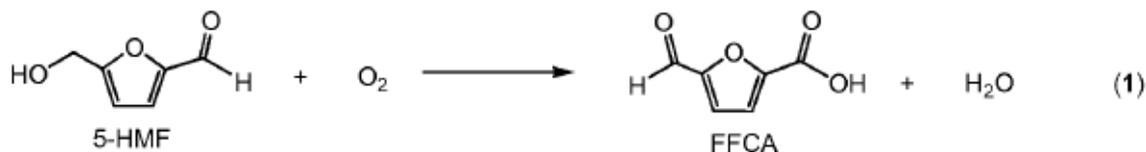
5-butoximetilfurfural



5-acetoximetilfurfural



El 5-HMF o sus derivados se oxidan con  $O_2$  elemental en reacciones de múltiples pasos, las ecuaciones 1 y 2, para formar FDCA con ácido 5-formil furano-2-carboxílico (FFCA, por su sigla en inglés) como un intermedio clave.



5 En una realización de esta invención, las corrientes dirigidas a la zona de oxidación primaria **125** comprende una corriente de gas de oxidación **10** que comprende oxígeno y una corriente de disolvente **20** que comprende un disolvente, una corriente de materia prima oxidable **30**, y un sistema de catalizador. La corriente de materia prima oxidable **30** comprende una fase líquida continua. En otra realización de la invención, la corriente de materia prima oxidable **30**, la corriente de gas de oxidación **10**, la corriente de disolvente **20** y el sistema de catalizador puede ser alimentada a la zona de oxidación primaria **125** como corrientes separadas e individuales o combinadas en cualquier combinación antes de entrar en la zona de oxidación primaria **125** en la que dichas corrientes de alimentación pueden entrar en una única ubicación o en múltiples localizaciones en la zona de oxidación primaria **125**.

15 La composición de ácido carboxílico **110** comprende FDCA y FFCA. En otra realización, el FFCA en la composición de ácido carboxílico **110** varía de aproximadamente 0,1% en peso (por ciento en peso) a aproximadamente 4% en peso o 0,1% en peso a 0,5% en peso, o 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso. En otra realización de la invención, la composición de ácido carboxílico **110** comprende FDCA y FFCA y por lo menos uno de 2,5-diformilfurano en una cantidad comprendida entre 0,1% en peso a 0,2% en peso, de ácido levulínico en una cantidad que varía de 0% en peso a 0,5% en peso, de ácido succínico en una cantidad que varía de 0% en peso a 0,5% en peso y ácido acetoxi acético en una cantidad que varía de 0% en peso a 0,5% en peso.

En otra realización de la invención, la composición de ácido carboxílico **110** comprende FDCA, FFCA y EFCA. En otra realización de la invención, la EFCA en la composición de ácido carboxílico **110** en un intervalo de aproximadamente 0,05% en peso a 4% en peso, o de aproximadamente 1% en peso a 2% en peso.

25 El sistema de catalizador comprende por lo menos un catalizador adecuado para oxidación. Se puede utilizar cualquier catalizador conocido en la técnica capaz de oxidar el compuesto oxidable. Los ejemplos de catalizadores adecuados comprenden por lo menos uno seleccionado de, pero no limitados a, compuestos de cobalto, manganeso y bromo, que son solubles en el disolvente de oxidación seleccionado. En otra realización de la invención, el sistema de catalizador comprende cobalto, manganeso y bromo en el que la proporción en peso del cobalto al manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la proporción en peso del cobalto al bromo es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3,5.

La corriente de gas de oxidación comprende oxígeno. Los ejemplos incluyen, pero no se limitan a, aire y oxígeno purificado. La cantidad de oxígeno en la zona de oxidación primaria varía de aproximadamente 5% en moles a 45% en moles, de 5% en moles a 60% en moles y de 5% en moles a 80% en moles.

35 Los disolventes adecuados incluyen agua y los disolventes alifáticos. En una realización de la invención, los disolventes son los ácidos carboxílicos alifáticos que incluyen, pero no se limitan a, soluciones acuosas de ácidos monocarboxílicos  $C_2$  a  $C_6$ , por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido trimetilacético, ácido caproico, y mezclas de los mismos. En otra realización de la invención, el disolvente es volátil bajo las condiciones de reacción de oxidación para permitir que se tome en forma de un gas desde el reactor de oxidación. En aún otra realización de la invención, el disolvente seleccionado es además uno en el cual la composición de catalizador es soluble bajo las condiciones de reacción.

40 El disolvente más común utilizado para la oxidación es una solución acuosa de ácido acético, que tiene en forma típica una concentración de 80 a 99% en peso. En realizaciones preferidas en especial, el disolvente comprende una mezcla de agua y ácido acético que tiene un contenido de agua de 0% a aproximadamente 15% en peso. Además,

una porción de la alimentación de disolvente al reactor de oxidación primario se puede obtener a partir de una corriente de reciclaje obtenida por medio del desplazamiento de aproximadamente 80 a 90% del licor madre tomado de la corriente de la mezcla de reacción en bruto descargada desde el reactor de oxidación primario con ácido acético fresco y húmedo que contiene aproximadamente de 0 a 15% de agua.

- 5 Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos alifáticos mono-carboxílicos, con preferencia que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y mezclas de los mismos y mezclas de estos compuestos con agua. Los ejemplos de ácidos alifáticos mono-carboxílicos, incluyen, pero no se limitan a ácido acético.

Por lo general, la temperatura de oxidación puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C y de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 160 °C.

- 10 En otra realización de la invención, se proporciona un proceso para producir ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) En altos rendimientos por medio de oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de material de partida a través de disolvente y quema de carbono. El proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable **30** en presencia de una corriente de gas de oxidación primaria **10**, una corriente de disolvente **20**, y por lo menos un sistema de catalizador en una zona de oxidación
- 15 primaria **125**; en el que el compuesto oxidable es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en H(C=O)-R-(C=O)H, HOH<sub>2</sub>C-R-(C=O)H, y 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF). El compuesto oxidable se puede oxidar en un disolvente que comprende ácido acético, con o sin la presencia de agua con oxígeno en presencia de un sistema de catalizador que comprende cobalto, manganeso y bromo, en el que la proporción en peso del cobalto al manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la proporción en peso del cobalto al
- 20 bromo es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3,5. Tal sistema de catalizador con una mejor proporción de Co:Mn puede conducir a un alto rendimiento de FDCA. En este proceso, la temperatura de oxidación puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C, o en otro intervalo de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 160 °C, que puede minimizar las quemaduras de carbono. La concentración de cobalto del catalizador puede variar de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 6000 ppm, y la cantidad de
- 25 manganeso de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 600 ppm, y la cantidad de bromo de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción de la zona de oxidación primaria **125**. De acuerdo con lo utilizado en la presente memoria, la temperatura de proceso es la temperatura de la mezcla de reacción dentro de la zona de oxidación primaria donde el líquido está presente como la fase continua. El reactor de oxidación primario en forma típica se caracteriza por una sección inferior donde las burbujas de gas se dispersan en una fase líquida continua. Los sólidos también pueden estar presentes en la
- 30 sección inferior. En la sección superior del oxidante primario, el gas está en la fase continua y las gotas de líquido arrastradas también pueden estar presentes.

- En diversas realizaciones de la invención, las composiciones de catalizadores empleadas en los procesos de la invención comprenden átomos de cobalto, átomos de manganeso, y átomos de bromo, suministrados por cualquier
- 35 medio adecuado, de acuerdo con lo descrito más adelante. La composición de catalizador en forma típica es soluble en el disolvente en condiciones de reacción, o es soluble en los reactivos alimentados a la zona de oxidación. Con preferencia, la composición de catalizador es soluble en el disolvente a 40 °C y 1 atm, y es soluble en el disolvente bajo las condiciones de reacción.

- Los átomos de cobalto se pueden proporcionar en forma iónica como sales de cobalto inorgánicas, tales como el
- 40 bromuro de cobalto, nitrato de cobalto, o cloruro de cobalto, o compuestos de cobalto orgánicos tales como sales de cobalto de ácidos alifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 22 átomos de carbono, que incluyen acetato de cobalto, octanoato de cobalto, benzoato de cobalto, acetilacetato de cobalto, y naftalato de cobalto.

El estado de oxidación de cobalto cuando se añade como un compuesto a la mezcla de reacción no está limitado, e incluye tanto los estados de oxidación +2 y +3.

- 45 Los átomos de manganeso se pueden proporcionar como una o más sales de manganeso inorgánicas, tales como boratos de manganeso, haluros de manganeso, nitratos de manganeso, o compuestos de manganeso organometálicos tales como las sales de manganeso de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, que incluyen acetato de manganeso, y sales de manganeso de beta-dicetonatos, que incluyen acetilacetato de manganeso.

- El componente de bromo se puede añadir como bromo elemental, en forma combinada, o como un anión. Las
- 50 fuentes adecuadas de bromo incluyen el ácido bromhídrico, bromuro de sodio, bromuro de amonio, bromuro de potasio, y tetrabromoetano. El ácido bromhídrico, o bromuro de sodio pueden ser las fuentes de bromo preferidas.

- En otra realización de la invención, se proporciona un proceso para la producción de ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) en altos rendimientos por medio de oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de material de partida a través de disolvente y quema de carbono. El proceso comprende la oxidación de por lo
- 55 menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable **30** en presencia de una corriente de gas de oxidación primaria **10**, una corriente de disolvente **20**, y por lo menos un sistema de catalizador en una zona de oxidación primaria **125**; en el que el compuesto oxidable se selecciona del grupo que consiste en 5-(acetoximetil)furfural (5-AMF), 5-(etoximetil)furfural (5-EMF), 5-metil furfural (5-MF); en el que la corriente de disolvente **20** comprende ácido

acético, con o sin la presencia de agua; en el que el sistema de catalizador comprende cobalto, manganeso y bromo, en el que la proporción en peso del cobalto al manganeso en la mezcla de reacción varía de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la proporción en peso del cobalto al bromo es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3,5. El sistema de catalizador con una mejor proporción de Co:Mn puede conducir a un alto rendimiento de FDCA. En este proceso, la temperatura de oxidación puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C, o de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 160 °C para minimizar la quema de carbono. La concentración de cobalto en el sistema de catalizador puede variar de aproximadamente 500 ppm a aproximadamente 6000 ppm, y la cantidad de manganeso de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 600 ppm y la cantidad de bromo de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción. Se pueden utilizar materias primas mezcladas de 5-AMF y 5-HMF o 5-EMF y 5-HMF o 5-MF y 5-HMF o 5-AMF, 5-EMF y 5-HMF, con diferentes proporciones de los componentes y se pueden obtener resultados similares.

En otra realización de la invención, se proporciona un proceso para la producción de ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) con altos rendimientos por medio de oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de material de partida a través de un disolvente y una quema de carbono. El proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable **30** en presencia de una corriente de gas de oxidación **10**, una corriente de disolvente **20**, y por lo menos un sistema de catalizador en una zona de oxidación primaria **125**; en el que dicho compuesto oxidable es 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF); en el que dicha corriente de disolvente comprende ácido acético, con o sin la presencia de agua; en el que el sistema de catalizador comprende cobalto, manganeso y bromo, en el que la proporción en peso del cobalto al manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400. En este proceso, la temperatura puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C, de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 180 °C, y de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 160 °C. La concentración de cobalto del sistema de catalizador puede variar de aproximadamente 1,000 ppm a aproximadamente 6000 ppm, y la cantidad de manganeso puede variar de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 600 ppm, y la cantidad de bromo puede variar de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción.

En otra realización de la invención, el proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable **30** en presencia de una corriente de gas de oxidación **10**, una corriente de disolvente **20**, y por lo menos un sistema de catalizador en una zona de oxidación primaria **125**; en el que dicho compuesto oxidable es 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF); en el que dicha corriente de disolvente comprende un ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono con o sin la presencia de agua a una temperatura de 100 °C a 220 °C para producir una composición de ácido dicarboxílico; en el que la zona de oxidación primaria **125** comprende por lo menos un reactor de oxidación primaria y donde el sistema de catalizador comprende cobalto en un intervalo de aproximadamente 500 ppm en peso a aproximadamente 6000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción, manganeso en una cantidad que varía de aproximadamente 2 ppm en peso a aproximadamente 600 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción y bromo en una cantidad que varía de aproximadamente 300 ppm en peso a aproximadamente 4500 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción.

En otra realización de la invención, cuando la corriente de materia prima oxidable **30** comprende 5-HMF, entonces la proporción del cobalto al manganeso en peso es de por lo menos 10:1, 15:1, 20:1, 25:1, 30:1, 40:1 50:1, 60:1, o 400 a 1.

En otra realización de la invención, cuando la corriente de materia prima oxidable **30** comprende por lo menos un compuesto oxidable seleccionado del grupo que consiste en ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH<sub>2</sub>-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH<sub>2</sub>-furfural, en el que R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alquil furfurales (5-R''furfural, donde R'' = alquilo, cicloalquilo y arilo), las materias primas mezcladas de 5-HMF y ésteres de 5-HMF, las materias primas mezcladas de 5-HMF y éteres de 5-HMF, y las materias primas mezcladas de 5-HMF y 5-alquil furfurales, la proporción en peso del cobalto al manganeso del sistema de catalizador es de por lo menos 1:1, 10:1, 20:1, 50:1, 100:1, o 400:1.

En otra realización de esta invención, el ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) se puede obtener por medio de oxidación en fase líquida de 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), 5-(acetoximetil)furfural (5-AMF) y 5-(etoximetil)furfural (5-EMF) con oxígeno molecular por el uso de un sistema de catalizador de Co Mn/Br en disolvente de ácido acético. Después de la oxidación del 5-HMF/5-AMF/5-EMF en presencia de ácido acético, el FDCA se precipita fuera de la solución. Después de la filtración, del lavado con ácido acético y luego con agua, y del secado, los sólidos se obtienen con un mínimo de 90%, 92%, 94%, 96% de contenido de FDCA en peso.

