

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 953**

51 Int. Cl.:

C07D 307/48 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.05.2012 PCT/US2012/037228**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2012 WO12161973**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012 E 12789055 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2714672**

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

30 Prioridad:

24.05.2011 US 201161489496 P
09.09.2011 US 201113228816

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

16.05.2019

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 y
SUMNER, CHARLES, EDWAN, JR.

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 712 953 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 crudo y/o purificado

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir una composición de ácido carboxílico como se define en la reivindicación 1. El proceso comprende la oxidación de 5-(hidroximetil)furfural en la presencia de oxígeno, un disolvente de ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono con la presencia de agua, y un sistema catalizador que comprende cobalto, manganeso y bromo a una temperatura de 100 °C a 220 °C para producir la composición de ácido carboxílico que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico.

Antecedentes de la invención

10 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 polietileno y sus copolímeros. Estos ácidos dicarboxílicos aromáticos se sintetizan 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), que se incorpora en la presente memoria como referencia en la medida que no contradiga las declaraciones en la presente memoria.

15 Existe un interés creciente en el uso de recursos renovables como materia prima para la industria química, principalmente debido a la reducción progresiva de las reservas fósiles y sus impactos ambientales relacionados. El ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA, por su sigla en inglés) es un intermedio versátil considerado como una prometedora alternativa de base biológica más cercano al ácido tereftálico y al ácido isoftálico. Al igual que los diácidos aromáticos, FDCA se puede condensar 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 ácido carboxílico, en especial FDCA. En la presente memoria se proporciona un proceso de alto rendimiento (mínimo de 90% de rendimiento de FDCA para producir un producto seco y purificado de FDCA.

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra diferentes formas de realización de la invención, en las que se proporciona un proceso para producir un ácido carboxílico purificado y secado 710.

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

La Figura 3 ilustra una forma de realización de la invención, que muestra un RMN de ¹H de la composición de ácido carboxílico 110 que se ha secado.

La Figura 4 ilustra una forma de realización de la invención, que muestra un RMN de ¹³C{¹H} de la composición de ácido carboxílico 110 que se ha secado.

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

40 La Figura 6 ilustra una forma de realización que no pertenece a la invención, el efecto de la temperatura sobre el rendimiento por el uso de una corriente de materia prima oxidable 30 que comprende 5-AMF. El símbolo + representa que Co es 2000 ppm y Br es 3000 ppm. El símbolo x representa que Co es 2500 ppm y Br es 2500 ppm.

La Figura 7 ilustra una forma de realización que no pertenece a la invención, el efecto de la temperatura sobre el rendimiento por el uso de una corriente de materia prima oxidable 30 que comprende 5-EMF. El símbolo + representa que Co es 2000 ppm y Br es 3000 ppm. El símbolo x representa que Co es 2500 ppm y Br es 2500 ppm.

Descripción detallada

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

Como se utilizan en la presente memoria, los términos "un", "una", "el" y "la" significan uno o más.

50 Como se utiliza en la presente memoria, el término "y/o", cuando se utiliza en una lista de dos o más artículos, significa que uno cualquiera de los elementos enumerados se pueden emplear por sí mismos o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los elementos enumerados. 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.

5 Como se utilizan en la presente memoria, los términos "que comprende", "comprende" y "comprenden" son términos de transición indefinidos utilizados para la transición de un sujeto recitado antes del plazo a uno o más elementos enumerados después del término, donde el elemento o los elementos enumerados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que conforman el tema.

Como se utilizan en la presente memoria, los términos "que tiene", "tiene", y "tienen" tienen el mismo significado abierto como "que comprende", "comprende" y "comprenden" proporcionado con anterioridad.

10 Como se utilizan en la presente memoria, los términos "que incluye", "incluye", w "incluyen" tienen el mismo significado abierto como "que comprende", "comprende" y "comprenden" proporcionado con anterioridad.

15 La presente descripción utiliza intervalos numéricos para cuantificar ciertos parámetros relativos a la invención. Se debe entender que cuando se proporcionan intervalos numéricos, tales intervalos se deben interpretar como que proporcionan un soporte literal para las limitaciones de reivindicación que sólo recitan el valor inferior del intervalo así como también las limitaciones de reivindicación 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" (con límites superiores) y una reivindicación que recita "menor que 100" (sin límites inferiores).

20 La presente descripción utiliza valores numéricos específicos para cuantificar ciertos 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 proporcionado en la presente memoria se debe interpretar como que proporciona 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 intermedio 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 17 °C (62 °F), tal descripción proporciona soporte literal para un intervalo numérico amplio de -4 °C a 37 °C (16,5 +/- 20,5) [de 25 °F a 99 °F (62 °F +/- 37 °F)], un intervalo numérico intermedio de 6 °C a 27 °C (16,5 °C +/- 10,5 °C) [de 43 °F a 81 °F (62 °F +/- 19 °F)], y un intervalo numérico estrecho de 11 °C a 22 °C (16,5 °C +/- 5,5 °C) [de 53 °F a 71 °F (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. De este modo, si la memoria descriptiva describe una primera presión de 7,7 bar (110 psia) y una segunda presión de 3,4 bar (48 psia) (una diferencia de 4,3 bar (62 psi)), los intervalos amplios, intermedios y estrechos para la diferencia de presión entre estas dos corrientes sería 17,5 bar a 6,9 bar (de 25 a 99 psi), 3,0 bar a 5,7 bar (de 43 a 81 psi), y 3,7 bar a 5 bar (de 53 a 71 psi), respectivamente.

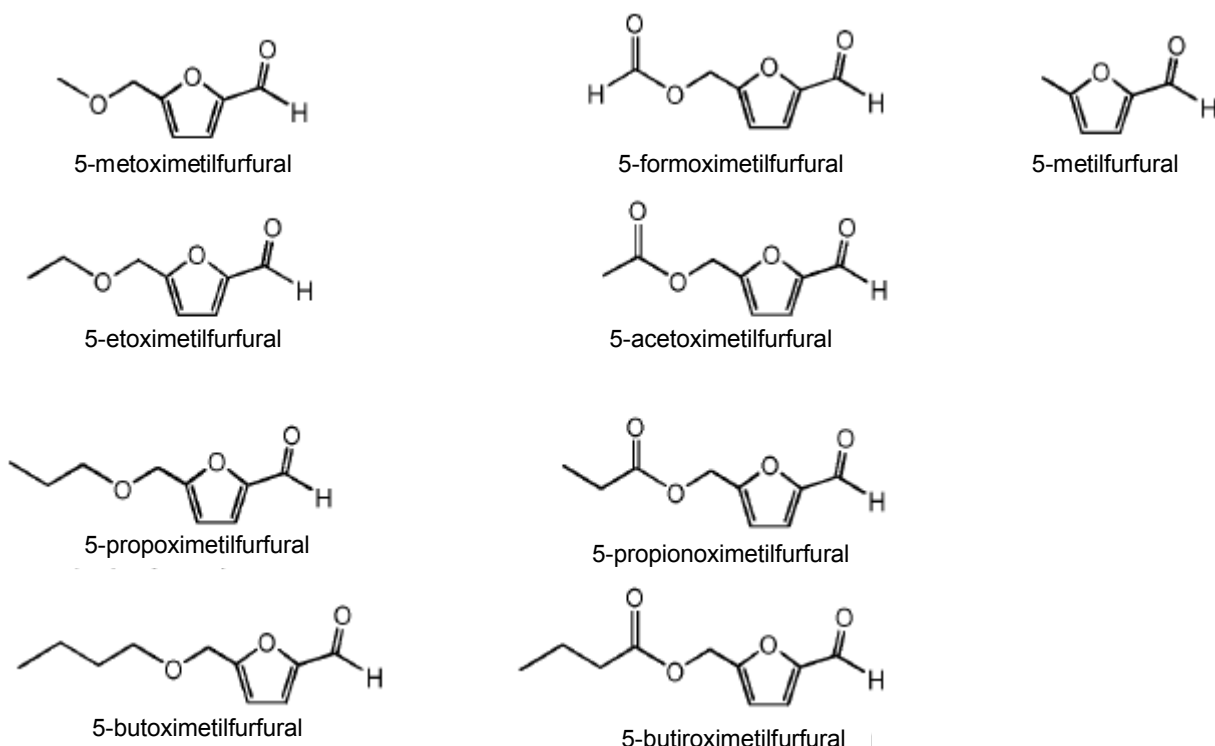
35 La invención proporciona un proceso para producir una composición de ácido carboxílico y/o ácido carboxílico purificado seco 710 que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) como se define en la reivindicación 1. Las formas de realización del proceso están representadas en la Figura 1. El proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable 30 en la presencia de una corriente de gas oxidante 10, una corriente de disolvente 20, y por lo menos un sistema 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 un disolvente.

45 La corriente de materia prima oxidable 30 comprende 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), insumos mixtos de 5-HMF y ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural, donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), insumos mixtos de 5-HMF y éteres de 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), e insumos mixtos de 5-HMF y 5-alquil furfurales (5-R"-furfural, donde R" = alquilo, cicloalquilo y arilo) para generar una composición de ácido carboxílico que comprende FDCA. El proceso incluye la eliminación de las impurezas de la composición de ácido carboxílico 110 en una zona de desplazamiento de líquido 225 para formar una corriente de suspensión de baja impureza 210. La corriente de suspensión de baja impureza 210 se puede tratar de manera adicional en una zona de oxidación secundaria 335 para producir una corriente de suspensión de oxidación secundaria 310 que se puede encaminar hacia 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 y enfriada 510 se puede encaminar a una zona de separación sólido-líquido 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 y secado 710 que comprende FDCA purificado.

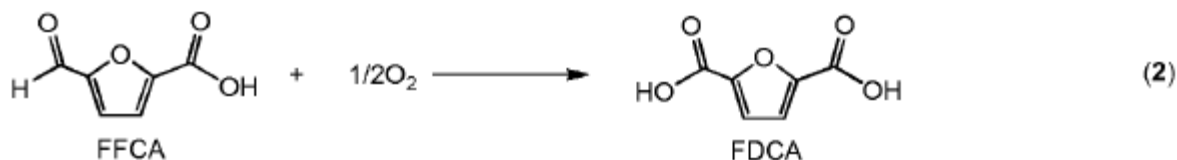
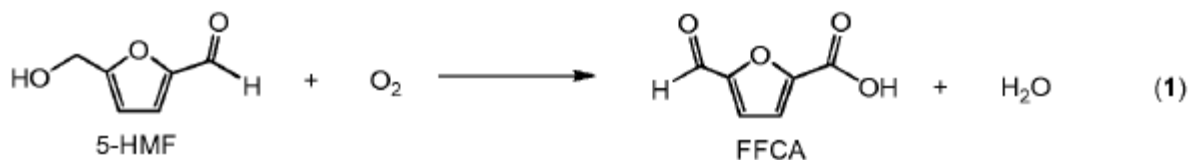
De acuerdo con la invención, se proporciona un proceso para producir un ácido carboxílico purificado y secado 710 que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) purificado y secado y comprende los siguientes pasos:

El Paso (a) comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable 30 en la presencia de una corriente de gas oxidante 10, una corriente de disolvente 20, y por lo menos un sistema catalizador en una zona de oxidación primaria 125 que comprende por lo menos un reactor de oxidación primaria para producir una composición de ácido carboxílico 110 que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA); 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), insumos mixtos de 5-HMF y ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural, donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), insumos mixtos de 5-HMF y éteres de 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), e insumos mixtos de 5-HMF y 5-alquil furfurales (5-R''-furfural, donde R'' = alquilo, cicloalquilo y arilo). Las estructuras para los diversos compuestos de materia prima oxidables se describen a continuación:

Insumos Derivados de 5-HMF Preferidos



El 5-HMF o dichos insumos mixtos de 5-HMF y ésteres de 5-HMF, 5-HMF y éteres de 5-HMF, o 5-HMF y 5-alquil furfurales se oxidan con O₂ elemental en una reacción de múltiples pasos, como se puede ver en las ecuaciones 1 y 2, para formar FDCA con ácido 5-formil furan-2-carboxílico (FFCA) como un intermedio clave.



