

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 744 617**

51 Int. Cl.:

C07D 307/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.07.2013 PCT/US2013/050794**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14014979**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2013 E 13819598 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 2875008**

54 Título: **Un procedimiento de oxidación para producir un producto de ácido carboxílico purificado por medio de desplazamiento de disolvente y posterior oxidación**

30 Prioridad:

20.07.2012 US 201213553976

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

25.02.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JANKA, MESFIN, EJERSSA;
PARKER, KENNY, RANDOLPH;
MOODY, PAULA;
SHAIKH, ASHFAQ, SHAHANAWAZ;
PARTIN, LEE, REYNOLDS;
BOWERS, BRADFORD, RUSSELL y
MORROW, MICHAEL, CHARLES**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 744 617 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 procedimiento de oxidación para producir un producto de ácido carboxílico purificado por medio de desplazamiento de disolvente y posterior oxidación

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de ácidos carboxílicos. El procedimiento comprende oxidar al menos un compuesto oxidable seleccionado del siguiente grupo: 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alquilfurfurales (5-R"-furfural, donde R" = alquilo, cicloalquilo y arilo), materias primas mixtas de 5-HMF y ésteres de 5-HMF y materias primas mixtas de 5-HMF y éteres de 5-HMF y materias primas mixtas de 5-HMF y 5-alquilfurfurales como se define en la reivindicación 1.

Antecedentes de la invención

- 15 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido tereftálico y el ácido isoftálico, se utilizan para producir una variedad de productos tipo poliésteres. Ejemplos importantes de los cuales son poli(tereftalato de etileno) y sus copolímeros. Estos ácidos dicarboxílicos aromáticos se sintetizan mediante la oxidación catalítica de los compuestos dialquil aromáticos correspondientes que se obtienen a partir de combustibles fósiles, lo cual se describe en la Solicitud de Patente de EE.UU. 2006/0205977 A1.

- 20 Existe un creciente interés en el uso de recursos renovables como materias primas para la industria química, principalmente debido a la reducción progresiva de las reservas fósiles y a sus impactos ambientales relacionados. El ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) es un producto intermedio versátil considerado como una alternativa derivada de biomasa más prometedora al ácido tereftálico y al ácido isoftálico. Al igual que los diácidos aromáticos, el FDCA se puede condensar con dioles como el etilenglicol para hacer resinas de poliéster similares al tereftalato de polietileno (PET) (Gandini, A.; Silvestre, A.J.; Neto, C.P.; Sousa, A.F.; Gomes, M.J. *Poly. Sci. A* **2009**, 47, 295). El FDCA se ha preparado por oxidación de 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) bajo aire usando catalizadores homogéneos como se describe en el documento US2003/0055271 A1 y en Partenheimer, W.; Grushin, V.V. *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 102-111. Sin embargo, lograr altos rendimientos ha resultado difícil. Se reportó un rendimiento máximo de 44,8% usando el sistema de catalizadores de Co/Mn/Br y se reportó un rendimiento máximo de 60,9% usando la combinación de catalizadores de Co/Mn/Br/Zr.

- 30 El FDCA bruto obtenido mediante los procedimientos de oxidación tiene que purificarse antes de que sea adecuado para aplicaciones de uso final. La solicitud de patente JP, JP2009-242312A, describió el procedimiento de purificación de FDCA bruto usando hidróxido de sodio/hipoclorito de sodio y/o peróxido de hidrógeno seguido de un tratamiento ácido de la sal disódica para obtener FDCA puro. Este procedimiento de purificación de múltiples etapas genera subproductos sin valor.

- Por lo tanto, existe una necesidad en la industria química de un procedimiento económico y de alto rendimiento para la purificación de FDCA bruto que no produzca productos de desecho y se preste a etapas fáciles de separación.

- 35 Los documentos W02012/161973, W02010/132740 y US2003/ 0055271 describen procedimientos para la síntesis de FDCA.

Breve descripción de los dibujos

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

- 40 La Figura 2 ilustra una realización de la invención, que muestra el efecto de la temperatura y el tiempo de reacción sobre b*.

Descripción detallada

La invención se define mediante las reivindicaciones adjuntas.

- 45 La descripción que sigue está sujeta a esta limitación. Debe entenderse que lo siguiente no pretende ser una lista exclusiva de términos definidos. Se pueden proporcionar otras definiciones en la descripción anterior, tales como, por ejemplo, cuando se acompaña el uso de un término definido en contexto.

Como se usa en el presente documento, los términos "uno(a)", y "el(la)" significan uno o más.

- 50 Como se usa en el presente documento, el término "y/o", cuando se usa en una lista de dos o más elementos, significa que uno cualquiera de los elementos listados se puede emplear por sí mismo o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los elementos listados. Por ejemplo, si se describe que una composición contiene 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.

Como se usa en el presente documento, los términos "que comprende", "comprende" y "comprenden" son términos de transición abiertos que se usan para hacer la transición de un tema recitado antes del término a uno o más elementos recitados después del término, donde el elemento o elementos listados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que componen el tema.

- 5 Como se usa en el presente documento, los términos "que tiene", "tiene" y "tienen" tienen el mismo significado abierto que "comprende", "comprende" y "comprenden" proporcionados anteriormente.

Como se usa en el presente documento, los términos "que incluye", "incluye" e "incluyen" tienen el mismo significado abierto que "comprende", "comprende" y "comprenden" proporcionados anteriormente.

- 10 La presente descripción usa intervalos numéricos para cuantificar ciertos parámetros relacionados con la invención. Debe entenderse que cuando se proporcionan intervalos numéricos, dichos intervalos deben interpretarse como un soporte literal para las limitaciones de reivindicaciones que sólo recitan el valor más bajo del intervalo, así como las limitaciones de reivindicaciones que sólo recitan el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico descrito de 10 a 100 proporciona soporte literal para una reivindicación que recita "mayor que 10" (sin límites superiores) y una reivindicación que recita "menos que 100" (sin límites inferiores).