En otra realización de la invención, el FDCA se obtiene por medio de la oxidación en fase líquida de 5-HMF, 5-AMF y 5-EMF con oxígeno molecular por el uso del sistema de catalizador de Co/Mn/Br en disolvente de ácido acético. Después de la oxidación del 5-HMF/5-AMF/5-EMF en ácido acético, el FDCA se precipita fuera de la solución. Después de la filtración, el lavado con ácido acético y luego con agua, y el secado, los sólidos se obtienen con un mínimo de 96% de contenido de FDCA y un máximo b\* de 15, 16, 17, 18, 19, o 20.

El b\* es uno de los atributos de tres colores medidos en un instrumento basado en la reflectancia espectroscópica.

El color se puede medir por medio de cualquier dispositivo conocido en la técnica. Un instrumento Hunter Ultrascan XE es en forma típica el dispositivo de medición. Las lecturas positivas significan el grado de color amarillo (o absorbancia de color azul), mientras que las lecturas negativas significan el grado de azul (o absorbancia de color amarillo).

5 En otra realización de la invención, se proporciona un proceso para la producción de ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) con rendimientos mínimos de 80% u 85% o 90% o mayor por medio de oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de disolvente y material de partida a través de quema de carbono. En la presente memoria, el rendimiento se define como la masa de FDCA obtenida dividida por la cantidad teórica de FDCA que se debe producir sobre la base de la cantidad de uso de materia prima. por ejemplo, si un mol o 126,11  
10 gramos de 5-HMF se oxidan, teóricamente se generaría un mol o 156,01 gramos de FDCA. Si, por ejemplo, la cantidad real de FDCA formada es sólo de 150 gramos, el rendimiento para esta reacción se calcula para ser = (150/156,01) veces 100, lo que equivale a un rendimiento del 96%. El mismo cálculo se aplica para la reacción de oxidación que se lleva a cabo por el uso de derivados de 5-HMF o materiales mezclados.

15 En otra realización de esta invención, se proporciona un proceso que comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable **30** en presencia de una corriente de gas de oxidación **10**, una corriente de disolvente **20**, y por lo menos un sistema de catalizador en una zona de oxidación primaria **125**; en el que dicho compuesto oxidable se selecciona del grupo que consiste en H(C=O)-R-(C=O)H, HOH<sub>2</sub>C-R-(C=O)H, 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF); en el que dicha corriente de disolvente comprende ácido acético, con o sin la presencia de agua; en el que dicho sistema de catalizador comprende cobalto, manganeso y  
20 bromo, en el que la proporción en peso del cobalto al manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la proporción en peso del cobalto al bromo es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3,5. Tal sistema de catalizador con una mejor proporción de Co:Mn y Co:Br puede conducir a un alto rendimiento de FDCA (mínimo de 90%), a una disminución en la formación de impurezas (medidas por b\*), lo que provoca el color durante el proceso de polimerización corriente abajo mientras se mantiene la cantidad de CO y  
25 CO<sub>2</sub> en el gas de salida en un mínimo.

La temperatura en la zona de oxidación primaria puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C, y puede variar de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 160 °C o puede variar de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 180 °C o de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C, o de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 190 °C. Una ventaja de las condiciones de oxidación primaria descritas es la baja quema  
30 de carbono de acuerdo con lo ilustrado en la Tabla 1. La corriente de gas de oxidación **120** se dirige a la zona de tratamiento de gas de oxidación **825** para generar una corriente de gas inerte **810**, una corriente de líquido **820** que comprende agua, y una corriente de disolvente recuperado **830** que comprende disolvente condensado. En una realización, por lo menos una porción de la corriente de disolvente recuperado **830** se dirige para lavar la corriente alimentada **620** y la corriente combinada se dirige a la zona de separación de sólidos y líquidos **625** con el fin de  
35 lavar los sólidos presentes en la zona de separación de sólidos y líquidos **625**. En una realización, la corriente de gas inerte **810** se puede ventilar a la atmósfera. En otra realización, por lo menos una porción de la corriente de gas inerte **810** se puede utilizar como un gas inerte durante el proceso de inertización de recipientes y/o se puede utilizar para el transporte de gas para de sólidos en el proceso.

40 En otra realización de la invención, la composición de la fase líquida dentro del oxidante primario puede tener un pH de aproximadamente -4,0 a aproximadamente 1,0 o el pH de la materia prima es de aproximadamente -1,8 a aproximadamente 1,0, o el pH de la materia prima es de aproximadamente -1 0,5 a aproximadamente 1,0.

Se debe entender que los pasos (b) a (g) son opcionales y sólo una posible realización de un proceso para la composición purificada de ácido carboxílico.

45 El **Paso (b)** comprende el direccionamiento de la composición carboxílica en bruto **110** y la corriente de disolvente fresca **220** a una zona de desplazamiento de líquidos **225** para producir una corriente de licor madre desplazada **230** y una corriente de suspensión de baja impureza **210** que comprende FDCA. La corriente de licor madre desplazada **230** comprende disolvente y materia soluble disuelta en el disolvente que comprende impurezas disueltas y catalizador disuelto. En varias realizaciones de la invención, de aproximadamente 5% a aproximadamente 99%, de aproximadamente 30% a aproximadamente 90%, y con mayor preferencia de aproximadamente 50 a  
50 aproximadamente 85% de licor madre presente en la composición de ácido carboxílico **110** se desplaza en la zona de desplazamiento de líquidos **225**, lo que da lugar a materia disuelta que comprende las impurezas presentes en el licor madre desplazado que no va adelante en el proceso. Se alimenta suficiente disolvente fresco a la zona de desplazamiento de líquidos **225** que se mezcla con los sólidos presentes, lo que da lugar a una corriente de suspensión de baja impureza **210**, que es bombeable con un % peso de sólidos que van de 1% a 50%, de 10% a  
55 40%, y con preferencia el % en peso de sólidos en la corriente **210** van de 25% a 38%.

La zona de desplazamiento de líquidos puede ser una operación de unidad única u operaciones de unidades múltiples. En una realización de la invención, la zona de desplazamiento de líquidos **225** puede ser cualquier dispositivo de separación de sólidos y líquidos capaz de generar una torta húmeda aislado a partir de una suspensión de alimentación y, a continuación, capaz de mezclar la torta húmeda aislada con disolvente nuevo en un  
60 dispositivo de mezcla separada para generar la corriente de suspensión de baja impureza **210**. Los ejemplos de

dispositivos de separación de sólidos y líquidos adecuados incluyen, pero no se limitan a, un filtro de tambor de presión continua, centrifugadoras de tazón sólido que incluyen, pero no se limitan a, centrifugadoras decantadoras y de pila de discos, y filtros de presión de proceso por lotes, que incluyen, pero no se limitan a, filtros de vela y de hoja. El dispositivo de separación de sólidos y líquidos preferido para esta aplicación es un filtro de tambor de presión continua. El separador de sólidos y líquidos se opera a temperaturas de aproximadamente 30 grados C a 200 grados C, con preferencia de 80 grados C a aproximadamente 170 grados C. El separador de sólidos y líquidos en la zona de desplazamiento de líquidos **225** se puede operar en modo continuo o discontinuo, si bien se apreciará que para los procesos comerciales, se prefiere el modo continuo. En forma alternativa, una porción de licor madre en la corriente **110** se desplaza con la corriente de licor fresco **220** en un solo dispositivo para formar la corriente de suspensión de baja impureza **210** sin formar una torta húmeda aislada.

En una realización, de 5% a 100% en peso de la corriente de licor madre desplazada **230** se dirige a una zona de purga **235** donde una porción de las impurezas presentes en la corriente **230** son aisladas y salen del proceso como la corriente de purga **920**, en el que una porción es de 5% en peso o mayor. La corriente de disolvente recuperado **910** comprende disolvente y catalizador aislado de la corriente **230** y se recicla al proceso. En una realización, la corriente de disolvente recuperado **910** se recicla a la zona de oxidación primaria **125** y contiene más de 30% del catalizador que entró en la zona de purga **235** en la corriente **230**. En otra realización, la corriente **910** se recicla a la zona de oxidación primaria **125** y contiene más de 50% en peso, contiene más de 70% en peso, y con preferencia más de 90% en peso del catalizador que entra en la zona de purga **235** en la corriente **230** sobre una base continua o por lotes.

En otra realización de esta invención, una porción de hasta el 100% de la composición de ácido carboxílico **110** se puede dirigir directamente a una zona de oxidación secundaria **335** sin ser sometida a la zona de desplazamiento de líquidos **225**. En otra realización de la invención, hasta el 100% de la alimentación a la zona de purga **235** puede ser una corriente de licor madre **630** generada en una zona de separación de sólidos y líquidos **625** que también produce la corriente de torta húmeda purificada **610**.

En otra realización más, hasta el 100% de la alimentación a la zona de purga **235** puede ser licor madre generado en una zona de desplazamiento de líquidos secundaria ubicada en algún lugar corriente abajo de la zona de oxidación secundaria **325**. Una zona de desplazamiento de líquidos secundaria no se muestra en la Figura 1, y comprende un equipo como el descrito para la zona de desplazamiento de líquidos **225** posicionada después de la zona de oxidación primaria **125**, y debe estar posicionado después de la zona de oxidación secundaria **335**.

El **Paso (c)** comprende la oxidación de la corriente de suspensión de baja impureza **210** en una zona de oxidación secundaria **335** para formar una corriente de suspensión purificada **310**. En una realización de la invención, la corriente de suspensión de baja impureza **210** se dirige a una zona de oxidación secundaria **335** donde se calienta de aproximadamente 115 grados C a aproximadamente 220 grados C, y con preferencia de aproximadamente 120 grados C a aproximadamente 200 grados C y se oxida en forma adicional con un gas de oxidación, tal como aire, alimentado por la línea **320** para producir una corriente de suspensión purificada **310**. La zona de oxidación secundaria comprende por lo menos un recipiente de reactor de oxidación. En una realización, la zona de oxidación secundaria puede ser uno o más recipientes de oxidación. Cuando el ácido carboxílico en la corriente de suspensión de baja impureza **210** es FDCA, la zona de oxidación secundaria se opera a una temperatura que varía de aproximadamente 115 grados C a aproximadamente 220 grados C, con preferencia de aproximadamente 120 grados C a aproximadamente 200 grados C, y la corriente **210** se oxida en forma adicional con un flujo de gas de oxidación alimentado por la línea **320** para producir una corriente de suspensión purificada **310**.

Por lo general, la oxidación en la zona de oxidación secundaria **335** está a una temperatura más alta que la oxidación en la zona de oxidación primaria **125** para mejorar la eliminación de impurezas. En una realización, la zona de oxidación secundaria **335** se opera a aproximadamente 30 °C, 20 °C, y con preferencia 10 °C de temperatura superior a la temperatura de oxidación en la zona de oxidación primaria **125** para mejorar la eliminación de impurezas. La zona de oxidación secundaria **335** se puede calentar directamente con vapor de disolvente, o vapor de agua a través de la corriente **320** o indirectamente por cualquier medio conocido en la técnica.

La purificación adicional de la corriente de suspensión de baja impureza **210** se lleva a cabo en la zona de oxidación secundaria por un mecanismo que implica la recristalización o crecimiento de cristales y la oxidación de las impurezas y productos intermedios que incluyen FFCA. Una de las funciones de la zona de oxidación secundaria es convertir el FFCA en FDCA. El FFCA se considera monofuncional con respecto a una reacción de condensación de poliéster, ya que contiene sólo un ácido carboxílico. El FFCA está presente en la composición de la corriente de ácido carboxílico **110** y la corriente de suspensión de baja impureza **210**. El FFCA se genera en la zona de oxidación primaria **125** debido a que la reacción de 5-HMF a FFCA puede ser de aproximadamente ocho veces más rápida que la reacción de FFCA al producto di-funcional deseado FDCA. Se pueden alimentar aire adicional u oxígeno molecular en la corriente **320** a la zona de oxidación secundaria **335** en una cantidad necesaria para oxidar una porción sustancial de los productos parcialmente oxidados, tales como FFCA en la corriente **210** al ácido carboxílico correspondiente FDCA. Por lo general, por lo menos 70% en peso del FFCA presente en la corriente de suspensión de baja impureza **210** se convierte en FDCA en la zona de oxidación secundaria **335**. Con preferencia, por lo menos 80% en peso del FFCA presente en la corriente de suspensión de baja impureza **210** se convierte en FDCA en la zona de oxidación secundaria **335**, y con la mayor de las preferencias, por lo menos 90% en peso del FFCA

presente en la corriente de suspensión de baja impureza **210** se convierte en FDCA en la zona de oxidación secundaria **335**. Las concentraciones elevadas de moléculas monofuncionales como FFCA en el producto de FDCA purificado seco son en particular perjudiciales para los procesos de polimerización ya que pueden actuar como terminadores de cadena durante la reacción de condensación de poliéster.

- 5 La cantidad de oxígeno alimentado en la zona de oxidación secundaria **335** se controla para limitar la quema de moléculas orgánicas a CO<sub>2</sub>. La cantidad de oxígeno en la corriente **330** se monitorea y se utiliza para controlar la cantidad de oxígeno alimentado en la corriente **320**. Otra función de la zona de oxidación secundaria **335** es disolver y recrystalizar sólidos presentes en la corriente de suspensión de baja impureza **210** que se alimentan a la zona de oxidación secundaria. Por lo menos 10% en peso, 25% en peso, 50% en peso, y con preferencia por lo menos 85%
- 10 en peso de impurezas sólido y subproductos de oxidación en la corriente **210** que se alimentan a la zona de oxidación secundaria **335** entran en la solución a medida que las partículas de FDCA se disuelven y se vuelven a cristalizar en la zona de oxidación secundaria **335**. El gas de salida de la zona de oxidación secundaria se retira a través de la línea **330** y se alimenta a un sistema de recuperación en donde se elimina el disolvente del gas que comprende compuestos orgánicos volátiles (VOC, por su sigla en inglés). Los VOC, que incluyen bromuro de metilo,
- 15 se pueden tratar, por ejemplo por medio de incineración en una unidad de oxidación catalítica. La corriente de suspensión purificada **310** generada en la zona de oxidación secundaria se dirige a la zona de cristalización 425.