En una forma de realización de esta invención, las corrientes encaminadas a la zona de oxidación primaria 125 comprenden una corriente de gas oxidante 10 que comprende oxígeno y una corriente de disolvente 20, que comprende disolvente, una corriente de materia prima oxidable 30, y un sistema catalizador. La corriente de materia prima oxidable 30 comprende una fase líquida continua. En otra forma de realización de la invención, la corriente de materia prima oxidable 30, la corriente de gas oxidante 10, la corriente de disolvente 20 y el sistema catalizador se pueden alimentar a la zona de oxidación primaria 125 como corrientes separadas e individuales o combinadas en cualquier combinación antes de entrar la zona de oxidación primaria 125, en la que dichas corrientes de

alimentación pueden entrar en una única ubicación o en múltiples ubicaciones en la zona de oxidación primaria 125.

La composición de ácido carboxílico 110 comprende FDCA y FFCA, en la que el FFCA en la composición de ácido carboxílico 110 varía de 0,1% en peso (por ciento en peso) a 4% en peso o de 0,1% en peso a 0,5% en peso, o de 0,1% en peso a 1% en peso. En otra forma de realización de la invención, la composición de ácido carboxílico 110 comprende FDCA y FFCA y por lo menos uno de 2,5-diformilfuran en una cantidad que varía de 0% en peso a 0,2% en peso, ácido levulínico en una cantidad que varía de 0% en peso a 0,5 % en peso, ácido succínico en una cantidad que varía de 0% en peso a 0,5% en peso y ácido acetoxiacético en una cantidad que varía de 0% en peso a 0,5% en peso.

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

El sistema catalizador comprende por lo menos un catalizador adecuado para la oxidación que comprende cobalto, bromo y compuestos de manganeso como se define en la reivindicación 1, que son solubles en el disolvente de oxidación seleccionado. En una forma de realización de la invención, el sistema catalizador comprende cobalto, manganeso y bromo, en el que la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3,5.

La corriente de gas oxidante 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 5% en moles a 45% en moles, de 5% en moles a 60% en moles, de 5% en moles a 80% en moles.

De acuerdo con la invención, los disolventes comprenden soluciones acuosas de ácidos monocarboxílicos C_2 a C_6 , por ej., ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido trimetilacético, ácido caproico, y mezclas de los mismos.

El disolvente más común utilizado para la oxidación es una solución de ácido acético acuoso, que de manera típica tiene una concentración de 80 a 99% en peso. En formas de realización preferidas en especial, el disolvente comprende una mezcla de agua y ácido acético que tiene un contenido de agua de hasta 15% en peso. Además, una porción del insumo de disolvente al reactor de oxidación primaria se puede obtener a partir de una corriente de reciclaje obtenida por medio del desplazamiento de 80 a 90% del licor madre tomado de la corriente de la mezcla de reacción en bruto descargada desde el reactor de oxidación primaria con ácido acético fresco y húmedo que contiene hasta 15% de agua.

Los disolventes adecuados comprenden mezclas de ácidos monocarboxílicos alifáticos que contienen de 2 a 6 átomos de carbono y agua. Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos, incluyen, pero no se limitan a, ácido acético.

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

Se proporciona un proceso para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con altos rendimientos por medio de oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de disolvente y material de partida a través de la quema de carbono. El proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable 30 en la presencia de una corriente de gas oxidante 10, una corriente de disolvente 20, y por lo menos un sistema catalizador en una zona de oxidación primaria 125; en el que el compuesto oxidable es 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF). El compuesto oxidable se puede oxidar en un disolvente que comprende ácido acético con la presencia de agua con oxígeno en la presencia de un sistema catalizador que comprende cobalto, manganeso y bromo, en el que la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3,5. Un sistema catalizador de este tipo con una relación de Co:Mn mejorada puede conducir a un alto rendimiento de FDCA. En este proceso, la temperatura de oxidación varía de 100 °C a 220 °C, o en otro intervalo de 110 °C a 160 °C, lo cual puede minimizar la quema de carbono. La concentración de cobalto del catalizador varía de 1000 ppm a 6000 ppm, y la cantidad de manganeso de 2 ppm a 600 ppm, y la cantidad de bromo de 300 ppm a 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción de la zona de oxidación primaria 125. Como se utiliza en la presente memoria, la temperatura del 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 primaria de manera 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 sección inferior. En la sección superior del oxidante primario, el gas está en la fase continua y también pueden estar presentes gotas de líquido arrastradas.

Las composiciones de catalizador empleadas en el proceso de la invención comprenden átomos de cobalto, átomos de manganeso, y átomos de bromo, suministrados por cualquier medio adecuado, como se describe de manera adicional más adelante. La composición de catalizador de manera típica es soluble en el disolvente en condiciones de reacción, o es soluble en los reactivos alimentados a la zona de oxidación. Preferiblemente, la composición de

catalizador es soluble en el disolvente a 40 °C y 0,96 bar (1 atm), y es soluble en el disolvente bajo las condiciones de reacción.

5 Los átomos de cobalto se pueden proporcionar en forma iónica como sales de cobalto inorgánicas, tales como bromuro de cobalto, nitrato de cobalto, o cloruro de cobalto, o compuestos de cobalto orgánicos, tales como sales de cobalto de alcoholes alifáticos o ácidos 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 del cobalto cuando se añade como un compuesto a la mezcla de reacción no está limitado, e incluye tanto los estados de oxidación +2 como +3.

10 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.

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

20 En otra forma de realización de la invención, se proporciona un proceso para la producción de ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con altos rendimientos por medio de oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de disolvente y material de partida a través de la quema de carbono. El proceso comprende la oxidación de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable 30 en la presencia de una corriente de gas oxidante 10, una corriente de disolvente 20, y por lo menos un sistema 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 la presencia de agua; en el que dicho sistema catalizador de cobalto, manganeso y bromo, en el que la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de 10 a 400. En este proceso, la temperatura varía de 100 °C a 220 °C, de 105 °C a 180 °C, y de 110 °C a 160 °C. La concentración de cobalto del sistema catalizador varía de 1000 ppm a 6000 ppm, la cantidad de manganeso de 2 ppm a 600 ppm, y la cantidad de bromo de 300 ppm a 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción.

30 En otra forma de 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 la presencia de una corriente de gas oxidante 10, una corriente de disolvente 20, y por lo menos un sistema 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 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 en el que el sistema catalizador comprende cobalto que va de 500 ppm en peso a 6000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción, manganeso en una cantidad que oscila entre 2 ppm en peso y 600 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción y bromo en una cantidad que varía desde 300 ppm en peso hasta 4500 ppm en peso con respecto al peso de Líquido en el medio de reacción.

40 En otra forma de realización de la invención, cuando la corriente de materia prima oxidable 30 comprende 5-HMF, entonces la relación en peso de cobalto a manganeso 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.

45 En otra forma de realización de la invención, cuando la corriente de materia prima oxidable 30 comprende insumos mixtos de 5-HMF y ésteres de 5-HMF, insumos mixtos de 5-HMF y éteres de 5-HMF, e insumos mixtos de 5-HMF y 5-alkil furfurales, la relación en peso de cobalto a manganeso del sistema catalizador es de por lo menos 1:1, 10:1, 20:1, 50:1, 100:1, o 400:1.

50 En una forma de realización que no pertenece a la invención, se puede obtener ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) 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 catalizador de Co/Mn/Br en un disolvente de ácido acético. Después de la oxidación de 5-HMF/5-AMF/5-EMF en la presencia de ácido acético, el FDCA se precipita de la solución. Después de la filtración, el lavado con ácido acético y luego con agua, y el secado, los sólidos se obtuvieron con un mínimo de 90%, 92%, 94%, 96% de contenido de FDCA en peso.

55 En otra forma de realización que no pertenece a la invención, el FDCA se obtiene por medio de oxidación en fase líquida de 5-HMF, 5-AMF y 5-EMF con oxígeno molecular por el uso de un sistema catalizador de Co/Mn/Br en un disolvente de ácido acético. Después de la oxidación de 5-HMF/5-AMF/5-EMF en ácido acético, el FDCA se precipita de la solución. Después de la filtración, el lavado con ácido acético y luego con agua, y el secado, los sólidos se obtuvieron 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. De manera típica, el dispositivo de medición es un instrumento Hunter Ultrascan XE. Las lecturas positivas significan el grado de amarillo (o la absorbancia de azul), mientras que las lecturas negativas significan el grado de azul (o la absorbancia de amarillo).

5 En otra forma de realización de la invención, se proporciona un proceso para la producción de ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con rendimientos mínimos de 80% o 85% o 90% o mayores por medio de oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de disolvente y material de partida a través de la quema de carbono. Como se utiliza en la presente memoria, el rendimiento se define como la masa de FDCA obtenida dividida por la cantidad teórica de FDCA que se debería producir con base en la cantidad de uso de materia prima. Por ejemplo, si se oxidan un mol o 126,11 gramos de 5-HMF, de manera teórica se generaría un mol o 156,01 gramos de FDCA. Si, por ejemplo, la cantidad real de FDCA formada es sólo 150 gramos, el rendimiento de esta reacción se calcula como = (150/156,01) veces 100, lo que equivale a un rendimiento del 96%. El mismo cálculo se aplica para la reacción de oxidación llevada a cabo por el uso de derivados de 5-HMF o insumos mixtos.

10 En otra forma de 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 la presencia de una corriente de gas oxidante 10, una corriente de disolvente 20, y por lo menos un sistema catalizador en una zona de oxidación primaria 125; en el que dicho compuesto oxidable se selecciona a partir de 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF); en el que dicha corriente de disolvente comprende ácido acético con la presencia de agua; en el que dicho sistema catalizador comprende cobalto, manganeso y bromo, en el que la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 3,5. Un sistema catalizador de este tipo con una relación de Co:Mn y Co:Br mejoradas puede conducir a un alto rendimiento de FDCA (mínimo de 90%), una disminución en la formación de impurezas (medida por medio de b*) que provoca el color en el proceso de polimerización corriente abajo, pero manteniendo al mínimo la cantidad de CO y CO₂ en el gas de escape.