- 15 La presente descripción usa valores numéricos específicos para cuantificar ciertos parámetros relacionados con la invención, donde los valores numéricos específicos no son expresamente parte de un intervalo numérico. Debe entenderse que cada valor numérico específico proporcionado en este documento debe interpretarse como un 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 y 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 amplio intervalo numérico de -4°C a 37°C (16,5°C +/- 20,5°C) [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) [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) [53°F a 71°F (62°F +/- 9°F)]. Estos intervalos numéricos amplios, intermedios y estrechos deben aplicarse no sólo a los valores específicos, sino también a las diferencias entre estos valores específicos. Por lo tanto, 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 amplio, intermedio y estrecho para la diferencia de presión entre estas dos corrientes serían 1,75 bar a 6,9 bar (25 a 99 psi), 3,0 bar a 5,7 bar (43 a 81 psi) y 3,7 bar a 5 bar (53 a 71 psi), respectivamente.

- En una realización de la invención, se proporciona un procedimiento para producir una composición de ácidos carboxílicos y/o un ácido carboxílico **710** purificado seco que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA). Las realizaciones del procedimiento se representan en la **Figura 1**. El procedimiento comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente **30** de materia prima oxidable en presencia de una corriente **10** de gas oxidante, una corriente **20** de disolvente y al menos un sistema catalítico. La corriente **30** de materia prima oxidable comprende al menos un compuesto oxidable adecuado para producir una composición **110** de ácidos carboxílicos que comprende FDCA. La cantidad de FDCA en la composición **110** de ácidos carboxílicos puede variar de más que 10 por ciento en peso en la composición **110** de ácidos carboxílicos, más que 20 por ciento en peso en la composición **110** de ácidos carboxílicos, más que 30 por ciento en peso en la composición **110** de ácidos carboxílicos. La composición **110** de ácidos carboxílicos comprende FDCA y disolvente.

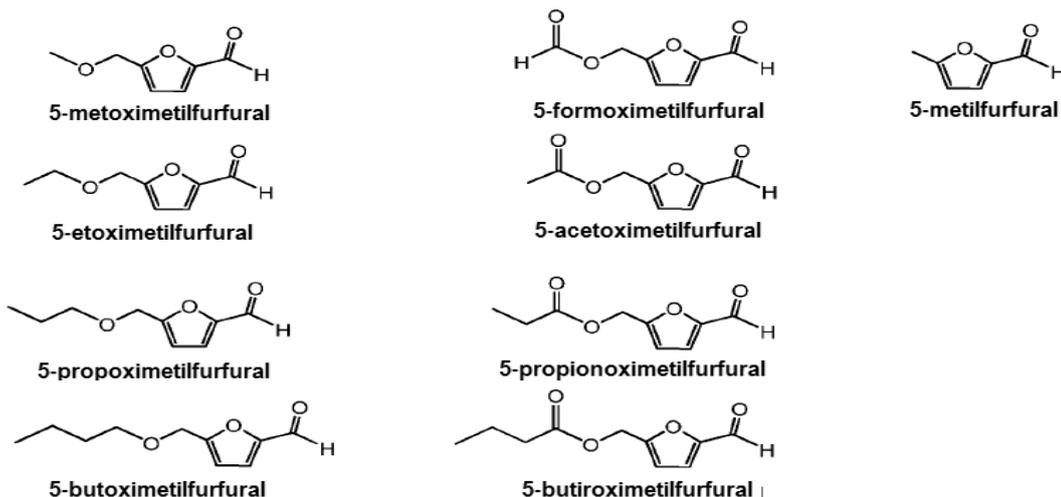
- La corriente **30** de materia prima oxidable comprende al menos un compuesto oxidable seleccionado del grupo que consiste en 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural fueron R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alquifurfurales (5-R"-furfural, donde R" = alquilo, cicloalquilo y arilo), materias primas mixtas de ésteres de 5-HMF y 5-HMF, materias primas mixtas de éteres 5-HMF y 5-HMF, materias primas mixtas de 5-HMF y 5-alquifurfurales para generar una composición de ácidos carboxílicos que comprende FDCA. El procedimiento incluye la eliminación de impurezas de la composición **110** de ácidos carboxílicos en una zona **225** de desplazamiento de líquido para formar una corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas. La corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas se trata adicionalmente en una zona **335** de oxidación secundaria para producir una corriente **310** tipo suspensión de oxidación secundaria que se puede dirigir a una zona **425** de cristalización para formar una corriente **410** tipo suspensión cristalizada. La corriente **410** tipo suspensión cristalizada se enfría en una zona **430** de enfriamiento y la corriente **510** enfriada tipo suspensión cristalizada se puede dirigir a una zona **625** de separación sólido-líquido para generar una corriente **610** de torta húmeda purificada que comprende FDCA que se seca en una zona de secado **725** para generar un ácido carboxílico **710** seco y purificado que comprende FDCA purificado.

La invención proporciona un procedimiento para producir un ácido carboxílico **710** purificado y seco que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) seco y purificado y comprende las siguientes etapas que se definen en la reivindicación 1:

La **etapa (a)** comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente **30** de materia prima oxidable en

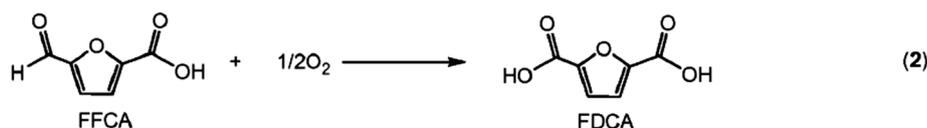
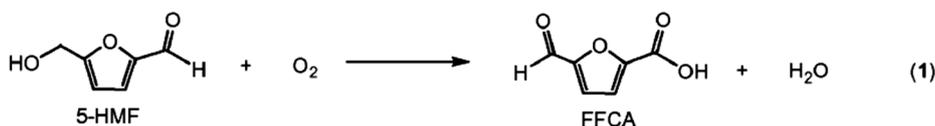
5 presencia de una corriente **10** de gas oxidante, una corriente **20** de disolvente, y al menos un sistema catalítico en una zona **125** de oxidación primaria que comprende al menos un reactor de oxidación primaria para producir una composición **110** de ácidos carboxílicos que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA); en donde la corriente **30** de materia prima oxidable comprende al menos un compuesto oxidable seleccionado del grupo que consiste en 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alquilfurfurales (5-R"-furfural, donde R" = alquilo, cicloalquilo y arilo), materias primas mixtas de ésteres de 5-HMF y 5-HMF, materias primas mixtas de éteres 5-HMF y 5-HMF, y materias primas mixtas de 5-HMF y 5-alquilfurfurales. Las estructuras para los diversos compuestos de materias primas oxidables se esquematizan a continuación:

Alimentaciones de derivados preferidos de 5-HMF



10

El 5-HMF o sus derivados se oxidan con O₂ elemental en reacciones de múltiples etapas, ecuaciones 1 y 2, para formar FDCA con ácido 5-formil-furan-2-carboxílico (FFCA) como un intermediario clave.



15

20

Las corrientes dirigidas a la zona **125** de oxidación primaria comprenden una corriente **10** de gas oxidante que comprende oxígeno y una corriente **20** de disolvente que comprende disolvente, una corriente **30** de materia prima oxidable y un sistema catalítico. La corriente **30** de materia prima oxidable comprende una fase líquida continua. En otra realización de la invención, la corriente **30** de materia prima oxidable, la corriente **10** de gas oxidante, la corriente **20** de disolvente y el sistema catalítico pueden alimentarse a la zona **125** de oxidación primaria como corrientes separadas e individuales o combinarse en cualquier combinación antes de entrar la zona **125** de oxidación primaria en donde dichas corrientes de alimentación pueden entrar en una única ubicación o en múltiples ubicaciones en la zona **125** de oxidación primaria.

25

La composición **110** de ácidos carboxílicos comprende FDCA y FFCA. En otra realización, el FFCA en la composición **110** de ácidos carboxílicos varía de 0,1% en peso (porcentaje 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 realización de la invención, la composición **110** de ácidos carboxílicos comprende FDCA y FFCA y al menos uno de 2,5-diformilfurano 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.

30

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

El sistema catalítico comprende al menos un catalizador que comprende compuestos de cobalto, bromo y manganeso

como se define en la reivindicación 1, que son solubles en el disolvente de oxidación seleccionado. En una realización de la invención, el sistema catalítico comprende cobalto, manganeso y bromo en donde la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de 10 a 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de 0,7 a 3,5.

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 aproximadamente 5% en moles a 45% en moles, 5% en moles a 60% en moles, 5% en moles a 80% en moles.

10 Los disolventes adecuados incluyen agua y los disolventes alifáticos. En una realización de la invención, los disolventes son ácidos carboxílicos alifáticos que incluyen, entre otros, disoluciones acuosas de ácidos monocarboxílicos de C₂ a C₆, por ej., ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido trimetilacético, ácido caproico y mezclas de los mismos. En otra realización de la invención, el disolvente es volátil en las condiciones de reacción de oxidación para permitir que se extraiga como gas de escape del reactor de oxidación. En otra realización más de la invención, el disolvente seleccionado también es uno en donde la composición de catalizador es soluble en las condiciones de reacción.

15 El disolvente más común utilizado para la oxidación es una disolución acuosa de ácido acético, que típicamente tiene una concentración de 80 a 99% en peso. En realizaciones especialmente preferidas, el disolvente comprende una mezcla de agua y ácido acético que tiene un contenido de agua de 0% a 15% en peso. Adicionalmente, una porción de la alimentación de disolvente al reactor de oxidación primaria se puede obtener de una corriente de reciclado obtenida desplazando aproximadamente 80 a 90% de las aguas madres tomadas de la corriente de mezcla de reacción bruta descargada del reactor de oxidación primaria con ácido acético fresco y húmedo que contiene 0 a 15% de agua.

20 Los disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, ácidos monocarboxílicos alifáticos, que contienen preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono y mezclas de los mismos y mezclas de estos compuestos con agua. Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos incluyen, pero no se limitan a, ácido acético.

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

25 En otra realización de la invención, se proporciona un procedimiento para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con altos rendimientos por oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de disolvente y material de partida a través de la combustión del carbono. El procedimiento comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente 30 de materia prima oxidable en presencia de una corriente 10 de gas oxidante, una corriente 20 de disolvente, y al menos un sistema catalítico en una zona 125 de oxidación primaria; en donde el compuesto oxidable es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en H(C=O)-R-(C=O)H, HOH₂C-R-(C=O)H, y 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF). El compuesto oxidable puede oxidarse en un disolvente que comprende ácido acético con o sin la presencia de agua con oxígeno en presencia de un sistema catalítico que comprende cobalto, manganeso y bromo, en donde 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. Tal sistema catalítico con una relación mejorada de Co:Mn puede conducir a un alto rendimiento de FDCA. En este procedimiento, la temperatura de oxidación puede variar de 100°C a 220°C, u otro intervalo de 110°C a 160°C, lo que puede minimizar la combustión del 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 125 de oxidación primaria. Como se usa en este documento, la temperatura del procedimiento es la temperatura de la mezcla de reacción dentro de la zona de oxidación primaria donde el líquido está presente como la fase continua. El reactor de oxidación primario se caracterizará típicamente 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 arrastrado.

45 Las composiciones catalíticas empleadas en los procedimientos de la invención comprenden átomos de cobalto, átomos de manganeso y átomos de bromo, suministrados por cualquier medio adecuado, como se describe adicionalmente a continuación. La composición catalítica es típicamente soluble en el disolvente en condiciones de reacción, o es soluble en los reactivos alimentados a la zona de oxidación. Preferiblemente, la composición catalítica es soluble en el disolvente a 40°C y 0,96 bar (1 atm), y es soluble en el disolvente en las condiciones de reacción.