El **Paso (d)** comprende la cristalización de la suspensión de oxidación secundaria **310** en una zona de cristalización **425** para formar una corriente de suspensión cristalizada **410**. Por lo general, la zona de cristalización **425** comprende por lo menos un cristizador. El vapor de la zona de cristalización se puede condensar en por lo menos un condensador y devolver a la zona de cristalización **425** o **dirigirse fuera de la zona de cristalización 425**. En forma opcional, el líquido desde el condensador o el producto de vapor de la zona de cristalización se puede reciclar, o se puede retirar o enviar a un dispositivo de recuperación de energía. Además, el cristizador de gas se elimina a través de la línea **420** y se puede dirigir a un sistema de recuperación en donde el disolvente se elimina, y el cristizador de gas que comprende compuestos orgánicos volátiles se puede tratar, por ejemplo, por medio de incineración en una unidad de oxidación catalítica. Cuando el ácido carboxílico es FDCA, la corriente de suspensión purificada **310** de la zona de oxidación secundaria **335** se alimenta a una zona de cristalización **425** que comprende por lo menos un cristizador en el que se enfría a una temperatura de aproximadamente 40 grados C a aproximadamente 175 grados C para formar una corriente de suspensión cristalizada **410**, con preferencia a una temperatura de aproximadamente 50 grados C a aproximadamente 170 grados C, y con la mayor de las preferencias de aproximadamente 60 grados C a aproximadamente 165 grados C

20

25

30

La corriente de suspensión cristalizada **410** se dirige entonces a una zona de enfriamiento **430** para generar una corriente de suspensión cristalizada enfriada **510**. El enfriamiento de la corriente de suspensión cristalizada **410** se puede llevar a cabo por cualquier medio conocido en la técnica. En forma típica, la zona de enfriamiento **430** comprende un tanque de expansión. La temperatura de la corriente **510** puede variar de 35 °C a 160 °C, de 45 °C a 120 °C, y con preferencia de 55 °C a 95 °C.

35

En otra realización, una porción de hasta el 100% de la corriente de suspensión de oxidación secundaria **310** se dirige directamente a la zona de enfriamiento **425**, por lo que la porción no se somete a una zona de cristalización **430**. En aún otra realización, una porción de hasta 100% de la corriente de suspensión cristalizada **410** se dirige directamente a una zona de desplazamiento de líquidos secundaria que no se ilustra en la Figura 1. Hasta el 100% del efluente de suspensión que comprende FDCA de una zona de desplazamiento de líquidos secundaria se puede dirigir a la zona de separación de sólidos y líquidos **625** y/o dirigirse directamente a la zona de enfriamiento **430**. La función de la zona de desplazamiento de líquidos secundaria es desplazar una porción del disolvente en la corriente de suspensión cristalizada **410** con disolvente fresco y/o agua en el que una porción debe ser mayor que 5 por ciento en peso. La zona de desplazamiento de líquidos secundaria es distinta y está separada de la zona de desplazamiento de líquidos **225** posicionada a continuación de la zona de oxidación primaria **125**. El mismo tipo de equipos se pueden utilizar tanto para las zonas de desplazamiento de líquidos primaria y secundaria. En otra realización más, una corriente de suspensión cristalizada **410** se puede dirigir directamente a la zona de separación de sólidos y líquidos **625** sin ser procesada por primera vez en la zona de enfriamiento **430**.

40

45

El **Paso (e)** comprende el aislamiento, el lavado y la deshidratación de los sólidos presentes en la corriente de suspensión cristalizada enfriada **510** en la zona de separación de sólidos y líquidos **625**. Estas funciones se pueden llevar a cabo en un único dispositivo de separación de sólidos y líquidos o múltiples dispositivos de separación de sólidos y líquidos. La zona de separación de sólidos y líquidos **625** comprende por lo menos un dispositivo de separación de sólidos y líquidos capaz de separar sólidos y líquidos, capaz de lavar los sólidos con una corriente de disolvente de lavado **620**, y capaz de reducir el % de humedad en los sólidos lavados a menos del 30% en peso, a menos del 25% en peso, a menos del 20% en peso, a menos del 15 % en peso, y con preferencia a menos del 10 % en peso.

50

55

El equipamiento adecuado para la zona de separación de sólidos y líquidos **625** en forma típica puede estar compuesto por, pero no limitado a, los siguientes tipos de dispositivos: centrifugadoras, ciclones, filtros de tambor rotativo, filtros de cinta, filtros de hoja de presión, filtros de velas, etc. El dispositivo de separación de sólidos y líquidos preferido para la zona de separación de sólidos y líquidos **625** es un filtro de tambor de presión rotativo. La temperatura de la corriente de suspensión cristalizada enfriada **510** que se dirige a la zona de separación de sólidos

60

y líquidos **625** puede variar de 50 °C a 140 °C, de 70 °C a 120 °C, y con preferencia de 75 °C a 95 °C. La corriente de disolvente de lavado **620** comprende un líquido adecuado para el desplazamiento y el lavado del licor madre de los sólidos.

5 En una realización de la invención, un disolvente de lavado adecuado comprende ácido acético y agua. En otra realización, un disolvente adecuado comprende agua hasta 100% de agua. La temperatura del disolvente de lavado puede variar de 20 °C a 135 °C, de 40 °C a 110 °C, y con preferencia de 50 °C a 90 °C. La cantidad de disolvente de lavado utilizado se define como la proporción de lavado y es igual a la masa de lavado dividida por la masa de sólidos en un proceso por lotes o en forma continua. La proporción de lavado puede variar de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0,4 a aproximadamente 4, y con preferencia de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 3.

10 Después de que los sólidos se lavan en la zona de separación de sólidos y líquidos, se deshidratan. La deshidratación implica la reducción de la masa de humedad presente con los sólidos a menos de 30% en peso, a menos de 25% en peso, a menos de 20% en peso, a menos de 15% en peso, y con la mayor de las preferencias a menos de 10% en peso resultante en la generación de una corriente de torta húmeda purificada **610**. En una realización, la deshidratación se lleva a cabo en un filtro haciendo pasar una corriente de gas a través de los sólidos para desplazar el líquido libre después de que los sólidos se han lavado con un disolvente de lavado. En otra realización, la deshidratación se consigue por medio de fuerzas centrífugas en un recipiente perforado o centrifugadora de recipiente sólido. La corriente **630** generada en la zona de separación de sólidos y líquidos **625** es una corriente de licor madre que comprende el disolvente de oxidación, el catalizador, y algunas impurezas y subproductos de oxidación. En una realización, una porción de la corriente **630** se dirige a una zona de purga **235** y una porción se dirige de nuevo a la zona de oxidación primaria **125** en el que una porción es de por lo menos 5% en peso. La corriente de licor de lavado **640** también se genera en la zona de separación de sólidos y líquidos **625** y comprende una porción del licor madre presente en la corriente **510** y disolvente de lavado en el que la proporción de la masa de licor madre a la masa de disolvente de lavado es menos de 3 y con preferencia menos de 2.

25 El **Paso (f)** comprende el secado de la corriente de torta húmeda purificada **610** en una zona de secado **725** para generar un ácido carboxílico purificado seco **710** y una corriente de vapor **720**. En una realización, la corriente de vapor **720** comprende vapor de disolvente de lavado. En otra realización, la corriente de vapor **720** comprende disolvente de oxidación y disolvente de lavado. La zona de secado **725** comprende por lo menos un secador y se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica que sea capaz de evaporar por lo menos 10% de los compuestos volátiles que quedan en la corriente de torta húmeda purificada **610** para producir el ácido carboxílico purificado seco **710** que comprende FDCA purificado y una corriente de vapor **720**. Por ejemplo, los secadores de contacto indirectos incluyen, pero no se limitan a, un secador de tubo de vapor rotatorio, un secador Porcupine <sup>RTM</sup> de eje único, y un secador Bepex Solidaire <sup>RTM</sup>. Los secadores de contacto directo incluyen, pero no se limitan a, un secador de lecho fluido y el secado en una línea de transporte se puede utilizar para el secado para producir la corriente **710**. El ácido carboxílico purificado seco **710** que comprende FDCA purificado puede ser una composición de ácido carboxílico con menos de 8% de humedad, con preferencia menos de 5% de humedad, y con mayor preferencia menos de 1% de humedad, y aún con mayor preferencia menos de 0,5%, y aún con mayor preferencia menos de 0,1%. En otra realización de esta invención, si la porción de líquido de la corriente de torta húmeda purificada **610** comprende agua y contiene menos de 0,1% en peso de ácido acético, menos de de 500 ppm en peso de ácido acético, y con preferencia menos de 200 ppm en peso de ácido, la corriente **610** se puede alimentar directamente a una zona de polimerización sin secarse primero.

40 En una realización de la invención, se puede utilizar un sistema de vacío para extraer la corriente de vapor **720** desde la zona de secado **725**. Si un sistema de vacío se utiliza de esta manera, la presión de la corriente **720** a la salida del secador puede variar de aproximadamente 760 mmHg a aproximadamente 400 mmHg, de aproximadamente 760 mmHg a aproximadamente 600 mmHg, de aproximadamente 760 mmHg a aproximadamente 700 mmHg, de aproximadamente 760 mmHg a aproximadamente 720 mmHg, y de aproximadamente 760 mmHg a aproximadamente 740 mmHg, en el que la presión se mide en mmHg por encima de vacío absoluto. El contenido del conducto entre la zona de secado **725** y la zona de separación de sólidos y líquidos **625** utilizada para transferir la corriente de torta húmeda purificada **610** comprende una corriente de torta húmeda y gas, en el que el gas es la fase continua. La presión a la salida de la zona de separación de sólidos y líquidos **625** puede estar cerca a la de la presión en la corriente de vapor **720** que sale de la zona de secado **725**, en la que el término "cerca" se define como dentro de 2 psig, dentro de 0,8 psig, y con preferencia dentro de 0,4 psig.

55 En una realización de la invención, el ácido carboxílico purificado seco **710** tiene una b\* de menos de aproximadamente 9,0. En otra realización de la invención, el color b\* del ácido carboxílico purificado seco **710** es menor que aproximadamente 6,0. En otra realización de la invención, el color b\* del ácido carboxílico purificado seco **710** es menor que aproximadamente 5,0. En otra realización de la invención, el color b\* del ácido carboxílico purificado seco **710** es menor que aproximadamente 4,0. En otra realización de la invención, el color b\* del ácido carboxílico purificado seco **710** es menor que aproximadamente 3. El color b\* es uno de los atributos de tres colores medidos en un instrumento espectroscópico basado en reflectancia. Un instrumento Hunter Ultrascan XE en el modo de reflectancia en forma típica es el dispositivo de medición. Las lecturas positivas significan el grado de amarillo (o absorbancia de color azul), mientras que las lecturas negativas significan el grado de azul (o absorbancia de color amarillo).

60

Se debe apreciar que las zonas de proceso descritas con anterioridad se pueden utilizar en cualquier otro orden lógico para producir el ácido carboxílico purificado seco **710**. También se debe apreciar que cuando las zonas de proceso se reordenan las condiciones del proceso pueden cambiar. También se entiende que todos los valores de porcentaje son porcentajes en peso.

5 El **Paso (g)** es un paso que comprende en forma opcional la decoloración del FDCA en este proceso o un FDCA esterificado con una corriente de diol a través de hidrogenación. En una realización, la corriente de diol comprende etilenglicol. En otra realización, la corriente de diol comprende isómeros de ciclohexano diol, con preferencia el isómero de 1-4 ciclohexano diol. La decoloración del FDCA en este proceso o un FDCA esterificado se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica y no se limita a la hidrogenación. Sin embargo, por ejemplo, en una  
10 realización de la invención, el decolorante se puede lograr por medio de la reacción de un ácido carboxílico que se ha sometido a un tratamiento de esterificación, por ejemplo, con etilenglicol, con hidrógeno molecular en presencia de un catalizador de hidrogenación en una zona de reactor para producir una solución de ácido carboxílico decolorado o un producto de éster decolorado.

15 Para la zona del reactor, no hay limitaciones especiales en la forma o la construcción de los mismos, si están sujetos a un acuerdo que permita el suministro de hidrógeno para efectuar el contacto íntimo del ácido carboxílico o producto de éster con el catalizador en la zona del reactor. En forma típica, el catalizador de hidrogenación por lo general es el único metal del Grupo VIII o una combinación de metales del Grupo VIII. Con preferencia, el catalizador se selecciona de un grupo que consiste en paladio, rutenio, rodio y combinación de los mismos. La zona del reactor comprende un reactor de hidrogenación que opera a una temperatura y presión suficientes para  
20 hidrogenar una porción de los compuestos característicamente amarillos a los derivados incoloros.

Dado que numerosas modificaciones y cambios se les ocurrirán con facilidad a aquéllos con experiencia en la técnica, no se desea limitar esta invención al proceso y operaciones exactas ilustradas y descritas con anterioridad, y en consecuencia se puede recurrir a todas las modificaciones y equivalentes adecuadas, que caen dentro del alcance de la invención.

## 25 Ejemplos

Esta invención se puede ilustrar además por la siguientes ejemplos de realizaciones de la misma, si bien se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente para A efectos de ilustración y no pretenden limitar el alcance de la invención a menos que se indique lo contrario en forma específica.