25 La temperatura en la zona de oxidación primaria varía de 100 °C a 220 °C, y puede variar de 110 °C a 160 °C o puede variar de 105 °C a 180 °C o de 100 °C a 200 °C, o 100 °C a 190 °C. Una ventaja de las condiciones de oxidación primarias descritas es la baja quema de carbono como se ilustra en la Tabla 1. La corriente de gas de escape oxidante 120 se encamina a la zona de tratamiento de gas de escape oxidante 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 forma de realización, por lo menos una porción de la corriente de disolvente recuperado 830 se encamina para lavar corriente alimentada 620 y la corriente combinada se encamina a la zona de separación sólido-líquido 625 con el fin de lavar los sólidos presentes en la zona de separación sólido-líquido 625. En una forma de realización, la corriente de gas inerte 810 se puede ventilar a la atmósfera. En otra forma de realización, por lo menos una porción de la corriente de gas inerte 810 se puede utilizar como un gas inerte en el proceso para la inserción de recipientes y/o se puede utilizar para el transporte de gas para sólidos en el proceso.

35 En otra forma de realización de la invención, la composición de la fase líquida dentro del oxidante primario puede tener un pH -4,0 a 1,0 o el pH de los insumos es de -1,8 a 1,0, o el pH de los insumos es de -1,5 a 1,0.

40 El Paso (b) comprende el encaminamiento de la composición de ácido carboxílico 110 en bruto y la corriente de disolvente 220 fresca a una zona de desplazamiento de líquido 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 diversas formas de realización de la invención, de 5% a 99%, de 30% a 90%, y más preferiblemente de 50 a 85% del licor madre presente en la composición de ácido carboxílico 110 se desplaza en la zona de desplazamiento de líquido 225, lo que da como resultado que la materia disuelta que comprende impurezas presentes en el licor madre desplazado no sigue hacia adelante en el proceso. Se alimenta suficiente disolvente fresco a la zona de desplazamiento de líquido 225 que se mezcla con los sólidos presentes, lo que da como resultado una corriente de suspensión de baja impureza 210 que se puede bombear con un % en peso de sólidos que varía de 1% a 50%, de 10% a 40%, y preferiblemente el % en peso de los sólidos en la corriente 210 variarán de 25% a 38%.

50 La zona de desplazamiento de líquido puede ser una única operación de unidad u múltiples operaciones de unidades. En una forma de realización de la invención, la zona de desplazamiento de líquido 225 puede ser cualquier dispositivo de separación sólido-líquido capaz de generar una torta húmeda aislada a partir de una suspensión de alimentación y después mezclar la torta húmeda aislada con disolvente nuevo en un dispositivo de mezcla separado para generar la corriente de suspensión de baja impureza 210. Los ejemplos de dispositivos de separación sólido-líquido adecuados incluyen, pero no se limitan a, un filtro de tambor de presión continua, centrifugas de tazón sólido, que incluyen, pero no se limitan a, decantadoras y centrifugas 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 sólido-líquido preferido para esta aplicación es un filtro de tambor de presión continua. El separador sólido-líquido se hace funcionar a temperaturas de aproximadamente 30 °C a aproximadamente 200 °C, preferiblemente de 80 °C a aproximadamente 170 °C. El separador sólido-líquido en la zona de desplazamiento de líquido 225 se puede operar en modo continuo o discontinuo, si bien se apreciará que para los procesos

comerciales, se prefiere el modo continuo. De manera alternativa, una porción del 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.

5 En una forma de realización, de 5% a 100% en peso de la corriente de licor madre desplazada 230 se encamina a una zona de purga 235, en la que una porción de las impurezas presentes en la corriente 230 se aísla y sale del proceso como corriente de purga 920, en la que una porción es 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 forma de 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 forma de 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 preferiblemente más de 90% en peso del catalizador que entra en la zona de purga 235 en la corriente 230 en una de forma continua o por lotes.

10 En otra forma de realización de esta invención, una porción de hasta el 100% de la composición de ácido carboxílico 110 se puede encaminar directamente a una zona de oxidación secundaria 335 sin ser sometida a la zona de desplazamiento de líquido 225. En otra forma de realización de la invención, hasta el 100% del insumo a la zona de purga 235 puede ser una corriente de licor madre 630 generada en una zona de separación sólido-líquido 625 que también produce la corriente de torta húmeda purificada 610.

15 En otra forma de realización más, hasta el 100% del insumo a la zona de purga 235 puede ser licor madre generado en una zona de desplazamiento de líquido secundaria ubicada en alguna ubicación corriente abajo de la zona de oxidación secundaria 325. Una zona de desplazamiento de líquido secundaria no se muestra en la Figura 1, y comprende un equipo como el descrito para la zona de desplazamiento de líquido 225 situada después de la zona de oxidación primaria 125, y debe estar ubicado después de la zona de oxidación secundaria 335.

20 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 forma de realización de la invención, la corriente de suspensión de baja impureza 210 se encamina a una zona de oxidación secundaria 335 donde se calienta a entre 115 °C y 220 °C, y preferiblemente entre 120 °C a 200 °C y se oxida de manera 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 del reactor de oxidación. En una forma de realización, la zona de oxidación secundaria puede ser uno o más recipientes de oxidación. Cuando el ácido carboxílico en corriente de suspensión de baja impureza 210 es FDCA, la zona de oxidación secundaria se opera a una temperatura que varía de 115 °C a 220 °C, preferiblemente entre 120 °C a 200 °C, y la corriente 210 se oxida de manera adicional con una corriente de gas oxidante alimentada por la línea 320 para producir una corriente de suspensión purificada 310.

25 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 forma de realización, la zona de oxidación secundaria 335 se hace funcionar a 30 °C, 20 °C, y preferiblemente 10 °C una temperatura más alta que 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, vapor de agua o por medio de la corriente 320 o indirectamente por cualquier medio conocido en la técnica.

30 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 el crecimiento de los 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 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 del 5-HMF al FFCA puede ser de aproximadamente ocho veces más rápido que la reacción de FFCA al producto difuncional FDCA deseado. Se puede suministrar 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, tal como FFCA, en la corriente 210 al correspondiente ácido carboxílico FDCA. En general, por lo menos el 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. Preferiblemente, por lo menos el 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 más preferiblemente, por lo menos el 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 significativas de moléculas monofuncionales como FFCA en el producto FDCA purificado y secado son en particular perjudiciales para los procesos de polimerización ya que pueden actuar como terminadores de cadena durante la reacción de condensación de poliéster.

35 La cantidad de oxígeno alimentado en la zona de oxidación secundaria 335 se controla para limitar la quema de moléculas orgánicas a CO₂. 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 recristalizar los sólidos presentes en la corriente de suspensión de baja impureza 210 alimentada a la zona de oxidación secundaria. Por lo menos 10% en peso, 25% en peso, 50% en peso, y preferiblemente por lo menos 85% en peso de impurezas sólidas y subproductos de oxidación en la corriente 210 que se alimentan a la zona de oxidación secundaria 335 entran en solución a medida que las partículas de FDCA se disuelven y se recristalizan en la zona de oxidación secundaria 335. El gas de escape de la zona de oxidación secundaria se retira a través de la línea 330 y se alimenta a un sistema de recuperación donde se elimina el disolvente a partir del gas de escape que comprende compuestos orgánicos volátiles (VOC, por su sigla en inglés). Los VOC que incluyen bromuro de metilo 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 encamina 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 devolverse a la zona de cristalización 425 o encaminarse lejos de la zona de cristalización 425. De manera opcional, el líquido desde el condensador o producto de vapor desde 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 encaminar a un sistema de recuperación donde se elimina el disolvente, y el gas de escape del cristizador que comprende VOC 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, donde se enfría a una temperatura de 40 °C a 175 °C para formar una corriente de suspensión cristalizada 410, preferiblemente a una temperatura entre 50 °C a 170 °C, y lo más preferiblemente de 60 °C a 165 °C.

La corriente de suspensión cristalizada 410 se encamina entonces a una zona de enfriamiento 430 para generar una corriente de suspensión cristalizada y enfriada 510. El enfriamiento de la corriente de suspensión cristalizada 410 se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica. De manera típica, la zona de enfriamiento 430 comprende un tanque flash. La temperatura de la corriente 510 puede variar de 35 °C a 160 °C, de 45 °C a 120 °C, y preferiblemente de 55 °C a 95 °C.

En otra forma de realización, una porción de hasta el 100% de la corriente de suspensión de oxidación secundaria 310 se encamina directamente a la zona de enfriamiento 425, por lo que la porción no se somete a una zona de cristalización 430. Aún en otra forma de realización, una porción de hasta el 100% de la corriente de suspensión cristalizada 410 se encamina directamente a una zona de desplazamiento de líquido 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 líquido secundaria se puede encaminar a la zona de separación sólido-líquido 625 y/o encaminarse directamente a la zona de enfriamiento 430. La función de la zona de desplazamiento de líquido secundaria es desplazar una porción de disolvente en la corriente de suspensión cristalizada 410 con disolvente nuevo y/o agua, en la que una porción debe ser mayor que 5 por ciento en peso. La zona de desplazamiento de líquido secundaria es separada y distinta de la zona de desplazamiento de líquido 225 situada después de la zona de oxidación primaria 125. Se puede utilizar el mismo tipo de equipo tanto para las zonas de desplazamiento de líquido primarias y secundarias. En aún otra forma de realización, la corriente de suspensión cristalizada 410 se puede encaminar directamente a la zona de separación sólido-líquido 625 sin ser procesada por primera vez en la zona de enfriamiento 430.

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

El equipo apropiado para la zona de separación sólido-líquido 625 de manera típica puede estar compuesto por, pero no se limitan a, los siguientes tipos de dispositivos: centrifugas, ciclones, filtros de tambor rotativo, filtros de cinta, filtros de hojas de presión, filtros de velas, etc. El dispositivo de separación sólido-líquido preferido para la zona de separación sólido-líquido 625 es un filtro de tambor de presión rotatorio. La temperatura de la corriente de suspensión cristalizada y enfriada 510 que se encamina a la zona de separación sólido-líquido 625 puede variar de 50 °C a 140 °C, de 70 °C a 120 °C, y preferiblemente es 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.

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

Después de que los sólidos se lavan en la zona de separación sólido-líquido, se deshidratan. La deshidratación implica la reducción de la masa de humedad presente con los sólidos a menos de 30% en peso, menos de 25% en peso, menos de 20% en peso, menos de 15% en peso, y lo más preferiblemente menos de 10% en peso da como resultado la generación de una corriente de torta húmeda purificada 610. En una forma de realización, la deshidratación se lleva a cabo en un filtro haciendo pasar una corriente de gas a través de los sólidos para desplazar líquido libre después de que los sólidos se han lavado con un disolvente de lavado. En otra forma de realización, la deshidratación se consigue por medio de fuerzas centrifugas en un tazón perforado o una centrifuga de tazón sólido. La corriente 630 generada en la zona de separación sólido-líquido 625 es una corriente de licor madre que comprende disolvente de oxidación, catalizador, y algunas impurezas y subproductos de oxidación. En una forma de realización, una porción de la corriente 630 se encamina a una zona de purga 235 y una porción se encamina de nuevo a la zona de oxidación primaria 125, en la que una porción es de por lo menos 5% en peso. La corriente de líquido de lavado 640 también se genera en la zona de separación sólido-líquido 625 y comprende una porción del licor madre presente en la corriente 510 y el disolvente de lavado en el que la relación de la masa de licor madre a la masa de disolvente de lavado es menor que 3 y preferiblemente menor que 2.