50 Los átomos de cobalto pueden proporcionarse en forma iónica como sales de cobalto inorgánicas, tales como bromuro de cobalto, nitrato de cobalto o cloruro de cobalto, o compuestos orgánicos de cobalto tales como sales de cobalto de ácidos alifáticos o aromáticos que tienen 2-22 átomos de carbono, incluyendo acetato de cobalto, octanoato de cobalto, benzoato de cobalto, acetilacetato de cobalto y naftalato de cobalto.

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

55 Los átomos de manganeso pueden proporcionarse como una o más sales de manganeso inorgánicas, tales como boratos de manganeso, haluros de manganeso, nitratos de manganeso o compuestos organometálicos de manganeso tales como las sales de manganeso de ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, incluyendo acetato de manganeso y sales de manganeso de beta-dicetonatos, incluyendo acetilacetato de manganeso.

El componente de bromo se puede agregar 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. El ácido bromhídrico o el bromuro de sodio pueden ser fuentes preferidas de bromo.

5 De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con altos rendimientos por oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de disolvente y de material de partida a través de la combustión del carbono. El procedimiento comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente **30** de materia prima oxidable en presencia de una corriente **10** de gas oxidante, una corriente **20** de disolvente, y al menos un sistema catalítico en una zona **125** de oxidación primaria; en donde dicho compuesto oxidable es 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF); en donde dicha corriente de disolvente comprende ácido acético con o sin la presencia
10 de agua; en donde dicho sistema catalítico comprende cobalto, manganeso y bromo, en donde la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a 400. En este procedimiento, la temperatura puede variar 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 catalítico varía de 1000 ppm a 6000 ppm, y la cantidad de manganeso varía de 2 ppm a 600 ppm, y la cantidad de bromo varía de 300 ppm a 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción.

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

En otra realización de la invención, cuando la corriente **30** de material oxidable comprende al menos un compuesto oxidable seleccionado del grupo que consiste en ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alkilfurfurales (5-R"-furfural, donde R" = alquilo, cicloalquilo y arilo), materias primas mixtas de ésteres 5-HMF y 5-HMF, materias primas mixtas de éteres 5-HMF y 5-HMF, y materias primas mixtas de 5-HMF y 5-alkilfurfurales, la relación de cobalto a manganeso en peso del sistema catalítico es al menos 1:1, 10:1, 20:1, 50:1, 100:1 ó 400:1.
20

En otra realización de esta invención, el ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) se puede obtener por oxidación en fase líquida de 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), 5-(acetoximetil)furfural (5-AMF) y 5-(etoximetil)furfural (5-EMF) con oxígeno molecular utilizando un sistema catalítico de Co/Mn/Br en disolvente de ácido acético. Después de la oxidación de 5-HMF/5-AMF/5-EMF en presencia de ácido acético, el FDCA precipita en la disolución. Después de filtrar, lavar con ácido acético y luego con agua, y secar, se obtuvieron sólidos con un contenido mínimo de 90%, 92%, 94%, 96% en peso de FDCA.
25

En otra realización de la invención, el FDCA se obtiene por oxidación en fase líquida de 5-HMF, 5-AMF y 5-EMF con oxígeno molecular usando un sistema catalítico de Co/Mn/Br en disolvente de ácido acético. Después de la oxidación de 5-HMF/5-AMF/ 5-EMF en ácido acético, el FDCA precipita en la disolución. Después de filtrar, lavar con ácido acético y luego con agua, y secar, se obtuvieron sólidos con un contenido mínimo de FDCA del 96% y un b* máximo de 15, 16, 17, 18, 19 ó 20.
30

El parámetro b* es uno de los atributos de tres colores medidos en un instrumento espectroscópico basado en reflectancia. El color puede medirse mediante cualquier dispositivo conocido en la técnica. Típicamente, el dispositivo de medida es un instrumento Hunter Ultrascan XE. Las lecturas positivas significan el grado de amarillo (o absorbancia de azul), mientras que las lecturas negativas significan el grado de azul (o absorbancia de amarillo).
35

En otra realización de la invención, se proporciona un procedimiento para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con rendimientos mínimos de 80% u 85% o 90% o más mediante oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de disolvente y de material de partida a través de la combustión del carbono. Como se usa en este documento, el rendimiento se define como la masa de FDCA obtenida dividida por la cantidad teórica de FDCA que debe producirse en función de la cantidad de uso de materia prima. Por ejemplo, si se oxida un mol o 126,11 gramos de 5-HMF, teóricamente generaría un mol o 156,09 gramos de FDCA. Si, por ejemplo, la cantidad real de FDCA formada es de solo 150 gramos, se calcula que el rendimiento de esta reacción es = (150/156,09) por 100, lo que equivale a un rendimiento del 96%. El mismo cálculo se aplica para la reacción de oxidación realizada utilizando derivados de 5-HMF o alimentaciones mixtas.
40
45

En otra realización de esta invención, se proporciona un procedimiento que comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente **30** de materia prima oxidable en presencia de una corriente **10** de gas oxidante, una corriente **20** de disolvente y al menos un sistema catalítico en una zona **125** de oxidación primaria; en donde dicho compuesto oxidable se selecciona del grupo que consiste en H(C=O)-R-(C=O)H, HOH₂C-R-(C=O)H, 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF); en donde dicha corriente de disolvente comprende ácido acético con o sin la presencia de agua; en donde dicho sistema catalítico comprende cobalto, manganeso y bromo, en donde 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. Tal sistema catalítico con una mejor relación de Co:Mn y Co:Br puede conducir a un alto rendimiento de FDCA (mínimo del 90%), una disminución de la formación de impurezas (medida por b*) causando color en el procedimiento de polimerización aguas abajo mientras se mantiene la cantidad de CO y CO₂ en el gas de escape en valores mínimos.
50
55

La temperatura en la zona de oxidación primaria puede variar 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 de 100°C a 190°C. Una ventaja de las condiciones de oxidación primaria descritas es la baja combustión de carbono. La corriente **120** de gas de oxidación de escape se dirige a la zona **825** de tratamiento de gas de oxidación de escape para generar una corriente **810** de gas inerte, la corriente **820** de líquido que comprende agua y una corriente **830** de disolvente recuperado que comprende disolvente condensado. En una realización, al menos una porción de la corriente **830** de disolvente recuperado se dirige a la corriente **620** de lavado y la corriente combinada se dirige a la zona **625** de separación sólido-líquido con el propósito de lavar los sólidos presentes en la zona **625** de separación sólido-líquido. En una realización, la corriente **810** de gas inerte puede ventearse a la atmósfera. En otra realización, al menos una porción de la corriente **810** de gas inerte puede usarse en el procedimiento como un gas inerte para inertizar recipientes y/o usarse en el procedimiento para transportar gas para sólidos.