### Conjunto de Ejemplos 1

30 En los Ejemplos 1a a 3d, ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las **Tablas 1, 2 y 3** se transfirieron a un autoclave de 300 ml de titanio equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba de Isco. Cobalto, manganeso y bromo iónico se proporcionan como tetrahidrato de acetato de cobalto (II), acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 50 psig de nitrógeno y la mezcla homogénea se calentó a la  
35 temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, un flujo de aire de 1500 sccm se introdujo en la parte inferior de la solución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Una solución de 5-HMF/5-AMF/5-EMF en ácido acético se alimentó a la mezcla a una velocidad de 0,833 ml/min a través de una bomba de alta presión Isco (esto es t = 0 para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación de sustrato, 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético se  
40 introdujo por el uso de una carcasa de soplado para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante una hora adicional a las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Después de que se completó el tiempo de reacción, el flujo de aire se detuvo y el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó. La mezcla heterogénea se filtró para aislar el FDCA en bruto. Se registró la masa del filtrado. El FDCA en bruto se lavó con 60 ml de ácido acético dos veces y después dos veces con 100 ml de agua  
45 DI. El producto en bruto de FDCA lavado se secó en un horno a 110 °C al vacío hasta el día siguiente y luego se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron por medio de Cromatografía de Gases por el uso del método de derivatización de BSTFA.

El gas de salida se analizó para CO y CO<sub>2</sub> por medio de ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O<sub>2</sub> por medio de un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, Modelo 1440).

## 50 Analítico

**Método de Cromatografía de Gases** Las muestras del proceso se analizaron por el uso de un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector dividido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm de ID), recubierta con 6% de (cianopropilfenil)-metilpolisiloxano a 1,0 µm de espesor de película (tal como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio  
55 como gas portador con una presión de cabeza de la columna inicial de 29,5 psi y un flujo de la columna inicial de 3,93 ml/minuto, mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/segundo se mantuvo constante durante todo el programa de temperatura del horno. La temperatura de la columna se programó de acuerdo con lo presentado a continuación: La temperatura inicial del horno se fijó en 80 °C y se llevó a cabo durante 6 minutos, el

horno se elevó hasta 150 °C a 4 °C/minuto y se mantuvo a 150 °C durante 0 minutos, el horno se elevó hasta 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, a continuación, el horno se elevó hasta 290 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 290 °C durante 17,5 minutos (el tiempo total de ejecución fue de 60 minutos). 1,0 µl de la solución de muestra preparada se inyectó con una proporción de división de 40:1. Se utilizó un software de sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite para la adquisición de datos y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se llevó a cabo por medio del pesaje de 0,1 g (precisión de 0,1 mg) de la muestra en un vial de GC y la adición de una solución de ISTD de 200,0 µl (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida) con 1% de TMSCI (trimetilclorosilano) al vial de GC. El contenido se calentó a 80 °C durante 30 minutos para garantizar una derivatización completa. Se inyectó 1,0 µl de esta solución de muestra preparada para el análisis de GC.

#### **Medición del color.**

- 1) Montar el molde de la Prensa Carver de acuerdo con lo indicado en las instrucciones --- colocar el molde en la base y colocar la parte inferior del cilindro de 40 mm del lado pulido boca arriba.
- 2) Colocar una taza de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39,7 x 6,4 mm) en el molde.
- 15 3) Llenar la taza con la muestra a analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.
- 4) Colocar el lado pulido del cilindro de 40 mm superior hacia abajo en la muestra.
- 5) Insertar el émbolo en el molde. No se debe exhibir "inclinación" alguna en el molde montado.
- 6) Colocar el molde en la Prensa Carver, asegurándose de que esté cerca del centro de la placa inferior. Cerrar la puerta de seguridad.
- 20 7) Elevar el molde hasta que la placa superior haga contacto con el émbolo. Aplicar > 20.000 lbs de presión. Luego permitir que el molde permanezca bajo presión durante aproximadamente 3 minutos (el tiempo exacto no es crítico).
- 8) Liberar la presión y bajar la placa inferior que sujeta el molde.
- 9) Desmontar el molde y retirar la taza. Colocar la taza en una bolsa de plástico etiquetada (Nasco Whirl-Pak de 4 oz).
- 25 10) Por el uso de un colorímetro Hunterlab Colorquest XE, crear el siguiente método (software Hunterlab EasyQuest QC, versión 3.6.2 o posterior)

Modo: Vista de Área Larga Incluida de Reflectancia Especular (RSIN-LAV, por su sigla en inglés):

Mediciones:

30 CIE L\* a\* b\*

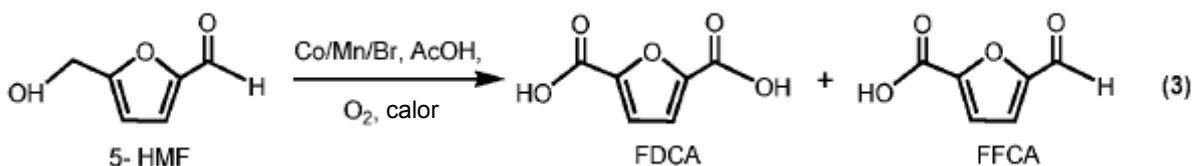
CIE X Y Z

- 11) Estandarizar el instrumento de acuerdo con lo requerido por el software por el uso del accesorio de trampa de luz y el accesorio de mosaico blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.
- 35 12) Ejecutar un estándar de mosaicos verdes con el mosaico blanco certificado y comparar los valores de CIE X, Y, y Z obtenidos frente a los valores certificados del mosaico. Los valores obtenidos deben ser de ± 0,15 unidades en cada escala de los valores indicados.
- 13) Analizar la muestra en la bolsa presionándola contra el puerto de reflectancia y obtener el espectro y los valores de L\*, a\*, b\*. Obtener lecturas duplicadas y promediar los valores para el informe.

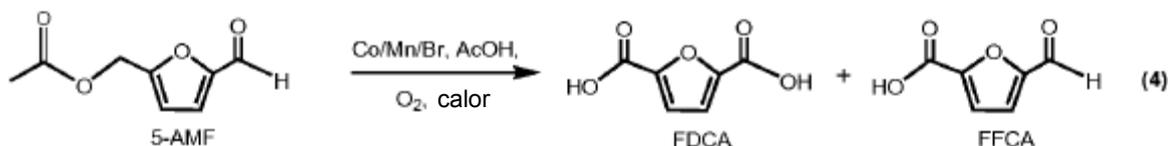
#### **Interpretación de los resultados:**

40 Durante la oxidación de 5-HMF a FDCA el sitio de alcohol (ArCH<sub>2</sub>OH) se convirtió en el ácido carboxílico (ArCOOH) principalmente a través de aldehído (ArCHO), la ecuación 3, los Ejemplos 1a, y 1b (en la **Tabla 1**) que utilizan sistemas catalíticos que consisten en una fuente de cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso produjeron un rendimiento de aproximadamente 90% de FDCA con > 98% de pureza de FDCA en bruto sólido y con un b\* de aproximadamente 6. El FDCA en bruto sólido también contiene ácido 5-formilfurano-2-carboxílico (FFCA, por su sigla en inglés), sólo los grupos de hidroximetilo se oxidan a grupos de ácido carboxílico, debido a la oxidación incompleta.

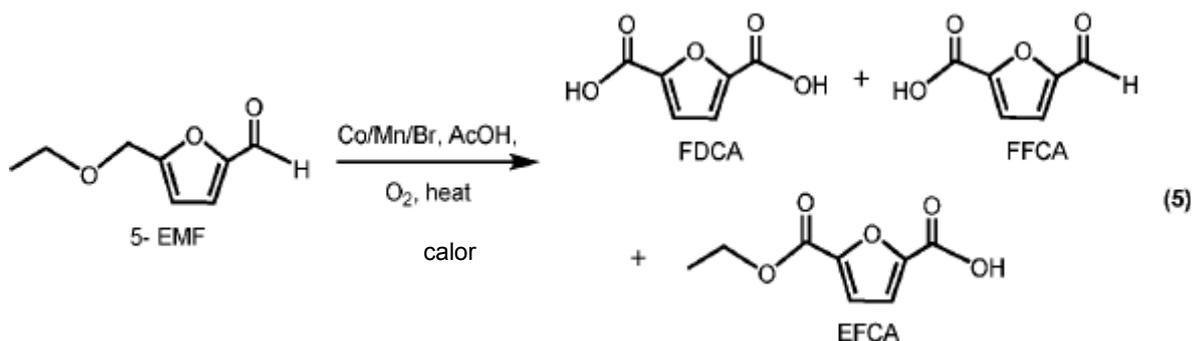
45



La oxidación de 5-HMF, que contiene un éster oxidable y restos de aldehído, produjo FDCA, FFCA, y ácido acético, en la ecuación 4, los Ejemplos 2a a 2b (en la **Tabla 2**) demuestran que un mínimo de 99% de pureza de FDCA sólido con b\* de aproximadamente 7 o menos se puede lograr por el uso de cobalto, manganeso y el sistema de catalizador de ácido bromhídrico acuoso.



La oxidación de 5-EMF, que contiene un éter oxidable y restos de aldehído, produjo FDCA, FFCA, ácido 5-(etoxicarbonil)furan-2-carboxílico (EFCA, por su sigla en inglés) y ácido acético, en la ecuación 5, los Ejemplos 3a a 3d (**Tabla 3**) muestran que un mínimo de 96% de pureza de FDCA sólido con b\* de aproximadamente 6 o menos se puede lograr por el uso del cobalto, el manganeso y el sistema de catalizador de ácido bromhídrico acuoso.



Es muy importante tener en cuenta que **en un proceso continuo** bajo las mismas condiciones de acuerdo con lo descrito en este informe de la invención (que se llevó a cabo como un proceso por lotes) se espera **aún una mayor pureza** de FDCA en bruto debido a la mezcla eficiente de concentraciones relativamente bajas de compuestos intermedios reactivos, y otras razones familiares para aquéllos con experiencia en la técnica.

**Tabla 1.** Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad por el uso de alimentación de 5-HMF. \*

Ejemplo	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Temp. (°C)	Rendim. de FDCA (%)	Rendim. de FFCA (%)	Composición Sólida		
							FDCA	FFCA	b*
1a	2000	93,3	3000	132	89,4	0,58	99,20	0,81	5,845
1b	2000	93,3	3000	132	88,6	0,8	98,67	0,77	6,175

\*P = 130 psig.

**Tabla 2.** Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad por el uso de alimentación de 5-AMF.\*

Ejemplo	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Temp. (°C)	Rendim. de FDCA (%)	Rendim. de FFCA (%)	Composición Sólida		
							FDCA	FFCA	b*
2a	2000	116,8	2500	130	88,2	0,25	99,71	0,25	4,4
2b	2000	93,5	3000	130	90,2	0,16	99,44	0,16	6,8

\*P = 130 psig.

5 **Tabla 3.** Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad por el uso de alimentación de EMF.\*

Ejemplo	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Temp. (°C)	Rendim. de FDCA (%)	Rendim. de FFCA (%)	Rendim. de EFCA (%)	Composición Sólida			
								FDCA	FFCA	EFCA	b*
3a	2500	116,8	2500	130	89,0	0,02	0,23	99,04	0,02	0,02	3,97
3b	2500	116,8	2500	130	87,4	0,42	1,31	98,08	0,42	0,04	2,74
3c	2000	93,5	3000	130	88,0	0,09	0,43	99,20	0,09	0,05	5,845
3d	2000	93,5	3000	105	86,0	2,92	1,40	96,22	2,90	0,15	0,98

\*P = 130 psig.

### Conjunto de Ejemplos 2

- 10 Se llevó a cabo la oxidación de aire de 5-HMF por el uso de un sistema de catalizadores iónicos de cobalto, manganeso y bromo en un disolvente de ácido acético. Después de la reacción, la mezcla heterogénea se filtró para aislar el FDCA en bruto. El FDCA en bruto se lavó con ácido acético dos veces y luego dos veces con agua DI. El FDCA en bruto lavado se secó en un horno a 110 °C bajo vacío hasta el día siguiente. El sólido y el filtrado se analizaron por medio de Cromatografía de Gases por el uso del método de derivatización de BSTFA. El b\* del sólido
- 15 se midió por el uso de un instrumento Hunter Ultrascan XE. De acuerdo con lo mostrado en la **Tabla 4**, se ha descubierto que las condiciones para generar rendimientos de FDCA hasta el 89,4%, b\* < 6, y la quema de carbono bajo (< 0,0006 mol/min CO + CO<sub>2</sub>)

Tabla 4. Resultados de reacciones de semi-lotes.

Ejemplo	Fuente de bromuro	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Rendim. de FDCA (%)	Rendim. de FFCA (%)	CO (moles totales)	CO <sub>2</sub> (moles totales)	CO <sub>x</sub> (mol/min)	pH, antes de la reacción	color (b*)
4a	NaBr sólido	2000	93,3	3000	81,6	0,81	0,013	0,078	0,000758	-0,12	13,91
4b	NaBr sólido	2000	93,3	3000	82,6	0,87	0,013	0,092	0,000875	-0,12	14,14
4c	HBr acuoso	2000	93,3	3000	89,4	0,58	0,003	0,061	0,000533	-1,03	5,845
4d	HBr acuoso	2000	93,3	3000	88,6	0,8	0,0037	0,061	0,000539	-1,03	6,175

P = 130 psig, CO<sub>x</sub> (mol/min) = CO (mol/min) + CO<sub>2</sub> (mol/min).

## Conjunto de Ejemplos 3

En los Ejemplos 5a a 5H, ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en la **Tabla 5** se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba de Isco. Se proporcionaron Cobalto, manganeso y bromo iónico como tetrahidrato de acetato de cobalto (II), acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 50 psig de nitrógeno y después la mezcla homogénea se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, un flujo de aire de 1500 sccm se introdujo en la parte inferior de la solución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Una solución de 5-HMF en ácido acético se alimentó a la mezcla a una velocidad de 0,833 ml/min a través de una bomba de alta presión Isco (esto es  $t = 0$  para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación de 5-HMF, 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético se introdujo por el uso de una carcasa de soplado para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante 1 hora más bajo las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Después de que se completó el tiempo de reacción, el flujo de aire se detuvo y el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó. La mezcla heterogénea se filtró para aislar el FDCA en bruto. Se registró la masa del filtrado. El FDCA en bruto se lavó con 60 ml de ácido acético dos veces y después dos veces con 100 ml de agua DI. El FDCA en bruto lavado se secó en horno a 110 °C al vacío hasta el día siguiente y luego se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron por medio de Cromatografía de Gases por el uso del método de derivatización de BSTFA.