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 forma de realización, la corriente de vapor 720 comprende el vapor de disolvente de lavado. En otra forma de 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 volátiles restantes en la corriente de torta húmeda purificada 610 para producir el ácido carboxílico purificado y secado 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 Single Shaft Porcupine^{RTM}, y un secador Bepex Solidaire^{RTM}. Los secadores de contacto directo incluyen, pero no se limitan a, un secador de lecho fluido y secado en una línea de transporte se puede utilizar para el secado para producir la corriente 710. El ácido carboxílico purificado y secado 710 que comprende FDCA purificado puede ser una composición de ácido carboxílico con menos de 8% de humedad, preferiblemente menos de 5% de humedad, y más preferiblemente menos de 1% de humedad, y aún más preferiblemente menos de 0,5%, e incluso más preferiblemente menos de 0,1%. En otra forma de realización de esta invención, si la porción líquida de la corriente de torta húmeda purificada 610 comprende agua y contiene menos de 0,1% en peso de ácido acético, menos de 500 ppm en peso de ácido acético, y preferiblemente menos de 200 ppm en peso, la corriente 610 se puede alimentar directamente a una zona de polimerización sin secarse primero.

En una forma de realización de la invención, un sistema de vacío se puede utilizar 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 1,01 bar (760 mmHg) a 0,53 bar (400 mmHg), de 1,01 bar (760 mmHg) a 0,8 bar (600 mmHg), de 1,01 bar (760 mmHg) a 0,93 bar (700 mmHg), de 1,01 bar (760 mmHg) a 0,95 bar (720 mmHg), y de 1,01 bar (760 mmHg) a 0,98 bar (740 mmHg) en la que la presión se mide en mmHg por encima de vacío absoluto. El contenido del conducto entre la zona de separación sólido-líquido 625 y la zona de secado 725 se utiliza para transferir la corriente de torta húmeda purificada 610 que comprende una corriente de torta húmeda y el gas, en el que el gas es la fase continua. La presión a la salida de la zona de separación sólido-líquido 625 puede estar cerca de la presión donde la corriente de vapor 720 sale de la zona de secado 725, en la que cerca se define como dentro de 0,14 bar (2 psig), dentro de 0,06 bar (0,8 psig), y preferiblemente dentro de 0,03 bar (0,4 psig).

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

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 y secado 710. También se debe apreciar que cuando se reordenan las zonas de proceso, las condiciones del proceso pueden cambiar. También se entiende que todos los valores de porcentaje son porcentajes en peso.

El Paso (g) es un paso que de manera opcional comprende la decoloración del FDCA en este proceso o un FDCA esterificado con una corriente de diol por medio de hidrogenación. En una forma de realización, la corriente de diol comprende etilenglicol. En otra forma de realización, la corriente de diol comprende isómeros de ciclohexano diol, preferiblemente el isómero 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 hidrogenación. Sin embargo, por ejemplo, en una forma de 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 la presencia de un catalizador de hidrogenación en una zona del reactor para producir una solución de

ácido carboxílico decolorada o un producto de éster decolorado.

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

Ejemplos:

10 Esta invención se puede ilustrar de manera adicional por medio de los siguientes ejemplos de formas de realización de la misma, si bien se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente a efectos de ilustración y no están destinados a limitar el alcance de la invención a menos que se indique lo contrario de manera específica.

Conjunto de Ejemplos 1

15 En los Ejemplos 1a a 3d, se transfirieron ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las Tablas 1, 2 y 3 a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Cobalto, manganeso y bromo iónico se proporcionaron como acetato de cobalto (II) tetrahidratado, 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 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 colocó en la mezcla a una tasa de 0,833 ml/min por medio de una bomba Isco de alta presión (esto es $t = 0$ para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio del insumo de sustrato, 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético se introdujo por el uso de un tanque inyector para iniciar la reacción. El insumo se detuvo después de 1 hora y la reacción continuó durante una hora adicional en las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Después 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 luego dos veces con 100 ml de agua DI. El FDCA en bruto lavado se secó en un horno a 110 °C bajo vacío hasta el día siguiente y posteriormente 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 escape se analizó para CO y CO₂ por medio de ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ por medio de un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, Modelo 1440).

Analítico

35 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 partido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm ID) revestida 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 inicial de cabeza de la columna de 2,06 bar (29,5 psi) y un flujo inicial de la columna 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 mantuvo 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, posteriormente, 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 relación de división de 40:1. Se utilizó el software del 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 muestra en un vial GC y la adición de una solución de 200,0 μl de ISTD (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 μl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con 1% de TMSCl (trimetilclorosilano) al vial 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 color.

1) Montar el troquel de la prensa Carver como se indica en las instrucciones --- colocar el troquel en la base y colocar el cilindro inferior de 40 mm con el lado pulido orientado hacia arriba.

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

- 3) Llenar la taza con la muestra a ser analizada. La cantidad exacta de la muestra añadida no es importante.
- 4) Colocar el cilindro superior de 40 mm con el lado pulido orientado hacia abajo en la muestra.
- 5) Insertar el émbolo en el troquel. No se debe exhibir una "inclinación" en el troquel montado.
- 6) Colocar el troquel en la prensa Carver, asegurándose de que esté cerca del centro de la placa inferior. Cerrar la puerta de seguridad.
- 7) Elevar el troquel hasta que la placa superior haga contacto con el émbolo. Aplicar > 20.000 libras de presión. Luego permitir que el troquel 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 troquel.
- 9) Desmontar el troquel y retirar la taza. Colocar la taza en una bolsa de plástico marcada (Nasco Whirl-Pak 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: RSIN-LAV (Vista de Área Grande-Reflectancia Especular Incluida)

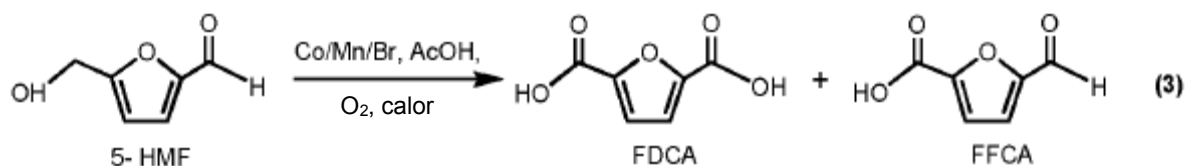
Mediciones:

- 15 CIE L* a* b*
- CIE X Y Z

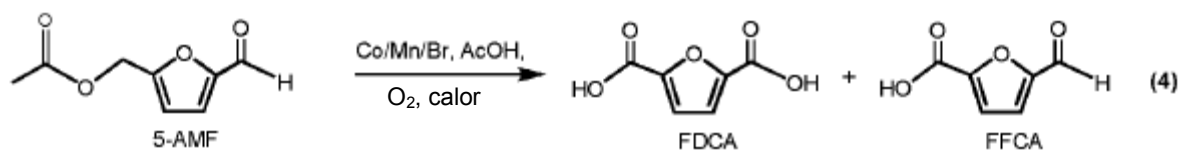
- 11) Estandarizar el instrumento como lo requerido por el software por el uso del accesorio de trampa de luz y el accesorio de mosaico blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.
- 12) Ejecutar un estándar de mosaico verde por el uso del mosaico blanco certificado y comparar los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

Interpretación de resultados:

- 25 Durante la oxidación de 5-HMF a FDCA el sitio de alcohol (ArCH_2OH) se convirtió en el ácido carboxílico (ArCOOH) principalmente a través de aldehído (ArCHO), como se puede ver en la ecuación 3. Los ejemplos 1a, y 1b (**Tabla 1**) que utilizan sistemas catalizadores que consisten en cobalto, manganeso y una fuente de ácido bromhídrico acuoso produjeron un rendimiento de aproximadamente 90% de FDCA con > 98% de pureza de sólido de FDCA en bruto y con b* de aproximadamente 6. El sólido de FDCA en bruto también contiene ácido 5-formilfuran-2-carboxílico (FFCA), solo los grupos hidroximetilo se oxidan a grupos de ácido carboxílico, debido a la oxidación incompleta.
- 30

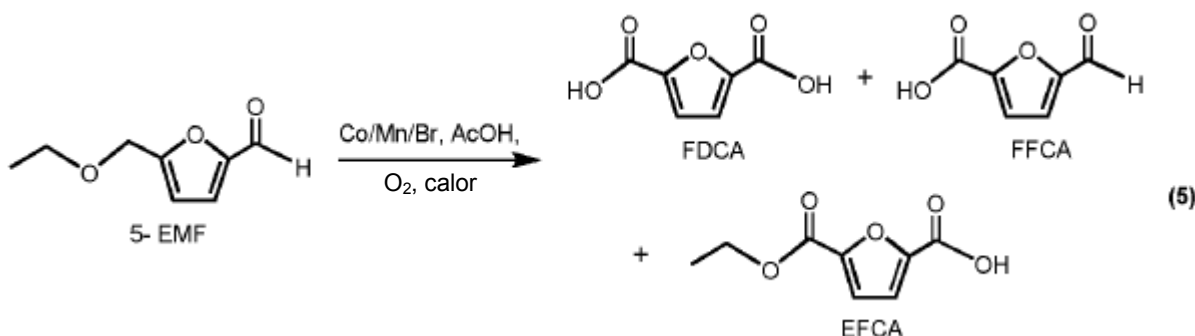


- La oxidación de 5-AMF (que no pertenece a la invención), que contiene un éster oxidable y restos de aldehídos, produjo FDCA, FFCA, y ácido acético, como se puede ver en la ecuación 4. Los ejemplos 2a a 2b (**Tabla 2**) demuestran que un mínimo de 99% de pureza de sólido de FDCA con b* de aproximadamente 7 o menos se puede lograr por el uso de cobalto, manganeso y el sistema catalizador de ácido bromhídrico acuoso.



La oxidación de 5-EMF (que no pertenece a la invención), que contiene un éster oxidable y restos aldehído, produjo FDCA, FFCA, 5-(etoxicarbonil)furan-2-ácido carboxílico (EFCA) y ácido acético, como se puede ver en la ecuación 5.

Los ejemplos 3a a 3d (Tabla 3) muestran que un mínimo de 96% de pureza de sólido de FDCA con b* de aproximadamente 6 o menos se puede lograr por el uso de cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso sistema catalizador.



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

10 Tabla 1. Resultados de las reacciones de semi-lotes llevados a cabo como se describió con anterioridad por el uso de un insumo de 5-HMF. *

Ejemplo	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Temp. (°C)	Rendimiento de FDCA (%)	Rendimiento de FFCA (%)	Composición sólida		
							FDCA	FFCA	b*
1a	2000	93,3	3000	132	89,4	00,58	99,20	0,81	5,845
1b	2000	93,3	3000	132	88,6	0,8	98,67	0,77	6,175

*P = 9,1 bar (130 psig).