La **etapa (b)** comprende enviar la composición **110** bruta de ácidos carboxílicos y la corriente **220** de disolvente nuevo a una zona **225** de desplazamiento de líquido para producir una corriente **230** de aguas madres desplazado y una corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas que comprende FDCA. La corriente **230** de aguas madres desplazado comprende disolvente y materia soluble disuelta en el disolvente que comprende impurezas disueltas y catalizador disuelto. En varias realizaciones de la invención, del 5% al 99%, del 30% al 90%, y lo más preferiblemente del 50 al 85% de las aguas madres presentes en la composición **110** de ácidos carboxílicos es desplazada en la zona **225** de desplazamiento de líquido dando como resultado que la materia disuelta que comprende impurezas presentes en las aguas madres desplazadas no continúan en el proceso. Se alimenta suficiente disolvente fresco a la zona **225** de desplazamiento de líquido que se mezcla con los sólidos presentes, dando como resultado una corriente **210** tipo suspensión con un bajo contenido de impurezas que se puede bombear con un % en peso de sólidos que varía de 1% a 50%, 10% a 40%, y preferiblemente el % en peso de sólidos en la corriente **210** variará de 25% a 38%.

La zona de desplazamiento de líquido puede ser una operación unitaria única o múltiples operaciones unitarias. En una realización de la invención, la zona **225** de desplazamiento de líquido puede ser cualquier dispositivo de separación sólido-líquido capaz de generar una torta húmeda aislada a partir de una suspensión de alimentación y luego mezclar la torta húmeda aislada con disolvente nuevo en un dispositivo de mezcla separado para generar la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas. Los ejemplos de dispositivos de separación sólido-líquido adecuados incluyen, pero no se limitan a, un filtro de tambor continuo a presión, centrífugas de tambor para sólidos que incluyen, pero no se limitan a, centrífugas decantadoras y de discos apilados, y filtros de presión discontinuos que incluyen, pero no se limitan a, filtros de velas y hojas. El dispositivo de separación sólido-líquido preferido para esta aplicación es un filtro continuo de tambor a presión. El separador sólido-líquido funciona a temperaturas entre 30°C y 200°C, preferiblemente de 80°C a 170°C. El separador sólido-líquido en la zona **225** de desplazamiento de líquido puede funcionar en modo continuo o discontinuo, aunque se apreciará que para los procesos comerciales se prefiere el modo continuo. Alternativamente, una porción de las aguas madres en la corriente **110** se desplaza con la corriente **220** de licor fresco en un único dispositivo para formar la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas sin formar una torta húmeda aislada. Los dispositivos adecuados para esta realización incluyen centrífugas, centrífugas de discos apilados y columnas de lavado continuo.

En una realización, del 5% al 100% en peso de la corriente **230** de aguas madres desplazadas se dirige a una zona de purga **235** en donde una porción de las impurezas presentes en la corriente **230** se aísla y sale del proceso como la corriente de purga **920**, en donde una porción es 5% en peso de impurezas totales en la corriente **230** o mayor. La corriente **910** de disolvente recuperado comprende disolvente y catalizador aislados de la corriente **230** y se recicla al proceso. En una realización, la corriente **910** de disolvente recuperado se recicla a la zona **125** de oxidación primaria y contiene más que 30% del catalizador que entró en la zona de purga **235** en la corriente **230**. En otra realización, la corriente **910** se recicla a la zona **125** de oxidación primaria y contiene más que 50% en peso, contiene más que 70% en peso, y preferiblemente más que 90% en peso del catalizador que entra en la zona de purga **235** en la corriente **230** de forma continua o discontinua.

En otra realización más, hasta el 100% de la alimentación a la zona de purga **235** puede ser aguas madres generadas en una zona de desplazamiento de líquido secundaria ubicada en algún lugar aguas abajo de la zona **335** de oxidación secundaria. En la Figura 1 no se muestra una zona de desplazamiento de líquido secundaria, y comprende un equipo como el descrito para la zona **225** de desplazamiento de líquido ubicada después de la zona **125** de oxidación primaria, y tiene que ubicarse después de la zona **335** de oxidación secundaria.

La **etapa (c)** comprende oxidar la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas en una zona **335** de oxidación secundaria para formar una corriente **310** tipo suspensión purificada. En una realización de la invención, la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas se dirige a una zona **335** de oxidación secundaria donde puede hacerse operar en cualquier combinación que varíe de 110°C, o 115°C, o 120°C, o 125°C, o 130°C, o 135°C, o 145°C, 150°C, o 155°C, o 160°C, o 165°C, 170°C, a 175°C, o 180°C, o 185°C, o 190°C, o 195°C, o 200°C, o 210°C, o 215°C, o 220°C, o 225°C, o 230°C, o 235°C, o 240°C, o 245°C o 250°C y luego se oxida con un gas oxidante, tal como aire, alimentado por la línea **320** para producir una corriente **310** tipo suspensión purificada. La zona de oxidación secundaria comprende al menos un recipiente reactor de oxidación. En una realización, la zona de oxidación secundaria puede ser uno o más recipientes de oxidación. Cuando el ácido carboxílico en la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas comprende FDCA, la zona de oxidación secundaria también puede hacerse funcionar a una temperatura que varía entre 115°C y 220°C, preferiblemente entre 120°C y 200°C, y la

corriente **210** se oxida adicionalmente con una corriente de gas oxidante alimentada por la línea **320** para producir una corriente **310** tipo suspensión purificada.