Se analizó el gas de salida para CO y CO<sub>2</sub> por medio de ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O<sub>2</sub> por medio de un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, Modelo 1440).

**Analítico**

**Método de Cromatografía de Gas** Las muestras del proceso se analizaron por el uso de un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector dividido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm de ID), recubierta con 6% de (cianopropilfenil)-metilpolisiloxano a 1,0 µm de espesor de película (tal como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión de cabeza de la columna inicial de 29,5 psi y un flujo de la columna inicial de 3,93 ml/minuto, mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/segundo se mantuvo constante durante todo el programa de temperatura del horno. La temperatura de la columna se programó de acuerdo con lo presentado a continuación: La temperatura inicial del horno se fijó en 80 °C y se llevó a cabo durante 6 minutos, el horno se elevó hasta 150 °C a 4 °C/minuto y se mantuvo a 150 durante 0 minutos, el horno se elevó hasta 240 °C en 10 °C/minuto y se mantuvo a 240 para 5 minutos, a continuación, el horno se elevó hasta 290 °C en 10 °C/minuto y se mantuvo a 290 durante 17,5 minutos (el tiempo total de ejecución fue de 60 minutos). 1,0 µl de la solución de muestra preparada se inyectó con una proporción de división de 40:1. Se utilizó un software de sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite para la adquisición de datos y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se llevó a cabo por medio del pesaje de 0,1 g (precisión de 0,1 mg) de la muestra en un vial de GC y la adición de una solución de ISTD de 200,0 µl (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida) con 1% de TMSCl (trimetilclorosilano) al vial de GC. El contenido se calentó a 80 °C durante 30 minutos para garantizar una derivatización completa. 1,0 µl de esta solución de muestra preparada se inyectó para el análisis de GC.

**Medición del pH.** El electrodo para la determinación del pH no acuoso y milivoltios era un electrodo de serie N6480 Schott. La solución de llenado LiCl/ETOH se reemplazó con (Et)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>/etilenglicol. La respuesta del electrodo se controló por medio del software Multi-T 2.2 a través de una caja de interfaz de Sensolab serie cdv-70 Sistemas Jensen. Los tampones (pH 4 y 7) se adquirieron de VWR, y la solución de llenado de (Et)<sub>4</sub>N<sup>+</sup> Br<sup>-</sup>/etilenglicol fue de Metrohm.

Para llevar a cabo las mediciones del pH, un electrodo no acuoso se calibró inicialmente por el uso de tampones acuosos de 4 y 7, lo que permitía que el electrodo se equilibrara con cada uso de dos a tres minutos antes de calibrar en el plano respectivo. Una vez que el electrodo se calibró en 97,5% de una pendiente de 59,2 milivoltios, las muestras se separaron en porciones (15 ml) en viales más pequeños con barras de agitación de mini-teflón. Las muestras se colocaron en una placa de agitación, y el electrodo se bajó a la muestra. La profundidad del electrodo se estableció en donde la muestra cubría aproximadamente la mitad de la corredera de unión. Una vez que la muestra y el electrodo estaban listos, la muestra se midió para el pH no acuoso durante un período de tres minutos. El tiempo fue suficiente para la equilibración entre el electrodo y la muestra. Entre cada medición de la muestra, el electrodo se enjuagó con agua Millipore de grado y se limpió con un Kimwipe. Los resultados se registraron en unidades de pH no acuosas. Los resultados de milivoltios también se registraron.

**Medición del color.**

1) Montar el molde de la Prensa Carver de acuerdo con lo indicado en las instrucciones --- colocar el molde en la base y colocar la parte inferior del cilindro de 40 mm del lado pulido boca arriba.

2) Colocar una taza de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39,7 x 6,4 mm) en el molde.

- 3) Llenar la taza con la muestra a analizar. La cantidad exacta de la muestra añadida no es importante.
- 4) Colocar el lado pulido del cilindro de 40 mm superior hacia abajo en la muestra.
- 5) Insertar el émbolo en el molde. No se debe exhibir "inclinación" alguna en el molde montado.
- 6) Colocar el molde en la Prensa Carver, asegurándose de que esté cerca del centro de la placa inferior. Cerrar la puerta de seguridad.
- 7) Elevar el molde hasta que la placa superior haga contacto con el émbolo. Aplicar > 20.000 lbs de presión. Luego permitir que el molde permanezca bajo presión durante aproximadamente 3 minutos (el tiempo exacto no es crítico).
- 8) Liberar la presión y bajar la placa inferior que sujeta el molde.
- 9) Desmontar el molde y retirar la taza. Colocar la taza en una bolsa de plástico etiquetada (Nasco Whirl-Pak de 4 oz).
- 10) Por el uso de un colorímetro Hunterlab Colorquest XE, crear el siguiente método (software Hunterlab EasyQuest QC, versión 3.6.2 o posterior)

Modo: Vista de Área Larga Incluida de Reflectancia Especular (RSIN-LAV, por su sigla en inglés):

15 Mediciones:

CIE L\* a\* b\*

CIE X Y Z

- 11) Estandarizar el instrumento de acuerdo con lo requerido por el software por el uso del accesorio de trampa de luz y el accesorio de mosaico blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.
- 12) Ejecutar un estándar de mosaicos verdes con el mosaico blanco certificado y comparar los valores de CIE X, Y, y Z obtenidos frente a los valores certificados del mosaico. Los valores obtenidos deben ser de ± 0,15 unidades en cada escala de los valores indicados.
- 13) Analizar la muestra en la bolsa presionándola contra el puerto de reflectancia y obtener el espectro y los valores de L\*, a\*, b\*. Obtener lecturas duplicadas y promediar los valores para el informe.

#### 25 Interpretación de los resultados:

Los Ejemplos 5c, 5d, 5e y 5f (**Tabla 5**) que utilizan sistemas de catalizadores que consisten en cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso o ácido bromhídrico acuoso y bromuro de sodio como una fuente de bromuro produjeron un rendimiento de aproximadamente 90% de FDCA, impurezas mínimas de colores (medidas por b\*) y un nivel mínimo de CO y CO<sub>2</sub> (CO<sub>x</sub>, mol/min) en el gas de salida. Una de las razones para las diferencias en la actividad entre bromhidrato y bromuro de sodio, en **una sola reacción por lotes**, se debe a la oxidación más rápida de HBr por Mn(III), la ecuación 6, que el bromuro de sodio (que es aproximadamente 22 veces más rápido: Jiao, X. J.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1549). La actividad de medios de reacción de ácido bromhídrico o bromuro de sodio se puede aumentar por medio de la adición de un ácido fuerte Brønsted (tal como ácido triflico, HCl, etc.).



35 Los ejemplos comparativos 5g y 5h muestran el efecto inhibitor de un exceso de manganeso. Por lo tanto, es deseable limitar la cantidad de manganeso, durante el proceso de oxidación, para lograr un alto rendimiento de FDCA.

40 Es muy importante tener en cuenta que **en un proceso continuo** bajo las mismas condiciones de acuerdo con lo descrito en este informe de la invención (llevado a cabo como un proceso por lotes) **con un rendimiento más alto que 90%** de FDCA se esperaba debido a un suministro eficiente del oxígeno y la mezcla.

Tabla 5: Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad. \*

Ej.	Fuente de bromuro	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Rendim. de FDCA (%)	Rendim. de FFCA (%)	CO (moles totales)	CO <sub>2</sub> (moles totales)	CO <sub>x</sub> (mol/min)	pH, antes de la reacción	color (b*)
5a	NaBr sólido	2000	93,3	3000	81,6	0,81	0,013	0,078	0,000758	-0,12	13,91
5b	NaBr sólido	2000	93,3	3000	82,6	0,87	0,013	0,092	0,000875	-0,12	14,14
5c	HBr acuoso	2000	93,3	3000	89,4	0,58	0,003	0,061	0,000533	-1,03	5,845
5d	HBr acuoso	2000	93,3	3000	88,6	0,8	0,0037	0,061	0,000539	-1,03	6,175
5e	HBr acuoso + NaB sólido	2000	93,3	3000	91,7	0,96	0,008	0,07	0,000650	-0,63	8,185
5f	HBr acuoso + NaB sólido	2000	93,3	3000	90,2	0,87	0,008	0,072	0,000667	-0,63	7,95
5g	HBr acuoso	2000	2000	3000	79,4	1,08	0,009	0,072	0,000675	-0,84	6,21
5h	HBr acuoso	2000	2000	3000	80,5	1,32	0,009	0,071	0,000667	-0,84	6,31

\* T = 132 °C, P = 130 psig. CO<sub>x</sub> (mol/min) = CO (mol/min) + CO<sub>2</sub> (mol/min) FFCA = Ácido 5-formilfurano-2-carboxílico.

## Conjunto de Ejemplos 4

En los Ejemplos 1 a 34, 72, 73, 85, 86, 91, 92 y 93 ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las **Tablas 6 y 7** se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Se proporcionaron cobalto, manganeso y bromo iónico como tetrahidrato de acetato de cobalto (II), acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio/ácido bromhídrico acuoso respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 50 psig de nitrógeno y entonces la mezcla homogénea se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, un flujo de aire de 1500 sccm se introdujo en la parte inferior de la solución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Una solución de 5-HMF en ácido acético se alimentó a la mezcla a una velocidad de 0.833 ml/min a través de una bomba de alta presión Isco (esto es  $t = 0$  para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación de 5-HMF, 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético se introdujo por el uso de una carcasa de soplado para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante 1 hora más bajo las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Después de que se completó el tiempo de reacción, el flujo de aire se detuvo y el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó. La mezcla heterogénea se filtró para aislar el FDCA en bruto. Se registró la masa del filtrado. El FDCA en bruto se lavó con 60 ml de ácido acético dos veces y después dos veces con 100 ml de agua DI. El FDCA en bruto lavado se secó en un horno a 110 °C al vacío hasta el día siguiente y luego se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron por medio de Cromatografía de Gases por el uso del método de derivatización de BSTFA. Un cromatograma de GC típico para la muestra de FDCA aislado en bruto se muestra en la **Figura 2**. La pureza de este sólido se confirmó por medio de espectroscopía de RMN, las **Figuras 3 y 4**.

El gas de salida se analizó para CO y CO<sub>2</sub> por medio de ND-1 R (ABB, Advanced Optima) y O<sub>2</sub> por medio de un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, Modelo 1440).

**Analítico**

**Método de Cromatografía de Gases** La muestra de proceso se analizó por el uso de un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector dividido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm de ID), recubierta con 6% de (cianopropilfenil)-metilpolisiloxano a 1,0 µm de espesor de película (tal como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión de cabeza de la columna inicial de 29,5 psi y un flujo de la columna inicial de 3,93 ml/minuto mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/segundo se mantuvo constante durante todo el programa de temperatura del horno. La temperatura de la columna se programó de acuerdo con lo presentado a continuación: La temperatura inicial del horno se fijó en 80 °C y se llevó a cabo durante 6 minutos, el horno se elevó hasta 150 °C a 4 °C/minuto y se mantuvo a 150 durante 0 minutos, el horno se elevó hasta 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240 durante 5 minutos, a continuación el horno se elevó hasta 290 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 290 durante 17,5 minutos (el tiempo total de ejecución fue de 60 minutos). 1,0 µl de la solución de muestra preparada se inyectó con una proporción de división de 40:1. Se utilizó un software de sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite para la adquisición de datos y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se llevó a cabo por medio del pesaje de 0,1 g (precisión de 0,1 mg) de la muestra en un vial de GC y la adición de una solución de ISTD de 200.0 µl (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida) con 1% de TMSCl (trimetilclorosilano) al vial de GC. El contenido se calentó a 80 °C durante 30 minutos para garantizar una derivatización completa. 1,0 µl de esta solución de muestra preparada se inyectó para el análisis de GC.

**Interpretación de los resultados:**

Los Experimentos 1 a 34, en la **Tabla 6**, se llevaron a cabo por medio de la variación de la temperatura, la presión y los niveles de concentraciones de cobalto y de bromo para determinar las condiciones óptimo y las composiciones de catalizador que produjeron un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de quema de carbono. En esta invención, la proporción en peso del cobalto al manganeso se mantuvo deliberadamente muy alta (es decir, 21) en todas las reacciones para evitar el efecto inhibitor del exceso de manganeso en especial por debajo de 160 °C.

De acuerdo con lo que se puede observar en la **Figura 5**, debajo de las condiciones de reacción investigadas en esta invención, el factor que tiene el mayor impacto en el rendimiento de FDCA es la temperatura. También es importante tener en cuenta que el rendimiento aumenta con el aumento de las concentraciones de cobalto y bromo.

Los datos presentados en la **Tabla 6** se utilizaron para desarrollar un modelo de polinomio teórico para predecir el rendimiento de FDCA bajo diferentes condiciones, en la ecuación 7. Los ejemplos de rendimientos de FDCA predichos por el uso de este modelo se presentan en la **Tabla 7**. Los experimentos Núms. 72, 73, 85 y 86, en la **Tabla 7**, se llevaron a cabo en las condiciones previstas. De acuerdo con lo que se puede observar a partir de los resultados, concuerdan bien con los valores previstos dentro del error experimental.

$$\% \text{ de rendimiento de FDCA} = -91,469 + 2,83^*T - 0,01^*P - 0,02^*[Co] + 0,003^*[Br] - 0,01^*T^2 + 3,9^*10^{-6} [Co]^2 \text{ ----- (7)}$$

Los Ejemplos 91 a 93, en la **Tabla 8**, se llevaron a cabo en virtud de las condiciones de las solicitudes de Patente de los Estados Unidos (US2003/0055271 A1) por el uso de nuestra configuración. De acuerdo con lo que se puede

observar en las **Tablas 6, 7 y 8**, las condiciones de la solicitud de patente dieron rendimientos mucho más inferiores de FDCA que la presente invención.