Tabla 2. Resultados de las reacciones de semi-lotes llevados a cabo como se describió con anterioridad por el uso de un insumo de 5-AMF. *

Ejemplo	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Temp. (°C)	Rendimiento de FDCA (%)	Rendimiento de FFCA (%)	Composición sólida		
							FDCA	FFCA	b*
2a	2500	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 = 9,1 bar (130 psig).

15 Tabla 3. Resultados de las reacciones de semi-lotes llevados a cabo como se describió con anterioridad por el uso de un insumo de EMF. *

Ejemplo	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Temp. (°C)	Rendimiento de FDCA (%)	Rendimiento de FFCA (%)	Rendimiento 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	930,5	3000	130	88,0	0,09	0,43	99,20	0,09	0,05	5,845
3d	2000	930,5	3000	105	86,0	2,92	1,40	96,22	2,90	0,15	0,98

*P = 9,1 bar (130 psig).

Conjunto de Ejemplos 2

Se llevó a cabo la oxidación con aire de 5-HMF por el uso del sistema catalizador de cobalto, manganeso y bromo iónico en 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 valor b* del sólido se midió por el uso de un instrumento Hunter Ultrascan XE. Como se muestra en la **Tabla 4**, se han descubierto condiciones que para generar rendimientos de FDCA de hasta 89,4%, b* < 6, y una bajo quema de carbono (<0,0006 mol/min CO + CO₂) (Los Ejemplos 4a y 4b son para comparación).

Tabla 4. Resultados de las reacciones de semi-lotes. *

Ejemplo	Fuente de bromuro	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Rendimiento de FDCA (%)	Rendimiento de FFCA (%)	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (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 = 9,1 bar (130 psig), CO_x (mol/min) = CO (mol/min) + CO₂ (mol/min).

Conjunto de Ejemplos 3

En los Ejemplos 5a a 5h, se transfirieron ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en la Tabla 5 a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Cobalto, manganeso y bromo iónico se proporcionaron como acetato de cobalto (II) tetrahidratado, acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 3,5 bar (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 colocó en la mezcla a una tasa de 0,833 ml/min por medio de una bomba Isco de alta presión (esto es t = 0 para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio del insumo de 5-HMF, 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético se introdujo por el uso de un tanque inyector para iniciar la reacción. El insumo se detuvo después de 1 hora y la reacción continuó durante una hora adicional en las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Después 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 luego dos veces con 100 ml de agua DI. El FDCA en bruto lavado se secó en un horno a 110 °C bajo vacío hasta el día siguiente y después 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 escape se analizó para CO y CO₂ por medio de ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ 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 partido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm ID) revestida 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 inicial de cabeza de la columna de 29,5 psi y un flujo inicial de la columna 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 mantuvo 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 durante 5 minutos, posteriormente, 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

5 muestra preparada se inyectó con una relación de división de 40:1. Se utilizó el software del 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 muestra en un vial GC y la adición de una solución de 200,0 µl de ISTD (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con 1% de TMSCl (trimetilclorosilano) al vial 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.

10 Medición del pH. El electrodo para la determinación del pH no acuoso y milivoltios era un electrodo de serie N6480 de Schott. La solución de llenado LiCl/EtOH se reemplazó con (Et)₄N⁺ Br/etilenglicol. La respuesta del electrodo se controló por medio del software Multi-T 2,2 a través de una caja de interfaz Sensolab serie Jensen Systems cdv-70. Los tampones (pH 4 y 7) se adquirieron de VWR, y la solución de llenado de (Et)₄N⁺ Br/etilenglicol era de Metrohm.

15 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 permitiendo que el electrodo se equilibrara con cada uno durante dos a tres minutos antes de calibrarse en el respectivo nivel. Una vez que el electrodo se calibró dentro de 97,5% de una pendiente de 59,2 milivoltios, las muestras se cortaron 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 alrededor de la mitad de la corredera de unión. Una vez que la muestra y el electrodo estaban listos, se midió la muestra de pH no acuoso durante un periodo de tres minutos. El tiempo era suficiente para el equilibrio entre el electrodo y la muestra. Entre cada medición de la muestra, el electrodo se enjuagó con agua de grado Millipore y se limpió con un *Kimwipe*. Los resultados se registraron en la unidades de pH no acuosas. También se registraron los resultados de milivoltios.

Medición del color.

- 1) Montar el troquel de la prensa Carver como se indica en las instrucciones --- colocar el troquel en la base y colocar el cilindro inferior de 40 mm con el lado pulido orientado hacia arriba.
- 25 2) Colocar una taza 40 mm de plástico (Chemplex Plasticup, 39,7 x 6,4 mm) en el troquel.
- 3) Llenar la taza con la muestra a ser analizada. La cantidad exacta de la muestra añadida no es importante.
- 4) Colocar el cilindro superior de 40 mm con el lado pulido orientado hacia abajo en la muestra.
- 5) Insertar el émbolo en el troquel. No se debe exhibir una "inclinación" en el troquel montado.
- 6) Colocar el troquel en la prensa Carver, asegurándose de que esté cerca del centro de la placa inferior. Cerrar la puerta de seguridad.
- 30 7) Elevar el troquel hasta que la placa superior haga contacto con el émbolo. Aplicar > 20.000 libras de presión. Luego permitir que el troquel 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 troquel.
- 35 9) Desmontar el troquel y retirar la taza. Colocar la taza en una bolsa de plástico marcada (Nasco Whirl-Pak 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: RSIN-LAV (Vista de Área Grande-Reflectancia Especular Incluida)

Mediciones:

40 CIE L* a* b*

CIE X Y Z

11) Estandarizar el instrumento como 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.

45 12) Ejecutar un estándar de mosaico verde por el uso del mosaico blanco certificado y comparar los valores de CIE X, Y, y Z obtenidos contra los valores certificados del mosaico. Los valores obtenidos deben ser de ± 0,15 unidades de cada escala de los valores indicados.

13) Analizar la muestra en la bolsa por medio de la presión contra el puerto de reflectancia y la obtención del espectro y los valores L*, a*, b*. Obtener lecturas duplicadas y promediar los valores para el informe.

Interpretación de resultados:

Los Ejemplos 5c, 5d, 5e y 5f (Tabla 5) que utilizan sistemas catalizadores que consiste en cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso o ácido bromhídrico acuoso y bromuro de sodio como una fuente de bromuro produjeron aproximadamente 90% de rendimiento de FDCA, impurezas coloreadas mínimas (medidas por medio de b*) y un nivel mínimo de CO y CO₂ (CO_x, mol/min) en el gas de escape. Una de las razones para las diferencias en la actividad entre hidrobromuro y bromuro de sodio, en una reacción por lotes individual, es debido a la oxidación más rápida de HBr por Mn(III), como se puede ver en la ecuación 6, que el bromuro de sodio (que es alrededor de 22 veces más rápido: Jiao, X. J.; Espenson, J. H. *Inorg. Chem.* 2000, 39, 1549). La actividad de medios de reacción de ácido o bromuro de sodio bromhídrico se puede incrementar por medio de la adición de un ácido fuerte Brønsted (tal como ácido triflico, HCl, etc.).



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. Los ejemplos 5a y 5b también son comparativos.

Es muy importante tener en cuenta que en un proceso continuo en las mismas condiciones como se describe en este informe de la invención (llevado a cabo como un proceso por lotes) se espera un rendimiento mayor que 90% de FDCA debido a un suministro eficiente de oxígeno y mezclado.

Tabla 5. Resultados de las reacciones de semi-lotes llevados a cabo como se describió con anterioridad. *

Ejemplo	Fuente de bromuro	Conc. de Co (ppm)	Conc. de Mn (ppm)	Conc. de Br (ppm)	Rendimiento de FDCA (%)	Rendimiento de FFCA (%)	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (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 + NaBr sólido	2000	93,3	3000	91,7	0,96	0,008	0,07	0,000650	-0,63	8,185
5f	HBr acuoso + NaBr 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_x (mol/min) = CO (mol/min) + CO₂ (mol/min). FFCA = ácido 5-formilfuran-2-carboxílico.

20 Conjunto de Ejemplos 4

En los Ejemplos 1 a 34, 72, 73, 85, 86, 91, 92 y 93, se transfirieron ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las Tablas 6 y 7 a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Cobalto, manganeso y bromo iónico se proporcionaron como acetato de cobalto (II) tetrahidratado, acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio/ácido bromhídrico acuoso respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 3,4 bar (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 colocó en la mezcla a una tasa de 0,833 ml/min por medio de una bomba Isco de alta presión (esto es t = 0 para el tiempo de

reacción). Después de 30 segundos desde el inicio del insumo de 5-HMF, 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético se introdujo por el uso de un tanque inyector para iniciar la reacción. El insumo se detuvo después de 1 hora y la reacción continuó durante una hora adicional en las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Después 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 luego dos veces con 100 ml de agua DI. El FDCA en bruto lavado se secó en un horno a 110 °C bajo vacío hasta el día siguiente y después 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 GC típico para la muestra de FDCA en bruto aislada se muestra en la Figura 2. La pureza de este sólido se confirmó por medio de espectroscopía de RMN, en las Figuras 3 y 4.

El gas de escape se analizó para CO y CO₂ por medio de ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ 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 partido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm ID) revestida 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 inicial de cabeza de la columna de 29,5 psi y un flujo inicial de la columna 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 mantuvo 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 durante 5 minutos, posteriormente, 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 relación de división de 40:1. Se utilizó el software del 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 muestra en un vial GC y la adición de una solución de 200,0 μl de ISTD (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 μl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con 1% de TMSiCl (trimetilclorosilano) al vial 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 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 bromo para determinar las condiciones óptimas y las composiciones de catalizador que producen un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de quema de carbono. En esta invención, la relación en peso de cobalto a 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.

Como se puede observar en la Figura 5, bajo 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 incrementa con el incremento de las concentraciones de cobalto y bromo.

Se utilizaron los datos presentados en la Tabla 6 para desarrollar un modelo polinómico teórico para predecir el rendimiento de FDCA bajo diferentes condiciones, como se puede ver en la ecuación 7. Los ejemplos de rendimientos FDCA predichos por el uso de este modelo se presentan en la Tabla 7. Los experimentos Núm. 72, 73, 85, y 86, en la Tabla 7, se llevaron a cabo en las condiciones predichas. Como se puede observar a partir de los resultados, concuerdan bien con los valores previstos dentro del error experimental.

Los Ejemplos 91 a 93, en la Tabla 8, se llevaron a cabo bajo las condiciones de las Solicitudes de Patente de los Estados Unidos (US2003/0055271 A1) por el uso de nuestra configuración. Como se puede observar a partir de las Tablas 6, 7 y 8, las condiciones de la solicitud de patente dieron un rendimiento muy inferior de FDCA de la presente invención.

Tabla 6. Resultados de las reacciones de semi-lotes llevadas a cabo como se describió con anterioridad.

* Relación en peso de Cobalto a Manganeso = 21 para todos los experimentos.