En general, la oxidación en la zona **335** de oxidación secundaria está a una temperatura más alta que la oxidación en la zona **125** de oxidación primaria para mejorar la eliminación de impurezas. En una realización, la zona **335** de oxidación secundaria se hace funcionar a una temperatura 30°C, 20°C, 15°C y preferiblemente 10°C más alta que la temperatura de oxidación en la zona **125** de oxidación primaria para mejorar la eliminación de impurezas. La zona **335** de oxidación secundaria puede calentarse directamente con vapor de disolvente, o vapor de agua a través de la corriente **320** o indirectamente por cualquier medio conocido en la técnica.

La purificación adicional de la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas se realiza en la zona de oxidación secundaria mediante un mecanismo que implica recristalización o crecimiento de cristales y oxidación de las impurezas e intermedios incluyendo el FFCA. Una de las funciones de la zona de oxidación secundaria es convertir el FFCA en FDCA. El FFCA se considera monofuncional en relación con una reacción de condensación para dar poliésteres porque contiene solo un ácido carboxílico. El FFCA está presente en la corriente **110** de composición de ácidos carboxílicos y en la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas. El FFCA se genera en la zona **125** de oxidación primaria porque la reacción de 5-HMF a FFCA puede ser aproximadamente ocho veces más rápida que la reacción de FFCA al deseado producto difuncional FDCA. Se puede alimentar aire u oxígeno molecular adicional en la corriente **320** a la zona **335** de oxidación secundaria en una cantidad necesaria para oxidar una porción sustancial de los productos parcialmente oxidados tales como FFCA en la corriente **210** al correspondiente ácido carboxílico FDCA. Generalmente, al menos el 70% en peso del FFCA presente en la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas se convierte en FDCA en la zona **335** de oxidación secundaria. Preferiblemente, al menos el 80% en peso del FFCA presente en la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas se convierte en FDCA en la zona **335** de oxidación secundaria, y lo más preferiblemente, al menos el 90% en peso del FFCA presente en la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas se convierte en FDCA en la zona **335** de oxidación secundaria. Concentraciones significativas de moléculas monofuncionales como FFCA en el producto FDCA seco y purificado son particularmente perjudiciales para los procedimientos de polimerización, ya que pueden actuar como terminadores de cadena durante la reacción de condensación para dar poliésteres.

Al igual que en la zona **125** de reactor de oxidación primaria, el sistema catalítico en la corriente **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas comprende al menos un catalizador adecuado para la oxidación. Los catalizadores que son adecuados para la zona de oxidación primaria **125** se usan en la zona de oxidación secundaria **335**. Los catalizadores adecuados comprenden compuestos de cobalto, bromo y manganeso como se definen en la reivindicación 1, que son solubles en el disolvente de oxidación seleccionado. En una realización de la invención, el sistema catalítico comprende cobalto, manganeso y bromo en donde la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de 1 a 400, o de 1 a 100, o de 1 a 40, o de 1 a 30, o de 1 a 20, o de 1 a 10. En otra realización de la invención, la relación en peso de cobalto a bromo es de 0,7 a 8, o de 0,75 a 3,5. La concentración de cobalto del catalizador varía de 10 ppm a 600 ppm, o 50 ppm a 300 ppm, y la cantidad de manganeso de 0,1 ppm a 100 ppm, o manganeso de 1 ppm a 50 ppm y la cantidad de bromo de 3 ppm a 600 ppm, o bromo de 50 ppm a 300 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción de la zona de oxidación secundaria **335**. La limitación del transporte de catalizador en la corriente **210** en comparación con la corriente **110** minimiza la sobre-oxidación de productos tipo moléculas orgánicas a CO y CO₂. Esto se puede lograr mediante la zona **225** de desplazamiento de líquido.

La corriente **340** opcional se puede usar como corriente de reposición de catalizador o corriente de reposición de disolvente para ajustar las concentraciones de catalizador en la zona de oxidación secundaria **335**. La corriente **340** está compuesta de la misma composición de catalizador que en la zona de oxidación primaria **125**. La temperatura de la corriente **340** de alimentación puede mantenerse cerca de la temperatura de funcionamiento de la zona de oxidación secundaria **335** para evitar una gran caída de temperatura de la zona de oxidación secundaria **335**.

Como se muestra en las Tablas 1 a 4, la corriente de oxidación secundaria **310** con menos que 500 ppm de FFCA, y preferiblemente menos que 10 ppm de FFCA, puede lograrse usando una oxidación secundaria/post-oxidación en las condiciones descritas en este informe. La combinación de temperatura, tiempo de residencia y concentraciones de catalizador indicadas en las Tablas 1 a 4 produjo pFDCA con muy bajo contenido de FFCA. Como se puede ver en las Tablas, el FDCA bruto de la oxidación primaria con contenidos variables de FFCA se puede purificar usando las condiciones (temperatura y tiempo de residencia) descritas en esta invención. El FDCA bruto con un nivel de color aún mayor medido por b* se puede purificar usando un tiempo de reacción más largo y una temperatura más alta como se indica en las Tablas.

La cantidad de oxígeno alimentado en la zona de oxidación secundaria **335** se controla para limitar la combustión de moléculas orgánicas a CO₂. La cantidad de oxígeno en la corriente **330** se monitoriza y se usa 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 **210** tipo suspensión de bajo contenido de impurezas alimentada a la zona de oxidación secundaria. Al menos 10% en peso, 25% en peso, 50% en peso, y preferiblemente al menos 85% en peso de impurezas sólidas y subproductos de oxidación en la corriente **210** de alimentación a la zona de oxidación secundaria **335** entran en disolución a medida que las partículas de FDCA se disuelven y 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 el disolvente se separa del gas de escape que comprende compuestos orgánicos volátiles (VOCs). Los VOCs que incluyen bromuro de metilo pueden tratarse, por ejemplo, por incineración en una unidad de oxidación catalítica. La corriente **310** tipo suspensión purificada generada en la zona de oxidación secundaria se dirige a la zona de cristalización **425**.