Tabla 6 Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad. \*

Ejecución	A: Temp. deg, C	B: Presión psi	C: Conc. de Cobalto ppm	D: Conc. de Br ppm	% de conversión	% de rendimiento de FDCA	% de rendimiento de FDCA	CO (moles totales)	CO <sub>2</sub> (moles totales)	CO <sub>x</sub> (mol/min)
1	130	200	4000	1500	99,26	75,7	1,1	0,011	0,088	0,00083
2	155	450	3000	2250	99,1	67,3	0,08	0,032	0,163	0,00163
3	180	500	4000	3000	100	38,7	0,037	0,049	0,161	0,00175
4	180	700	2000	3000	98,57	57,3	0,0049	0,044	0,17	0,00178
5	180	200	2000	1500	94,47	48,3	0,96	0,044	0,125	0,00141
6	155	450	3000	2250	99,07	67,2	0,07	0,031	0,158	0,00158
7	130	700	4000	300	100	78	0,34	0,017	0,183	0,00167
8	130	200	2000	300	97,11	82,1	1,1	0,012	0,095	0,00089
9	180	700	4000	1500	99,5	53	0,02	0,053	0,148	0,00168
10	155	450	3000	2250	99,38	70,9	0,148	0,032	0,16	0,00160
11	130	700	2000	1500	99,84	68	0,79	0,024	0,168	0,00160
12	180	200	4000	1500	99,26	53,3	0,003	0,061	0,185	0,00205
13	155	450	3000	2250	100	70	0,2	0,03	0,158	0,00157
14	130	200	2000	1500	96,2	74,6	1,49	0,015	0,093	0,00090
15	130	200	4000	3000	99,57	85,3	0,7	0,09	0,083	0,00077
16	130	700	4000	1500	99,9	73,9	0,87	0,018	0,129	0,00123
17	155	450	3000	2250	100	71,2	0,1	0,03	0,159	0,00158
18	130	700	2000	3000	99,89	70,3	0,54	0,02	0,13	0,00125

19	180	200	2000	3000	99,5	58,4	0,464	0,058	0,0193	0,00064
20	180	700	2000	1500	100	54,3	0,55	0,053	0,175	0,00190
21	155	450	3000	2250	100	58,5	0,089	0,029	0,155	0,00153
22	180	700	4000	3000	100	60	0,025	0,048	0,158	0,00172
23	200	450	3000	2250	100	23	0	0,158	0,284	0,00368
24	200	450	3000	2250	100	23,8	0	0,156	0,266	0,00352
25	155	450	3000	2250	99,69	66,2	0,143	0,028	0,154	0,00152
26	155	50	3000	2250	99,05	79	0,075	0,019	0,109	0,00107
27	155	450	3000	1500	98,14	67,4	0,18	0,032	0,15	0,00152
28	155	950	3000	2250	99,94	62,8	0,118	0,034	0,164	0,00165
29	155	450	3000	2250	99,81	68,9	0,093	0,027	0,152	0,00149
30	105	450	3000	2250	97,12	66,9	3,56	0,013	0,099	0,00093
31	155	450	4000	2250	99,92	66,4	0,06	0,032	0,158	0,00158
32	155	450	3000	3750	100	68,8	0,178	0,026	0,151	0,00148
33	155	450	3000	2250	99,76	72	0,1	0,027	0,154	0,00151
34	155	450	2000	2250	99,89	70,3	0,54	0,02	0,13	0,00125

\* La proporción en peso del cobalto al manganeso = 21 para todos los experimentos.

ES 2 595 633 T3

**Tabla 7.** Rendimientos predichos de FDCA. 72, 73, 74, 85 y 86 son los resultados experimentales.\*

Número	Temperatura	Presión	Conc. de Cobalto	Conc. de Bromo	Rendim. de FDCA	Rendim. de FFCA
35	139	50	3999	3000	85,1504	0,447749
36	139	50	4000	2981	85,0945	0,442835
37	138	70	4000	3000	85,0502	0,469564
38	138	74	4000	3000	85,0244	0,473723
39	138	63	3988	3000	84,9913	0,463436
40	139	50	3999	2948	84,976	0,435265
41	139	50	4000	2938	84,9472	0,432597
42	139	50	3981	2973	84,9129	0,443582
43	138	51	3951	2999	84,7494	0,455411
44	138	50	3935	2999	84,629	0,455856
45	138	50	3917	3000	84,4874	0,458526
46	138	53	3917	3000	84,4716	0,461423
47	138	50	4000	2777	84,3976	0,406641
48	138	50	3905	2998	84,3893	0,45981
49	137	50	3881	3000	84,2031	0,463274
50	139	50	3886	3000	84,1187	0,428238
51	137	50	4000	2596	83,7624	0,395897
52	137	50	3992	2606	83,724	0,39788
53	136	50	3804	3000	83,6075	0,473555
54	136	51	3780	3000	83,4262	0,477259
55	137	227	3994	3000	83,3911	0,433817
56	137	50	4000	2386	82,9936	0,394841
57	135	50	3694	2946	82,6042	0,479136
58	135	50	4000	2166	82,2022	0,446345
59	136	50	4000	2152	82,1354	0,433632
60	131	61	2000	3000	81,8774	1,49331
61	131	59	2002	2993	81,8506	0,4836
62	131	59	2000	2986	81,8418	1,48296
63	131	55	2026	3000	81,7822	1,4441
64	130	83	2000	3000	81,5573	1,48713
65	132	50	2074	3000	81,5533	1,34737
66	130	91	2000	3000	81,4703	1,47787
67	130	89	2000	3000	81,4632	1,4882

ES 2 595 633 T3

68	132	50	2103	3000	81,3982	1,28915
69	131	50	2005	2833	81,2848	1,37298
70	139	51	4000	1973	81,2207	0,327309
71	132	130	2000	3000	81,1875	1,33938
72. Result. experim.*	132	130	2000	3000	81,5	0,79
73. Result. experim.*	132	130	2000	3000	81,6	0,81
74. Result. experim.*	132	130	2000	3000	81,6	0,81
75	132	50	2144	3000	81,1813	1,21129
76	131	50	2146	2993	81,1115	1,22154
77	132	50	2160	3000	81,1035	1,18214
78	132	50	2001	2739	81,0004	1,30911
79	132	50	2000	2681	80,7904	1,28011
80	133	50	2228	2993	80,7581	1,06473
81	133	52	2000	2563	80,3266	1,22742
82	133	50	2000	2484	80,0491	1,2075
83	130	51	3136	3000	79,8341	0,591352
84	133	50	4000	1542	79,8127	0,750216
85	135	50	3066	3000	79,7967	0,503153
85. Result. experim.*	135	50	3066	3000	85,3	0,86
86. Result. experim.*	135	50	3066	3000	83,2	0,96
87	134	50	4000	1527	79,7531	0,668935
88	135	206	2262	3000	78,9815	0,782438
89	132	50	2000	2052	78,3528	1,25619
90	137	627	2000	3000	75,8366	0,489432

\* La proporción en peso del cobalto al manganeso = 21 para todos los experimentos.

**Tabla 8.** Reacciones llevadas a cabo por el uso de las condiciones de la solicitud de Patente (US20030055271A1).<sup>a</sup>

Ejecución	A: Temp.	B: Presión	C: Conc. de Cobalto	D: Conc. de Br	% de conversión	% de rendimiento de FDCA	% de rendimiento de FDCA	CO (moles totales)	CO <sub>2</sub> (moles totales)	CO <sub>x</sub> (mol/min)
Patente (US2003/0055271A1)	125	950	406	1102		44,7	2,4			
91 <sup>b</sup>	125	950	406	1102	98,42	40,1	2,3	0,03	0,128	0,00132
Patente (US2003/0055271A1)	100	950	406	1102		44,8	3,3			
92 <sup>b</sup>	100	950	406	1102	60,51	0,5	4,4	0,005	0,028	0,00028
93 <sup>b</sup>	100	950	406	1102	64,33	0,9	2,7	0,005	0,031	0,00030

<sup>a</sup> Proporción del Cobalto al Manganeso = 1. <sup>b</sup> Picos desconocidos en la GC.

### Conjunto de Ejemplos 5

En los Ejemplos 9A a 11 b, ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las **Tablas 9, 10 y 11** se transfirieron a un autoclave de 300 ml de titanio equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba de Isco. Se proporcionaron cobalto, manganeso y bromo iónico como tetrahidrato de acetato de cobalto (II), acetato de manganeso (II) y ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 50 psig de nitrógeno y la mezcla homogénea se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, un flujo de aire de 1500 sccm se introdujo en la parte inferior de la solución y el reacción la presión era equilibrado a la presión deseada. Una solución de 5-MF/5-AMF/5-EMF en ácido acético se alimentó a la mezcla a una velocidad de 0,833 ml/min a través de una bomba de alta presión Isco (esto es  $t = 0$  para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación de sustrato, 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético se introdujo por el uso de una carcasa de soplado para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante una hora adicional a las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Después de que se completó el tiempo de reacción, el flujo de aire se detuvo y el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó. La mezcla heterogénea se filtró para aislar el FDCA en bruto. Se registró la masa del filtrado. El FDCA en bruto se lavó con 60 ml de ácido acético dos veces y después dos veces con 100 ml de agua DI. El FDCA en bruto lavado se secó en un horno a 110 °C al vacío hasta el día siguiente y luego se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron por medio de Cromatografía de Gases por el uso del método de derivatización de BSTFA.

El gas de salida se analizó para CO y CO<sub>2</sub> por medio de ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O<sub>2</sub> por medio de un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, Modelo 1440).

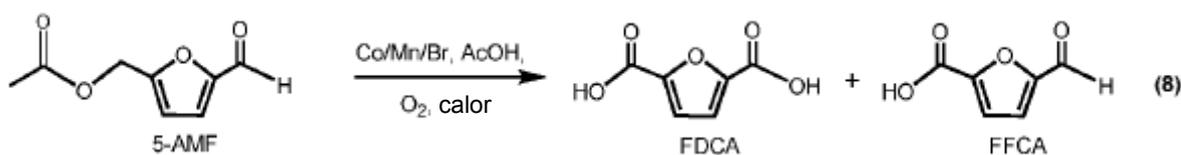
### Analítico

**Método de Cromatografía de Gases** Las muestras de proceso se analizaron por el uso de un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector dividido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm de ID), recubierta con 6% de (cianopropilfenil)-metilpolisiloxano a 1,0 µm de espesor de película (tal como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión de cabeza de la columna inicial de 29,5 psi y un flujo de la columna inicial de 3,93 ml/minuto, mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/segundo se mantuvo constante durante todo el programa de temperatura del horno. La temperatura de la columna se programó de acuerdo con lo presentado a continuación: La temperatura inicial del horno se fijó en 80 °C y se llevó a cabo durante 6 minutos, el horno se elevó hasta 150 °C a 4 °C/minuto y se mantuvo a 150 °C durante 0 minutos, el horno se elevó hasta 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, a continuación, el horno se elevó hasta 290 °C en 10 °C/minuto y se mantuvo a 290 °C durante 17,5 minutos (el tiempo total de ejecución fue de 60 minutos). 1,0 µl de la solución de muestra preparada se inyectó con una proporción de división de 40:1. Se utilizó un software de sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite para la adquisición de datos y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se llevó a cabo por medio del pesaje de 0,1 g (precisión de 0,1 mg) de la muestra en un vial de GC y la adición de una solución de ISTD de 200.0 µl (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (*N, O*-bis(trimetilsilil) trifluoroacetamida) con 1% de TMSCI (trimetilclorosilano) al vial de GC. El contenido se calentó a 80 °C durante 30 minutos para garantizar una derivatización completa. 1,0 µl de esta solución de muestra preparada se inyectó para el análisis de GC.

### Interpretación de los resultados:

#### Estudios de alimentación de 5-AMF:

La oxidación de 5-AMF, que contiene un éster oxidable y restos de aldehído, produjo FDCA, FFCA, y ácido acético, en la ecuación 8. Los Experimentos 9a a 9k, en la **Tabla 9**, se llevaron a cabo por medio de la variación de la temperatura, y los niveles de concentraciones de cobalto y bromo para determinar las condiciones óptimas y composiciones de catalizador que produce un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de quema de carbono. En esta invención, la proporción en peso del cobalto al manganeso se mantuvo deliberadamente muy alta (es decir, 21) en todas las reacciones para evitar el efecto inhibitor del exceso de manganeso en especial por debajo de 160 °C. Una discusión adicional sobre el mecanismo de la iniciación y la inhibición por medio de Mn(II) en la oxidación se puede encontrar en Zakharov, I. V. *Kinetics and Catalysis* **1998**, 39, 485; y Jiao, X. J.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1549.