Operación	A: Tempe- ratura	B: Presión	C: Conc. de Cobalto	C: Conc. de Br	% de conversión	% de rendimien- to de FDCA	% de rendimien- to de FFCA	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (mol/min)
1	130	200	4000	1500	99.26	75.7	1.1	0.011	0.098	0.00063
2	135	450	3000	2250	99.1	67.3	0.98	0.032	0.163	0.00163
3	180	200	4000	3000	100	68.7	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	135	450	3000	2250	99.07	67.2	0.07	0.031	0.156	0.00158
7	130	700	4000	3000	100	78	0.34	0.017	0.183	0.00167
8	130	200	2000	3000	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	135	450	3000	2250	99.36	70.9	0.148	0.032	0.16	0.00160
11	130	700	2000	1500	99.84	69	0.79	0.024	0.198	0.00160
12	180	200	4000	1500	99.26	53.3	0.003	0.061	0.185	0.00205
13	135	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	0.009	0.083	0.00077
16	130	700	4000	1500	99.9	73.9	0.87	0.018	0.129	0.00123
17	135	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	0.038	0.0193	0.00064
20	180	700	2000	1500	100	54.3	0.55	0.053	0.175	0.00190
21	135	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	0.00068
24	200	450	3000	2250	100	23.8	0	0.156	0.296	0.00052
25	135	450	3000	2250	99.89	66.2	0.143	0.028	0.154	0.00152
26	135	50	3000	2250	99.05	79	0.075	0.019	0.109	0.00107
27	135	450	3000	1500	98.14	67.4	0.18	0.032	0.15	0.00152
28	135	950	3000	2250	99.94	62.8	0.118	0.034	0.164	0.00165
29	135	450	3000	2250	99.81	68.9	0.083	0.027	0.152	0.00149
30	105	450	3000	2250	97.12	66.9	3.56	0.013	0.099	0.00093
31	135	450	4000	2250	99.92	66.4	0.06	0.032	0.158	0.00158
32	135	450	3000	3750	100	68.8	0.178	0.026	0.151	0.00148
33	135	450	3000	2250	99.76	72	0.1	0.027	0.154	0.00151
34	135	450	2000	2250	99.89	70.3	0.54	0.02	0.13	0.00125

ES 2 712 953 T3

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

Número	Temperatura	Presión	Conc. de Cobalto	Conc. de Br	Rend. de FDCA	Rend. 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	1,4836
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
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. Resultado Experimental. *	132	130	2000	3000	81,5	0,79
73. Resultado Experimental. *	132	130	2000	3000	81,6	0,81
74. Resultado Experimental. *	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. Resultado Experimental. *	135	50	3066	3000	85,3	0,86
86. Resultado Experimental. *	135	50	3066	3000	83,2	0,96
87	134	50	4000	1527	79,7531	0,668935
88	135	206	2262	3000	78,9815	0,792438
89	132	50	2000	2052	78,3528	1,25619
90	137	627	2000	3000	75,8366	0,489432

* Relación en peso de Cobalto a Manganeso = 21 para todos los experimentos.

Tabla 8. Reacciones llevadas a cabo por el uso de las condiciones de la solicitud de patente (US20030055271A1).^a

Operación	A: Temp	B: Presión	C: Conc de Co	D: Conc de Br	% de conversión	% de rendimiento de FDCA	% de rendimiento de FFCA	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (mol/min)
Patente (US2003/0055271A1)	125	950	406	1102		44,7	2,4			
91b	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 ^b	100	950	406	1102	60,51	0,5	4,4	0,005	0,028	0,00028
93 ^b	100	950	406	1102	64,33	0,9	2,7	0,005	0,031	0,00030

^a Relación de Cobalto a Manganeso = 1. ^b Picos desconocidos en la GC.

5 Conjunto de Ejemplos 5 (Comparativo)

En los Ejemplos 9a a 11b, se transfirieron ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las Tablas 9, 10 y 11 a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Cobalto, manganeso y bromo iónico se proporcionaron como acetato de cobalto (II) tetrahidratado, 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 la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Una solución de 5-MF/5-AMF/5-EMF en ácido acético se colocó en la mezcla a una tasa de 0,833 ml/min por medio de una bomba Isco de alta presión (esto es t = 0 para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio del insumo de sustrato, 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético se introdujo por el uso de un tanque inyector para iniciar la reacción. El insumo se detuvo después de 1 hora y la reacción continuó durante una hora adicional en las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Después 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 luego dos veces con 100 ml de agua DI. El FDCA en bruto lavado se secó en un horno a 110 °C bajo vacío hasta el día siguiente y posteriormente 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 escape se analizó para CO y CO₂ por medio de ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ por medio de un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, Modelo 1440).

25 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 partido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm ID) revestida 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 inicial de cabeza de la columna de 29,5 psi y un flujo inicial de la columna 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 mantuvo 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, posteriormente, 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 relación de división de 40:1. Se utilizó el software del 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 muestra en un vial GC y la adición de una solución de 200,0 μl de ISTD (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 μl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con 1% de TMSCI (trimetilclorosilano) al vial 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 resultados:

Estudios de insumos de 5-AMF:

La oxidación de 5-AMF, que contiene un éster y restos aldehídos oxidables, produjo FDCA, FFCA, y ácido acético, como se puede ver 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 condiciones óptimas y las composiciones de catalizador que producen un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de quema de carbono. En esta invención, la relación en peso de cobalto a 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 iniciación e 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.

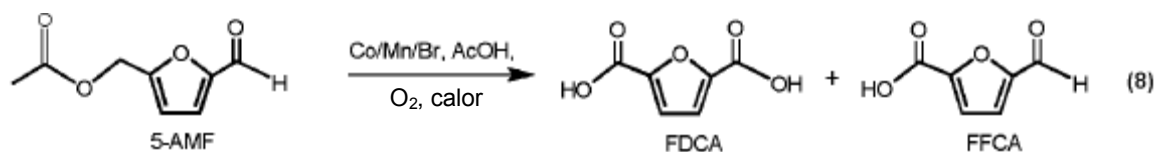


Tabla 9. Resultados de las reacciones de semi-lotes llevados a cabo como se describió con anterioridad por el uso de un insumo de 5-AMF.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2
Operación	Temp. (°C)	Presión (psig)	Conc. de Cobalto (ppmw)	Conc. de Br (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

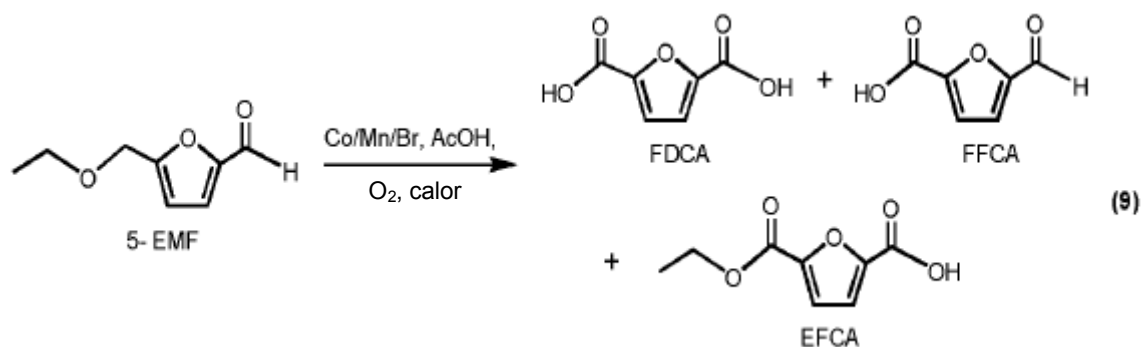
15 * Relación en peso de Cobalto a Manganeso = 21 para todos los experimentos 130 psig = 9,1 bar

Como se puede observar en la Figura 6, bajo 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 incrementar con el incremento de las concentraciones de cobalto y bromo.

20 Es importante tener en cuenta que el mismo rendimiento y selectividad se pueden obtener con insumos mixtos de 5-HMF y 5-AMF con relaciones variables de los dos componentes.

Estudio de insumo de 5-EMF:

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



5 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 producen 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 relación en peso de cobalto a 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.

Tabla 10. Resultados de las reacciones de semi-lotes llevados a cabo como se describió con anterioridad por el uso de un insumo de 5-EMF. *

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3
Operación	Temp. (°C)	Presión (psig)	Conc. de Cobalto (ppmw)	Conc. de Br (ppmw)	% de rendimiento de FDCA	% de rendimiento de FFCA	% de rendimiento 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	0,0096	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

10 * Relación en peso de Cobalto a Manganeso = 21 para todos los experimentos

130 psig = 9,1 bar

15 Como se puede observar en 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 pueden obtener con insumos mixtos de 5-HMF y 5-EMF con relaciones variables de los dos componentes.

Estudio de insumo de 5-MF:

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

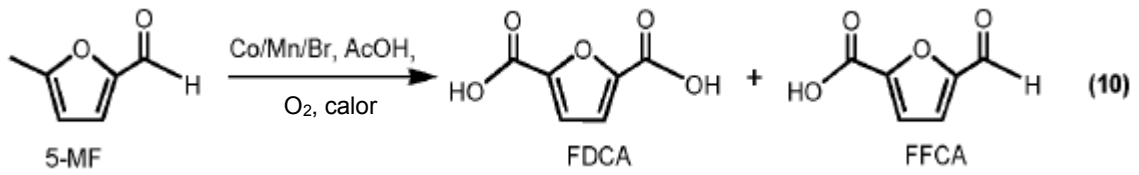


Tabla 11. Resultados de las reacciones de semi-lotes llevados a cabo como se describió con anterioridad por el uso de un insumo de 5-MF. *

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3
Operación	Temp. (°C)	Presión (psig)	Conc. de Cobalto (ppmw)	Conc. de Br (ppmw)	% de conversión	% de rendimiento de FDCA	% de rendimiento 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

* Relación en peso de Cobalto a Manganeso = 21.

5 130 psig = 9,1 bar; 400 psig = 28 bar

Es muy importante tener en cuenta que en un proceso continuo en las mismas condiciones como se describe en este informe de la invención (que se llevó a cabo como un proceso por lotes) con insumos diferentes, se esperan rendimientos incluso más altos de FDCA en bruto debido a la mezcla eficiente, concentraciones relativamente bajas de productos intermedios reactivos, y otras razones familiares para aquéllos con experiencia en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Método de producción de una composición de ácido carboxílico, la composición comprende:

(a) ácido furan-2,5-dicarboxílico en una cantidad mayor que 92 por ciento en peso;

5 (b) FFCA en un intervalo de 0,1 a 4,0 por ciento en peso;

caracterizado por que la composición tiene un valor de b^* menor que 10, el método de medición se define en la descripción, el método comprende los siguientes pasos (a) y (b):

10 (a) la oxidación en una zona de oxidación primaria de por lo menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable que comprende 5-HMF en la presencia de una corriente de disolvente que comprende un disolvente de ácido orgánico saturado que tiene de 2 a 6 átomos de carbono con la presencia de agua y un sistema catalizador a una temperatura de 100 °C a 220 °C para producir una composición de ácido carboxílico; en la que dicha composición de ácido carboxílico comprende FDCA; en la que dicha zona de oxidación primaria comprende por lo menos un reactor de oxidación y en el que dicho sistema 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, 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 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;

15 (b) la purificación de dicha composición de ácido carboxílico para producir una composición de ácido carboxílico purificado y secado; en la que dicha purificación comprende un paso de cristalización, un paso de filtración y un paso de secado.