- 5 La **etapa (d)** opcional comprende cristalizar la suspensión **310** de la oxidación secundaria en una zona **425** de cristalización para formar una corriente **410** tipo suspensión cristalizada. Generalmente, la zona **425** de cristalización comprende al menos un cristizador. El vapor de la zona de cristalización puede condensarse en al menos un condensador y retornar a la zona de cristalización **425** o desviarse de la zona de cristalización **425**. Opcionalmente, el líquido del condensador o el producto de vapor de la zona de cristalización puede reciclarse o puede retirarse o
10 enviarse a un dispositivo de recuperación de energía. Además, el gas de escape del cristizador se elimina a través de la línea **420** y se puede dirigir a un sistema de recuperación donde se separa el disolvente, y el gas de escape del cristizador que comprende VOCs puede tratarse, por ejemplo, por incineración en una unidad de oxidación catalítica. Cuando el ácido carboxílico es FDCA, la corriente **310** tipo suspensión purificada de la zona de oxidación secundaria **335** se alimenta a una zona de cristalización **425** que comprende al menos un cristizador donde se enfría a una
15 temperatura entre 40°C y 175°C para formar una corriente **410** de suspensión cristalizada, preferiblemente a una temperatura entre 50°C y 170°C, y lo más preferiblemente de 60°C a 165°C.

La corriente **410** tipo suspensión cristalizada se dirige a continuación a una zona de enfriamiento **430** para generar una corriente **510** tipo suspensión cristalizada enfriada. El enfriamiento de la corriente **410** tipo suspensión cristalizada se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica. Típicamente, la zona de enfriamiento **430** comprende un
20 depósito de enfriamiento rápido. 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 realización, una porción de hasta el 100% de la corriente **310** de oxidación secundaria tipo suspensión se dirige directamente a la zona de enfriamiento **430**, por lo tanto la porción no se somete a una zona de cristalización **425**. En aún otra realización, una porción de hasta 100% de la corriente **410** tipo suspensión cristalizada se dirige
25 directamente a una zona de desplazamiento de líquido secundaria que no se ilustra en la Figura 1. Hasta el 100% del efluente tipo suspensión que comprende FDCA de una zona de desplazamiento de líquido secundaria se puede dirigir a la zona **625** de separación sólido-líquido y/o dirigirse directamente a la zona de enfriamiento **430**. La función de la zona secundaria de desplazamiento de líquido es desplazar con disolvente fresco y/o agua una porción de disolvente en la corriente **410** tipo suspensión cristalizada, en donde una porción tiene que ser mayor que 5 por ciento en peso.
30 La zona secundaria de desplazamiento de líquido está separada y es distinta de la zona **225** de desplazamiento de líquido ubicada después de la zona **125** de oxidación primaria. Se puede usar el mismo tipo de equipo para las zonas de desplazamiento de líquido primaria y secundaria. En otra realización más, la corriente **410** tipo suspensión cristalizada se puede dirigir directamente a la zona **625** de separación sólido-líquido sin procesarse primero en la zona de enfriamiento **430**.

- 35 La **etapa (e)** opcional comprende aislar, lavar y deshidratar los sólidos presentes en la corriente **510** tipo suspensión cristalizada enfriada en la zona **625** de separación sólido-líquido. Estas funciones se pueden lograr en un único dispositivo de separación sólido-líquido o en dispositivos múltiples de separación sólido-líquido. La zona **625** de separación sólido-líquido comprende al menos un dispositivo de separación sólido-líquido capaz de separar sólidos y líquidos, lavar sólidos con una corriente **620** de disolvente de lavado y reducir el % de humedad de los sólidos lavados
40 a menos que 30% en peso, menos que 25% en peso, menos que 20% en peso, menos que 15% en peso, y preferiblemente menos que 10% en peso.

El equipo adecuado para la zona **625** de separación sólido-líquido puede típicamente estar compuesto por, pero no limitado a, los siguientes tipos de dispositivos: centrifugas, ciclones, filtros de tambor rotatorio, filtros de banda, filtros de hoja a presión, filtros de vela, etc. El dispositivo de separación sólido-líquido preferido para la zona **625** de
45 separación sólido-líquido es un filtro de tambor giratorio a presión. La temperatura de la corriente **510** tipo suspensión cristalizada y enfriada que se dirige a la zona **625** de separación sólido-líquido puede variar de 50°C a 140°C, 70°C a 120°C, y es preferiblemente de 75°C a 95°C. La corriente **620** de disolvente de lavado comprende un líquido adecuado para desplazar y lavar las aguas madres de los sólidos.

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

55 Después de lavar los sólidos en la zona de separación sólido-líquido, se deshidratan. El término deshidratación se define como la reducción del disolvente de la torta húmeda y no requiere que el disolvente sea agua o contenga agua. La deshidratación implica reducir la masa de humedad presente con los sólidos a menos que 30% en peso, menos que 25% en peso, menos que 20% en peso, menos que 15% en peso, y lo más preferiblemente menos que 10% en peso dando lugar a la generación de una corriente **610** de torta húmeda purificada. En una realización, la
60 deshidratación se realiza en un filtro haciendo pasar una corriente de gas a través de los sólidos para desplazar el

líquido libre después de que los sólidos se hayan lavado con un disolvente de lavado. En otra realización, la deshidratación se logra mediante fuerzas centrífugas en una centrífuga de tambor perforada o de sólidos. La corriente **630** generada en la zona **625** de separación sólido-líquido es una corriente de aguas madres que comprende disolvente de oxidación, catalizador y algunas impurezas y subproductos de oxidación. En una realización, una porción de la corriente **630** se envía a una zona de purga **235** y una porción se envía nuevamente a la zona de oxidación primaria **125** en donde una porción es al menos 5% en peso. La corriente **640** de licor de lavado también se genera en la zona **625** de separación sólido-líquido y comprende una porción de las aguas madres presente en la corriente **510** y el disolvente de lavado en donde la relación de la masa de aguas madres a la masa del disolvente de lavado es menor que 3 y preferiblemente menor que 2.