**Tabla 9.** Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad por el uso de alimentación de 5-AMF.\*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2
Ejecución	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Concentración de Cobalto (ppmw)	Concentración de Bromo (ppmw)	% de rendimiento de FDCA	% de rendimiento de FFCA
9a	180	130	2500	2500	44,6	0,25
9b	130	130	2500	2500	88,2	0,25
9c	155	130	2000	3000	67,6	0,026
9d	130	130	2000	3000	90,2	0,16
9e	155	130	2500	2500	64,52	0,35
9f	180	130	2000	3000	49,5	0,15
9g	105	130	2000	3000	64,8	1,8
9h	180	130	2000	3000	42,3	0,007
9i	180	130	2500	2500	40,9	0,06
9j	130	130	2000	3000	86,9	0,79
9k	130	130	2500	2500	88,5	0,71

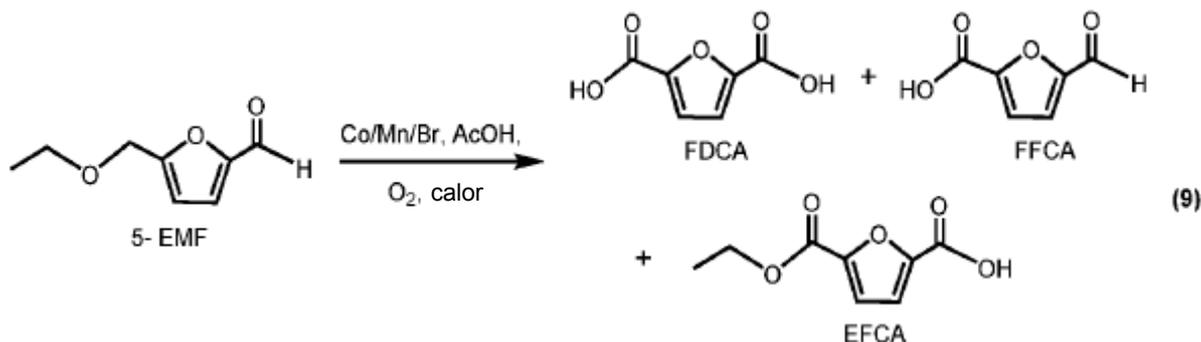
\* La proporción en peso del cobalto al manganeso = 21 para todos los experimentos

- 5 De acuerdo con lo que se puede observar en la **Figura 6**, en las condiciones de reacción investigadas, en esta invención, el factor que tiene el mayor impacto en el rendimiento de FDCA es la temperatura. También es importante tener en cuenta que el rendimiento puede aumentar con el aumento de las concentraciones de cobalto y bromo.

Es importante tener en cuenta que el mismo rendimiento y selectividad se pueden obtener con materias primas mezcladas de 5-HMF y 5-AMF con proporciones variables de los dos componentes.

#### 10 **Estudio de Alimentación de 5-EMF:**

La oxidación de 5-EMF, que contiene un éter oxidable y restos de aldehído, produjo FDCA, FFCA, ácido 5-(etoxicarbonil)furan-2-carboxílico (EFCA, por su sigla en inglés) y ácido acético, en la ecuación 9.



- 15 Los experimentos 10a a 10k, en la **Tabla 10**, se llevaron a cabo por medio de la variación de la temperatura, y los niveles de concentraciones de cobalto y bromo para determinar las condiciones óptimas y las composiciones de catalizador que produce un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de quema de carbono. Similar a la oxidación de 5-AMF descrita con anterioridad, la proporción en peso del cobalto al manganeso se mantuvo deliberadamente muy alta (es decir, 21) en todas las reacciones para evitar el efecto inhibitor del exceso de manganeso en especial por debajo de 160 °C.

20

**Tabla 10.** Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad por el uso de alimentación de 5-EMF.\*

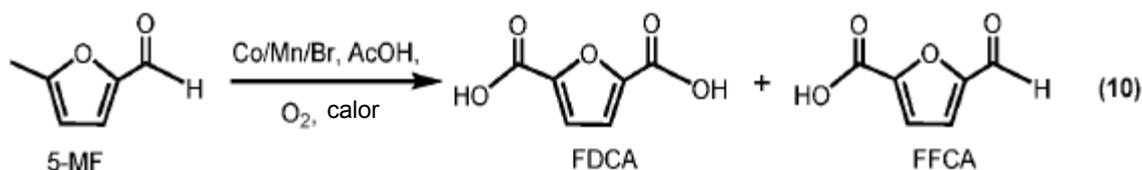
	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3
Ejecución	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Conc. de Cobalto (ppmw)	Conc. de Bromo (ppmw)	% de rendim. de FDCA	% de rendim. de FFCA	% de rendim. de EFCA
10a	180	130	2500	2500	52,3	0,031	0,117
10b	130	130	2500	2500	88,8	0,02	0,225
10c	155	130	2000	3000	57,5	0,058	0,28
10d	130	130	2000	3000	87,97	0,09	0,43
10e	155	130	2500	2500	64,52	0,35	0,47
10f	180	130	2000	3000	49,5	0,15	0,23
10g	105	130	2000	3000	86	2,92	1,4
10h	180	130	2000	3000	50,9	0,096	0,24
10i	180	130	2500	2500	48,9	0,4	0,61
10j	130	130	2000	3000	87,5	0,4	1,22
10k	130	130	2500	2500	87,4	0,42	1,3

\* La proporción en peso del cobalto al manganeso = 21 para todos los experimentos

- 5 De acuerdo con lo que se puede observar a partir de la **Figura 7**, bajo las condiciones de reacción investigadas en esta invención, el factor que tiene el mayor impacto en el rendimiento de FDCA es la temperatura. Es importante tener en cuenta que el mismo rendimiento y selectividad se puede obtener con materias primas mezcladas de 5-HMF y 5-EMF con proporciones variables de los dos componentes.

**Estudio de Alimentación de 5-EMF:**

- 10 La oxidación de 5-MF, que contiene un metilo oxidable y restos de aldehído, produjo FDCA, y FFCA en la ecuación 10. Los Experimentos 11a y 11b, en la **Tabla 11**, demuestran que se puede obtener un rendimiento moderado de FDCA con alta pureza por el uso de 5-MF como una materia prima de alimentación.



- 15 **Tabla 11.** Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo de acuerdo con lo descrito con anterioridad por el uso de alimentación de 5-MF.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3
Ejecución	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Conc. de Cobalto (ppmw)	Conc. de Bromo (ppmw)	% de conversión	% de rendim. de FDCA	% de rendim. de FFCA
		psi	ppm	ppm			
11a	130	130	2000	3000	100	61,3	0,082
11b	130	400	2500	2500	100	61,8	0,083

\* La proporción en peso del cobalto al manganeso = 21.

Es muy importante tener en cuenta que **en un proceso continuo** bajo las mismas condiciones de acuerdo con lo descrito en este informe de la invención (que se llevó a cabo como un proceso por lotes) con materias primas diferentes, se esperan **incluso mayores rendimientos** de FDCA en bruto debido a la mezcla eficiente, las concentraciones relativamente bajas de compuestos intermedios reactivos, y otras razones familiares para aquéllos con experiencia en la técnica.

5

## REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de una composición de ácido carboxílico, dicho proceso comprende:
 

la oxidación en una zona de oxidación primaria (125) de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable (30) que comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH<sub>2</sub>-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH<sub>2</sub>-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alquil furfurales (5-R''-furfural, donde R'' = alquilo, cicloalquilo y arilo), las materias primas mezcladas de 5-HMF y ésteres de 5-HMF, las materias primas mezcladas de 5-HMF y éteres de 5-HMF, y materias primas mezcladas de 5-HMF y 5-alquil furfurales en presencia de una corriente de disolvente (20) que comprende un disolvente ácido orgánico saturado que tiene 2 a 6 átomos de carbono, una corriente de gas de oxidación (10), y un sistema de catalizador a una temperatura de 100 °C a 220 °C para producir dicha composición de ácido carboxílico; en el que dicha zona de oxidación primaria (125) comprende por lo menos un reactor de oxidación y en el que dicho sistema de catalizador comprende cobalto en un intervalo de 500 ppm en peso a 6000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125), manganeso en una cantidad que varía de 2 ppm en peso a 600 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125) y bromo en una cantidad que varía de 300 ppm en peso a 4500 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125), en el que dicha composición de ácido carboxílico (110) comprende FDCA.
2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho reactor de oxidación comprende una columna de burbujas.
3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 2, en el que dicho catalizador comprende cobalto en un intervalo de 700 ppm a 4500 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125), manganeso en una cantidad que varía de 20 ppm en peso a 400 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125) y bromo en una cantidad que varía de 700 ppm en peso a 4000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125).
4. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho catalizador comprende cobalto en un intervalo de 1000 ppm a 4000 ppm con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125), manganeso en una cantidad que varía de 20 ppm en peso a 200 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125) y bromo en una cantidad que varía de 1000 ppm a 4000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación primaria (125).
5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha oxidación se lleva a cabo a una temperatura de 105 °C a 180 °C o en el que dicha oxidación se lleva a cabo a una temperatura de 110 °C a 160 °C.
6. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha materia prima comprende por lo menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH<sub>2</sub>-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), y éteres de 5-HMF (5-R'OCH<sub>2</sub>-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo).
7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho cobalto al manganeso se encuentra en una proporción de 100 a 1 en peso y el cobalto al bromo se encuentra en una proporción de 0,7 a 8 en peso.
8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7, en el que dicho cobalto al manganeso se encuentra en una proporción de 40 a 1 en peso o
 

en el que dicho cobalto al manganeso se encuentra en una proporción de 30 a 1 en peso o

en el que dicho cobalto al manganeso se encuentra en una proporción de 20 a 1 en peso o

en el que dicho cobalto al manganeso se encuentra en una proporción de 10 a 1 en peso o

en el que dicho cobalto al bromo se encuentra en una proporción de 0,75 a 3,5 en peso.
9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 7,
 

en el que dicha materia prima comprende por lo menos uno seleccionado del grupo de 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH<sub>2</sub>-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), y éteres de 5-HMF (5-R'OCH<sub>2</sub>-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo).
10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 8,
 

en el que dicho 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), y/o

ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH<sub>2</sub>-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), y/o éteres de 5-HMF (5-R'OCH<sub>2</sub>-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo) es mayor que 50% en peso en dicha corriente de materia prima

oxidable (30) o

en el que dicho 5-HMF es mayor que 70% en peso en dicha corriente de materia prima oxidable (30) o

que además comprende dirigir dicha corriente de baja impureza a una zona de oxidación secundaria para formar una corriente de suspensión purificada, en el que dicha corriente de suspensión purificada comprende FDCA o

5 en el que dicho pH de la corriente de materia prima oxidable oscila de -4,0 a 1,0.

11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho rendimiento de ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) es mayor que 90%.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1, dicho proceso además comprende:

10 (b) en forma opcional, el enrutamiento de dicha composición de ácido carboxílico a una zona de desplazamiento de líquidos (225) para producir una corriente de líquido madre desplazada (230) y una corriente de suspensión de baja impureza (210);

(c) el enrutamiento de dicha corriente de suspensión de baja impureza (210) a una zona de oxidación secundaria (335) para formar una corriente de suspensión purificada (310); en el que dicha corriente de suspensión purificada (310) comprende FDCA.