20 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho reactor de oxidación comprende una columna de burbujas.

25 3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho sistema 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, 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 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.

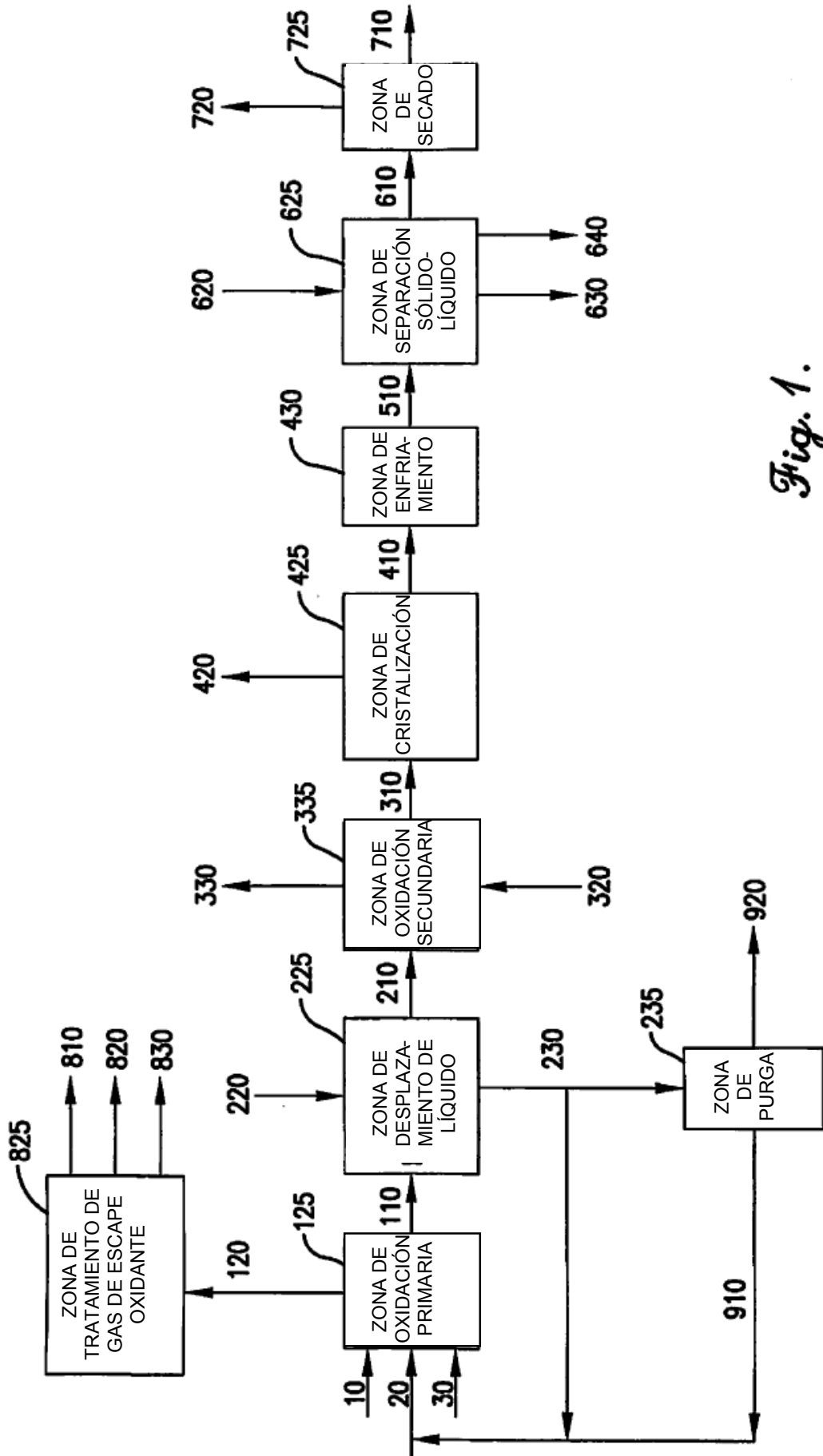


Fig. 1.

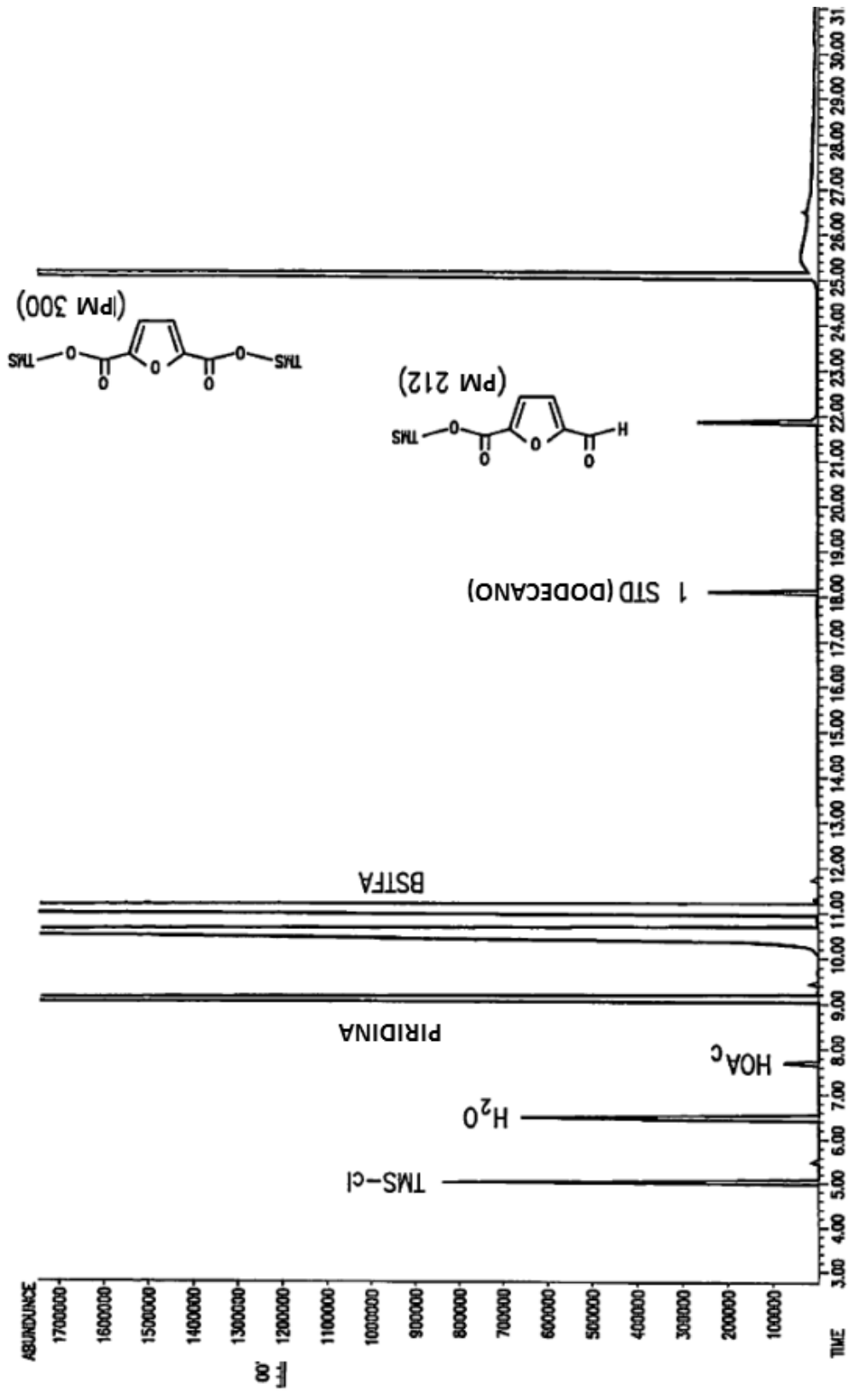


Fig. 2.

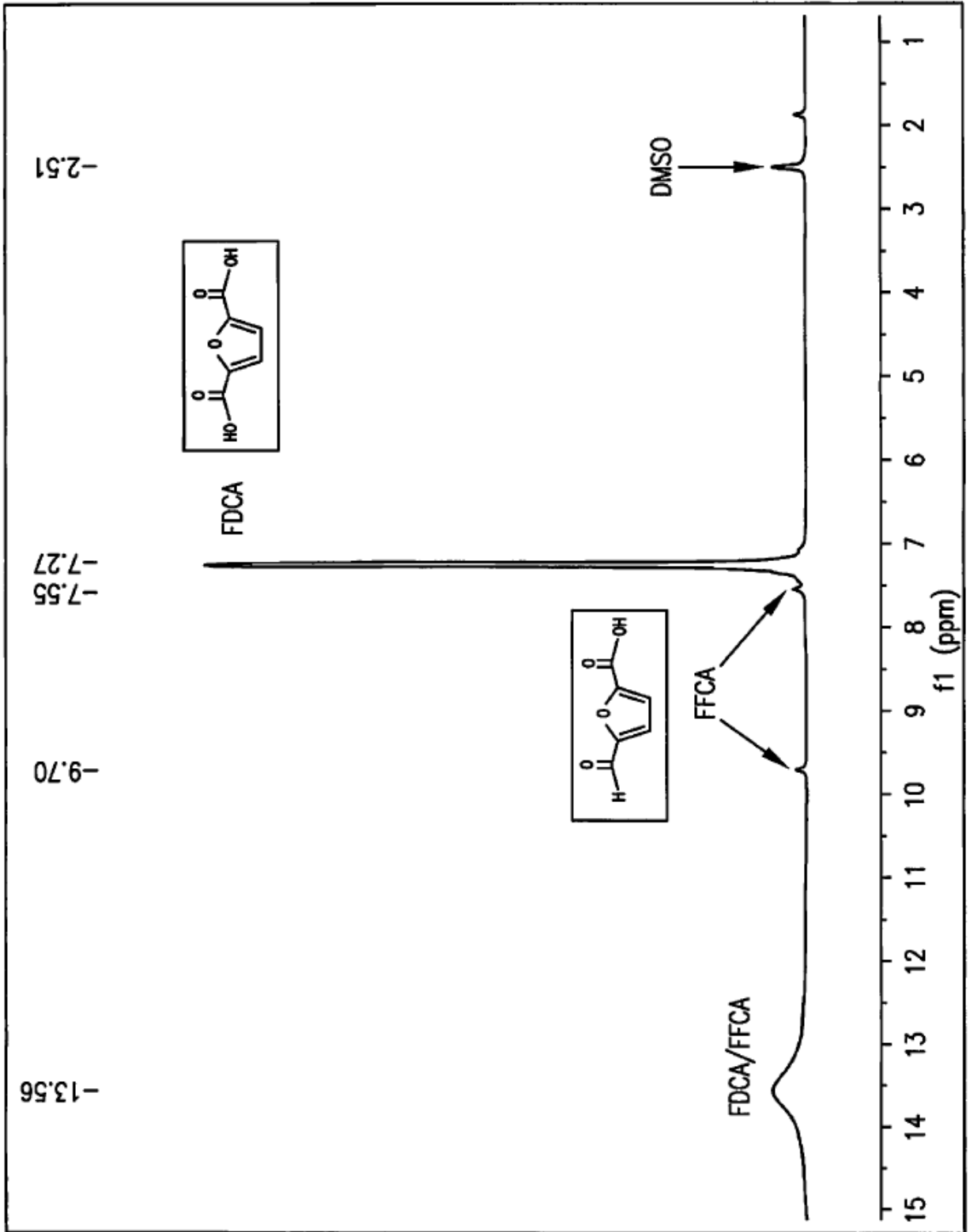


Fig. 3

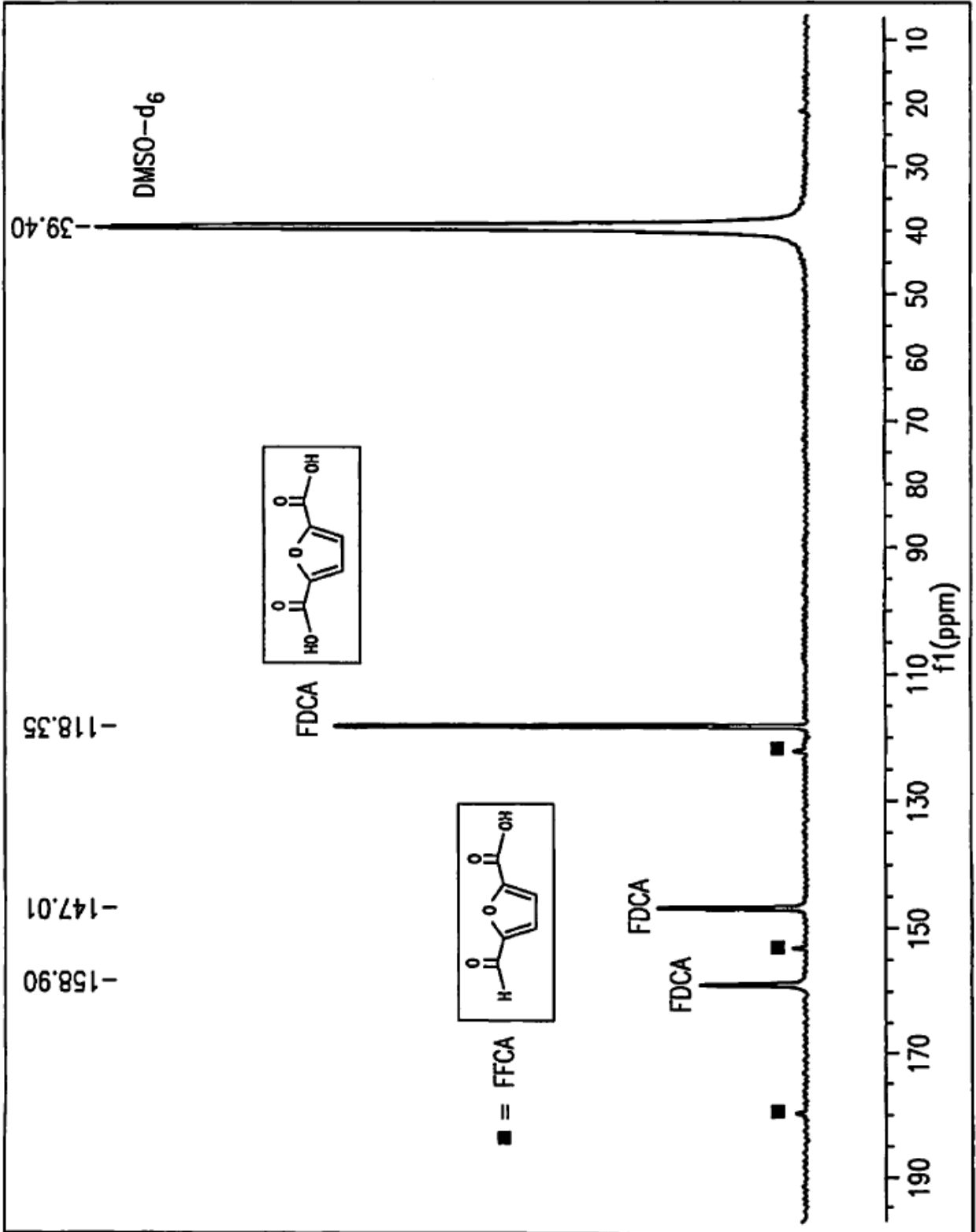


Fig. 4

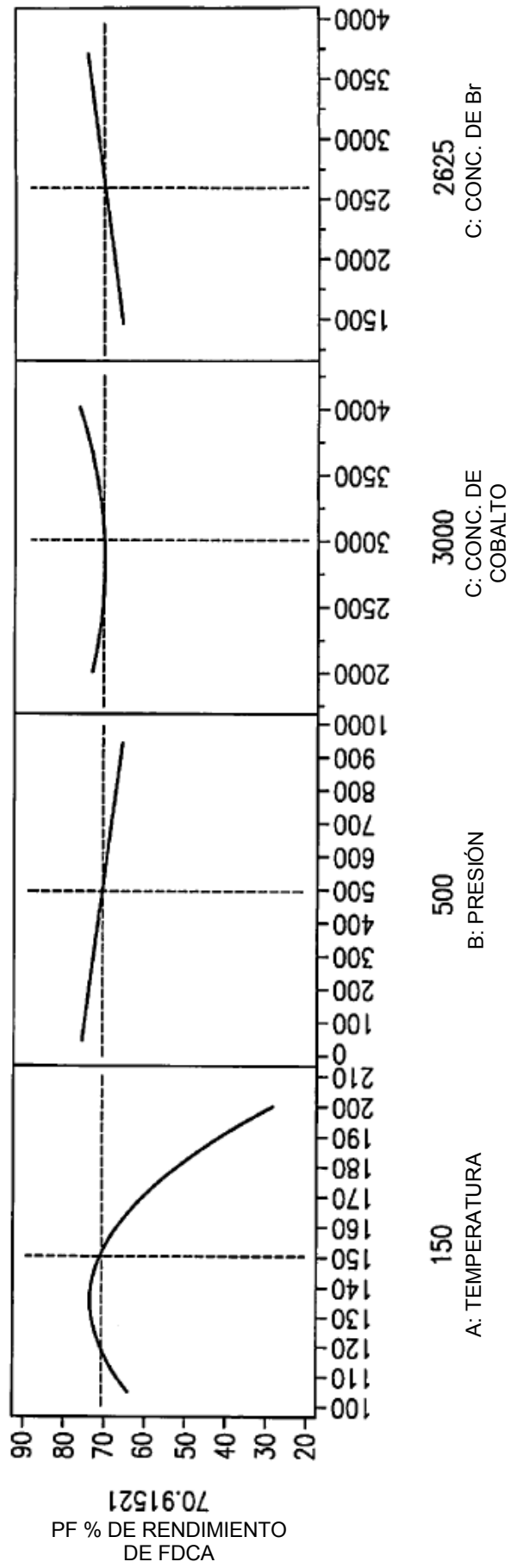


Fig. 5.

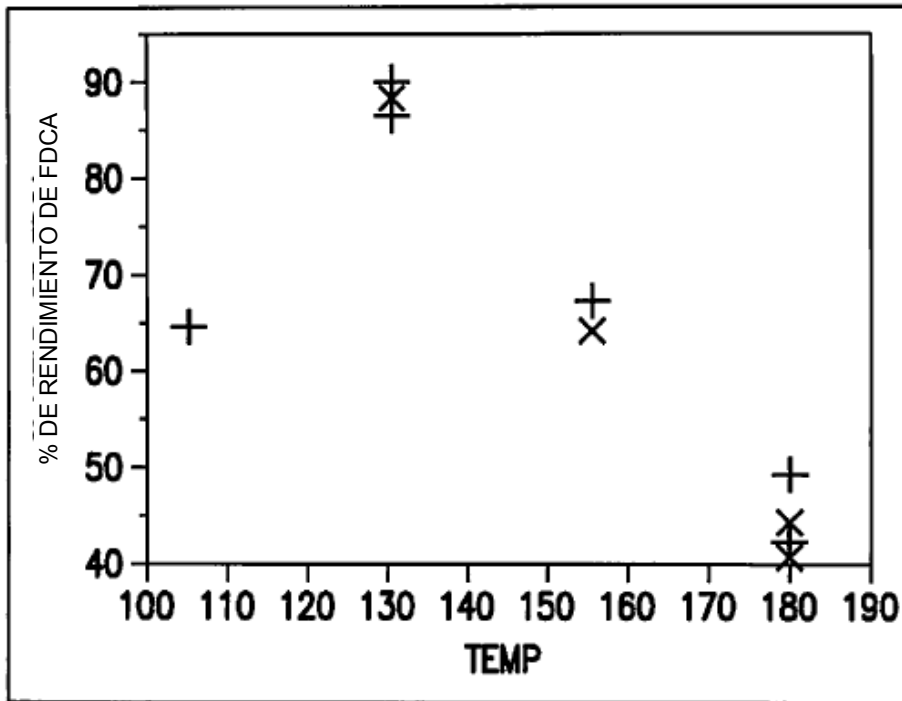


Fig. 6.

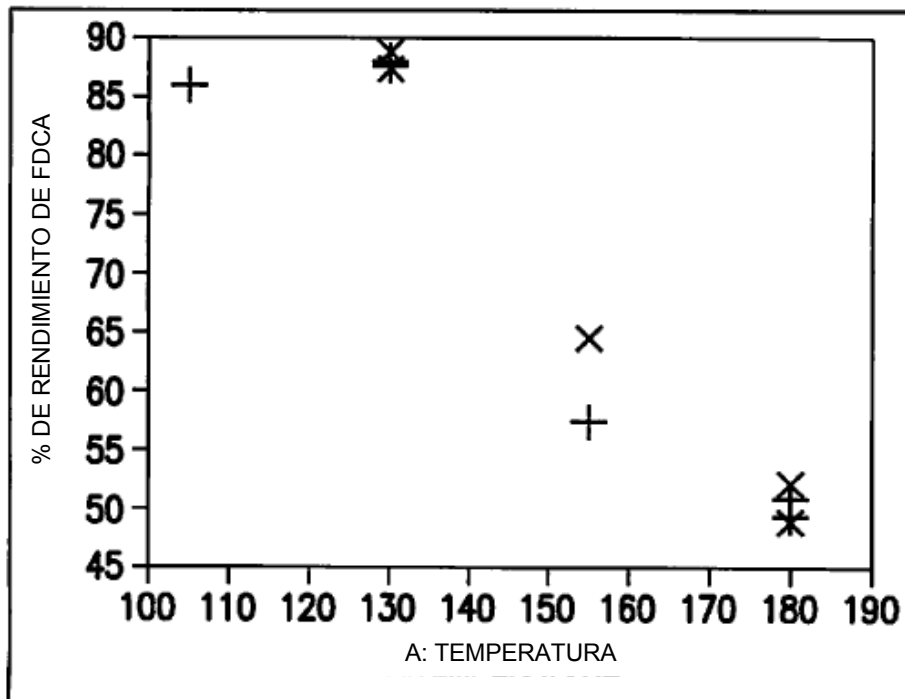


Fig. 7.