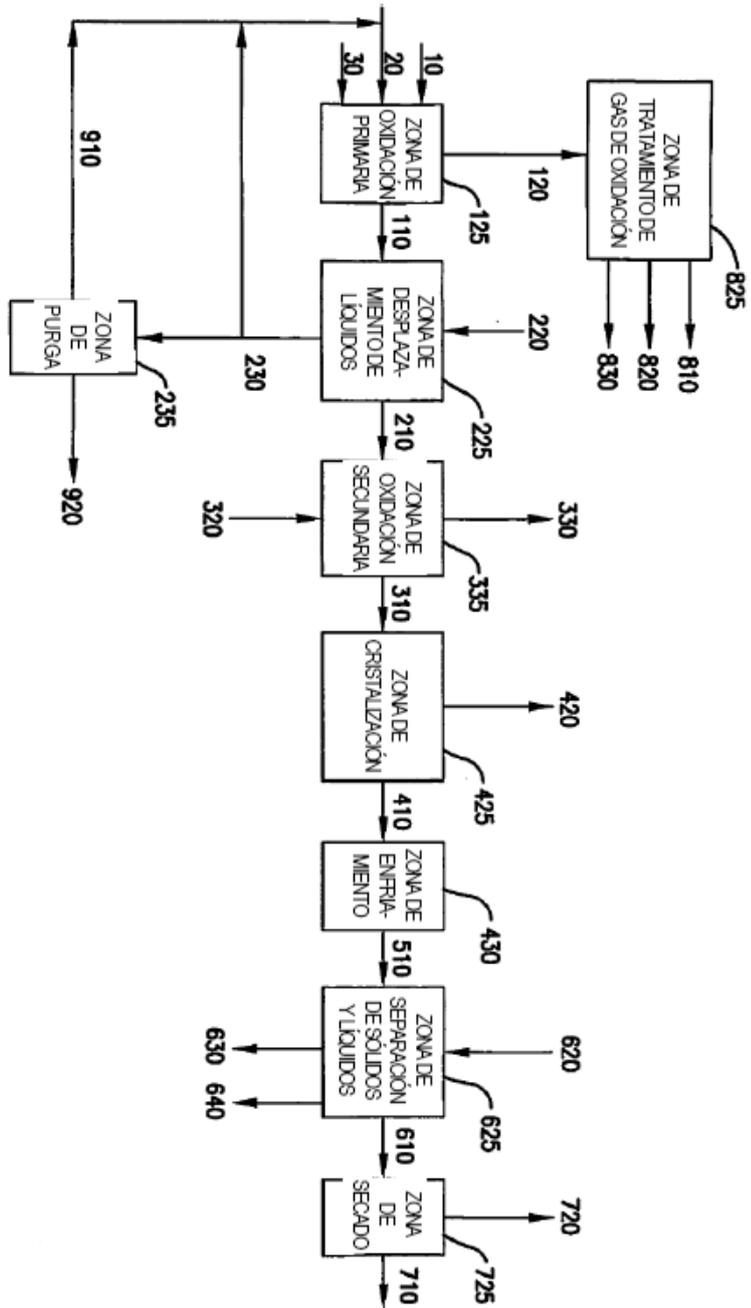


Fig. 1

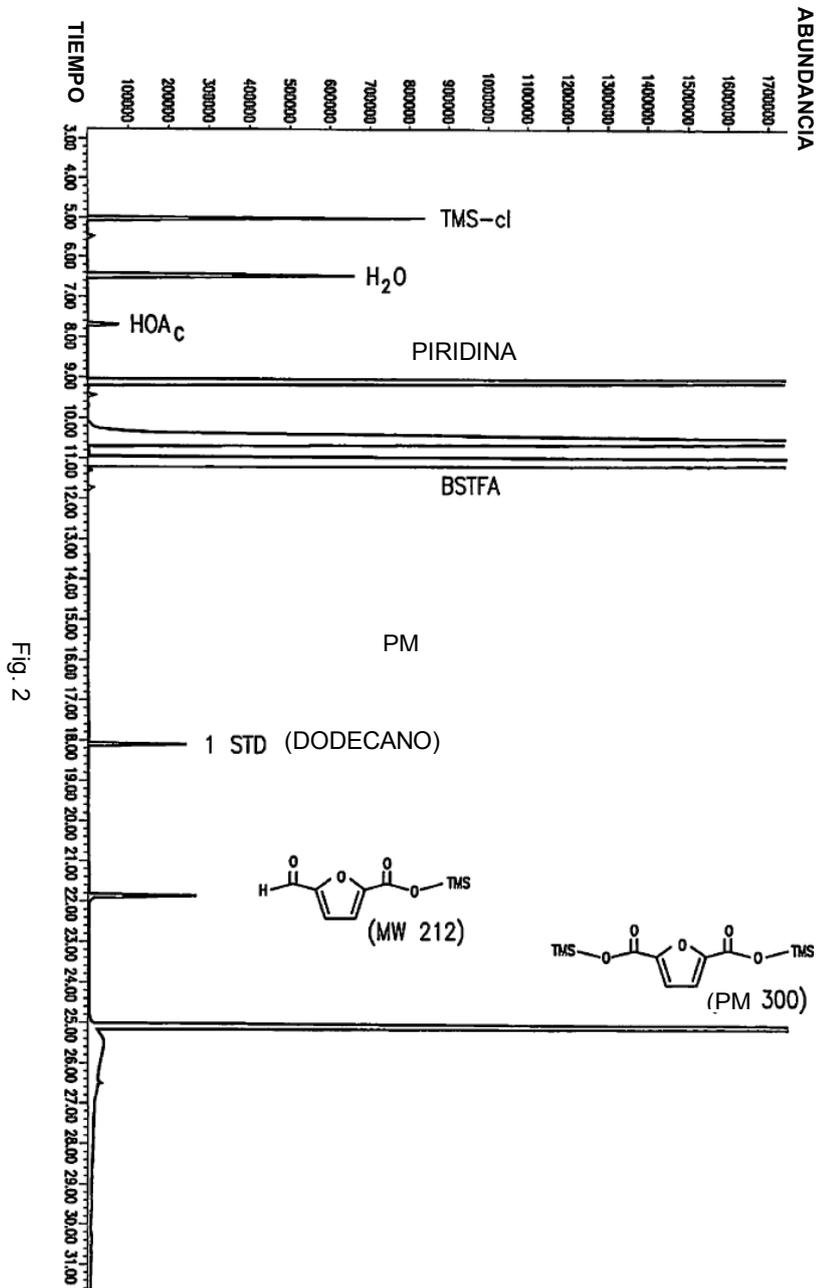


Fig. 2

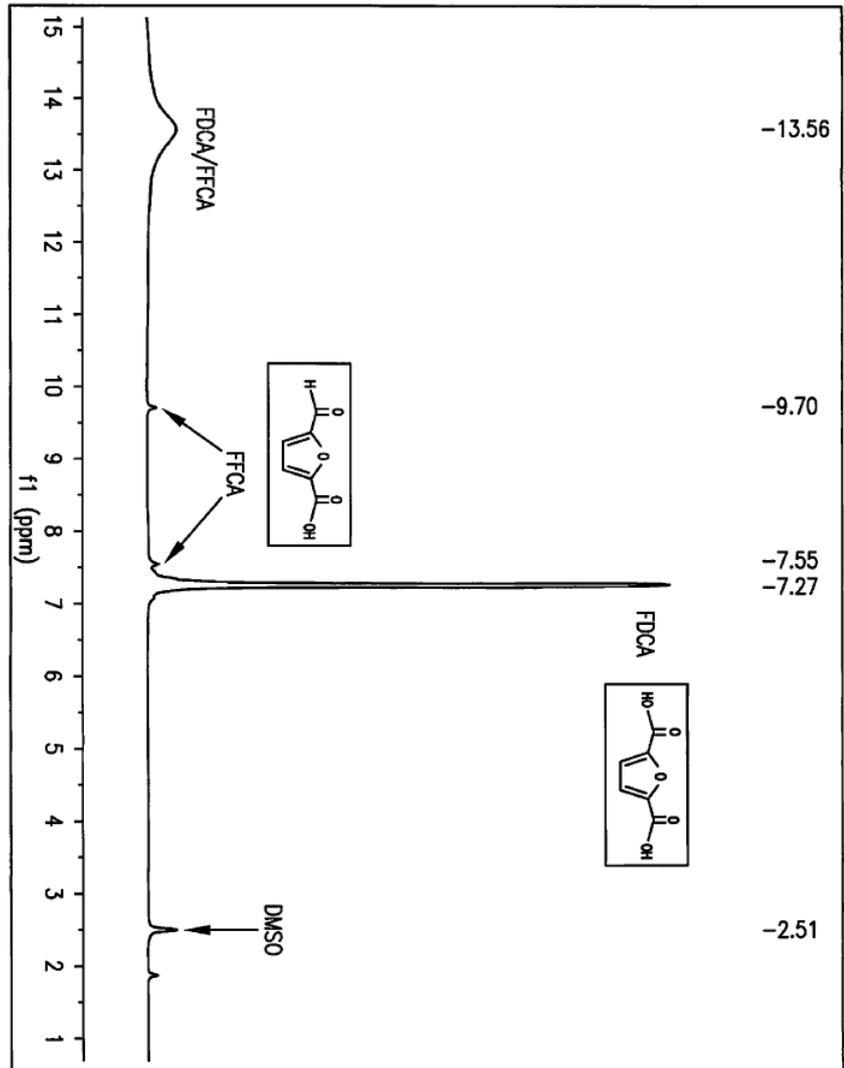


Fig. 3

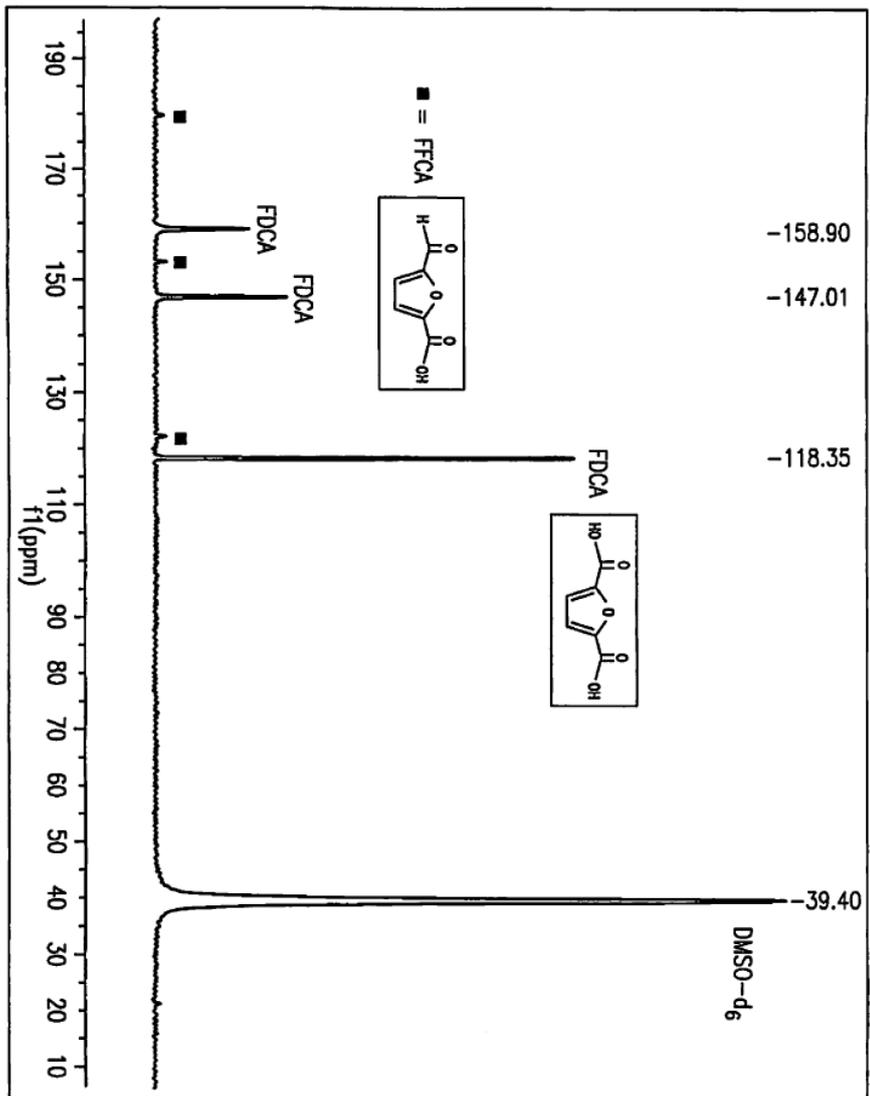


Fig. 4

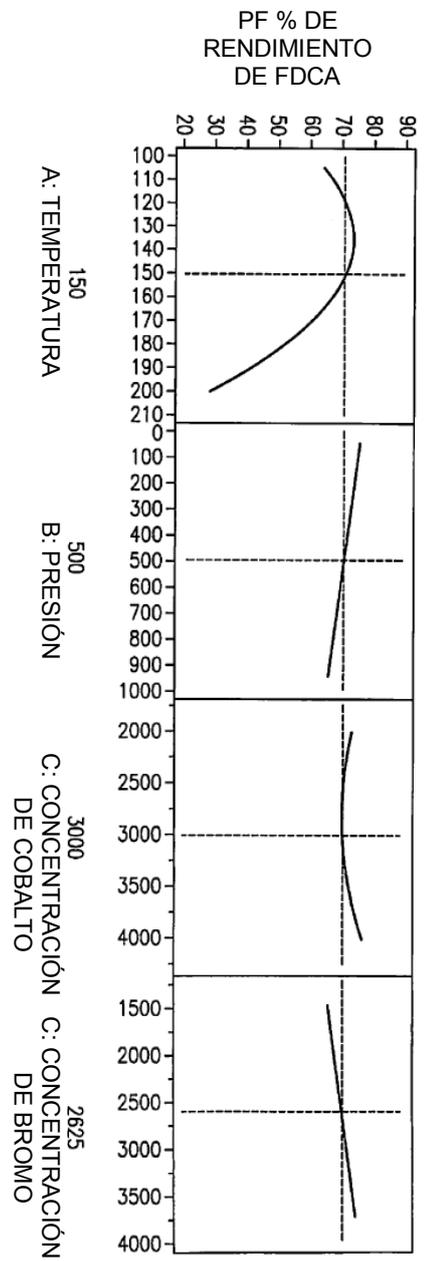


Fig. 5

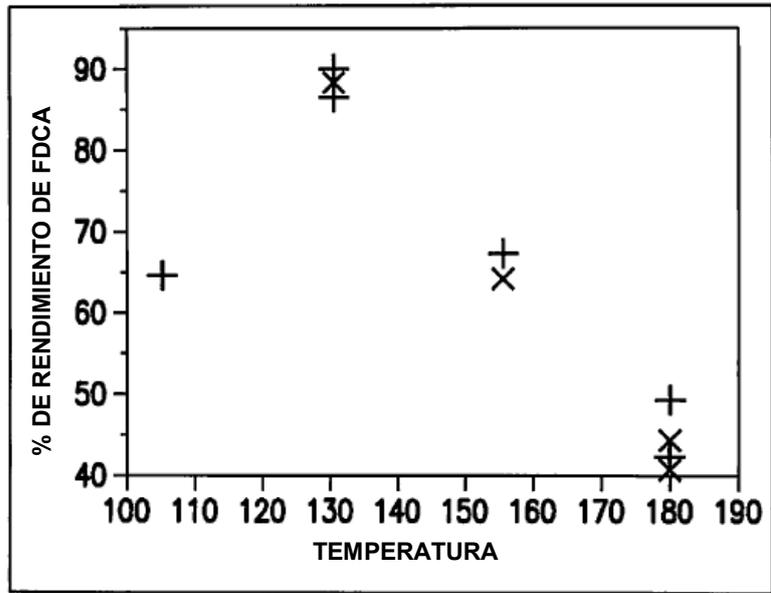


Fig. 6

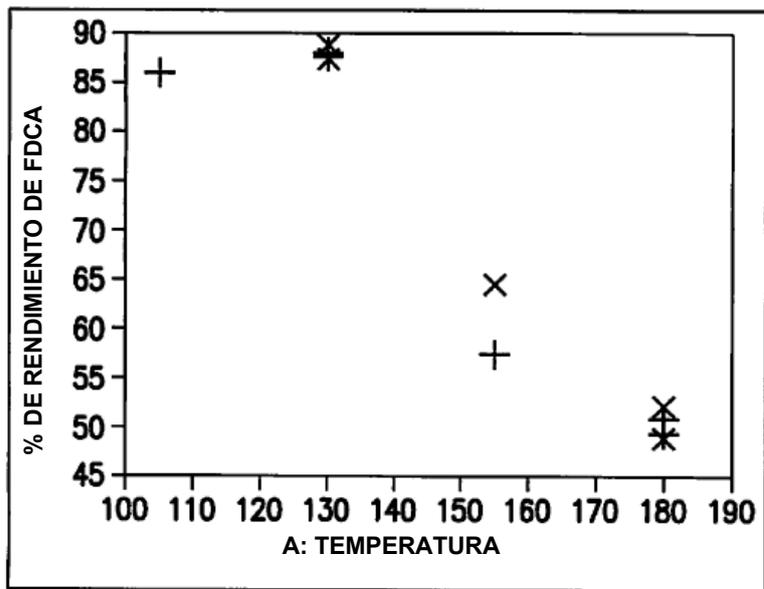


Fig. 7