La **etapa (f)** opcional comprende secar la corriente **610** de torta húmeda purificada en una zona de secado **725** para generar un ácido carboxílico **710** seco purificado y una corriente **720** de vapor. En una realización, la corriente **720** de vapor comprende vapor de disolvente de lavado. En otra realización, la corriente **720** de vapor comprende disolvente de oxidación y disolvente de lavado. La zona de secado **725** comprende al menos un secador y puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica que sea capaz de evaporar al menos el 10% de los compuestos volátiles que quedan en la corriente **610** de torta húmeda purificada para producir el ácido carboxílico **710** seco purificado que comprende FDCA purificado y una corriente **720** de vapor. Por ejemplo, los secadores de contacto indirecto incluyen, entre otros, un secador rotatorio de tubos de vapor de agua, un secador de eje simple Porcupine^{RTM}, y un secador Bepex Solidaire^{RTM}. Los secadores de contacto directo incluyen, entre otros, un secador de lecho fluido y el secado en una línea de transporte puede usarse para secar para producir la corriente **710**. El ácido carboxílico **710** seco purificado que comprende FDCA purificado puede ser una composición de ácido carboxílicos con menos que 8% de humedad, preferiblemente menos que 5% de humedad, y más preferiblemente menos que 1% de humedad, e incluso más preferiblemente menos que 0,5%, y aún más preferiblemente menos que 0,1%. En otra realización de esta invención, si la porción líquida de la corriente **610** de torta húmeda purificada comprende agua y contiene menos que 0,1% en peso de ácido acético, menos que 500 ppm en peso de ácido acético, y preferiblemente menos que 200 ppm en peso, la corriente **610** puede alimentarse directamente a una zona de polimerización sin ser secada primero.

En una realización de la invención, se puede utilizar un sistema de vacío para extraer la corriente **720** de vapor de la zona de secado **725**. Si se usa un sistema de vacío de esta manera, la presión de la corriente **720** en la salida del secador puede variar de 1,01 bar a 0,53 bar (760 mm de Hg a 400 mm de Hg), de 1,01 bar a 0,8 bar (760 mm de Hg a 600 mm de Hg), de 1,01 bar a 0,93 bar (760 mm de Hg a 700 mm de Hg), de 1,01 bar a 0,95 bar (760 mm de Hg a 720 mm de Hg) y de 1,01 bar a 0,98 bar (760 mm de Hg a 740 mm de Hg) en donde la presión se mide en mm de Hg por encima del vacío absoluto. El contenido del conducto entre la zona **625** de separación sólido-líquido y la zona de secado **725** utilizado para controlar la corriente **610** de torta húmeda purificada comprende corriente de torta húmeda y gas en donde el gas es la fase continua. La presión a la salida de la zona **625** de separación sólido-líquido puede estar próxima a la presión donde la corriente **720** de vapor sale de la zona de secado **725**, en donde próxima se define como dentro de 0,14 bar (2 psi), dentro de 0,06 bar (0,8 psi), y preferiblemente dentro de 0,03 bar (0,4 psi).

En una realización de la invención, el ácido carboxílico **710** seco purificado tiene un color b* menor que 9,0. En otra realización de la invención, el color b* del ácido carboxílico **710** seco purificado es menor que 6,0. En otra realización de la invención, el color b* del ácido carboxílico **710** seco purificado es menor que 5,0. En otra realización de la invención, el color b* del ácido carboxílico **710** seco purificado es menor que 4,0. En otra realización de la invención, el color b* del ácido carboxílico **710** seco purificado es menor que 2. El color b* es uno de los atributos de tres colores medidos en un instrumento espectroscópico basado en la reflectancia. Un instrumento Hunter Ultrascan XE en modo de reflectancia es típicamente el dispositivo de medida. Las lecturas positivas significan el grado de amarillo (o absorbancia de azul), mientras que las lecturas negativas significan el grado de azul (o absorbancia de amarillo).

Debe apreciarse que las zonas de proceso descritas anteriormente pueden utilizarse en cualquier otro orden lógico para producir el ácido carboxílico **710** seco y purificado. También debe apreciarse que cuando se reordenan las zonas de proceso, las condiciones del proceso pueden cambiar. También se entiende que todos los valores porcentuales son porcentajes en peso.

La **etapa (g)** es una etapa opcional que comprende decolorar por hidrogenación el FDCA en este procedimiento o un FDCA esterificado con una corriente de un diol. En una realización, la corriente de diol comprende etilenglicol. En otra realización, la corriente de diol comprende isómeros de ciclohexanodiol, preferiblemente el isómero 1,4-ciclohexanodiol. La decoloración del FDCA en este procedimiento o un FDCA esterificado se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica y no se limita a la hidrogenación. Sin embargo, por ejemplo, en una realización de la invención, la decoloración se puede lograr haciendo reaccionar un ácido carboxílico que se ha sometido a un tratamiento de esterificación, por ejemplo con etilenglicol, con hidrógeno molecular en presencia de un catalizador de hidrogenación en una zona del reactor para producir una disolución de ácido carboxílico decolorado o un producto tipo éster decolorado.

Para la zona del reactor, no existen limitaciones especiales en la forma o construcción de la misma, sujeta a una disposición que permita el suministro de hidrógeno para lograr un contacto íntimo del ácido carboxílico o producto tipo éster con el catalizador en la zona del reactor. Típicamente, el catalizador de hidrogenación es usualmente un solo 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 a derivados incoloros.

Ejemplos

5 Esta invención puede ilustrarse adicionalmente mediante los siguientes ejemplos de realizaciones de la misma, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen simplemente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención a menos que se indique específicamente lo contrario.

Serie 1 de ejemplos

10 En los Ejemplos 1a-4b, ácido acético glacial, FDCA bruto que contiene algo de FFCA y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las Tablas 1, 2, 3 y 4 se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 mL equipado con un condensador de alta presión y un deflector. El cobalto, el manganeso y el bromo iónico se proporcionaron como acetato de cobalto (II) tetrahidrato, acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 3,5 bares (50 psig) de nitrógeno y la mezcla de reacción se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, se introdujo un flujo de aire de 1500 sccm en el fondo de la disolución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación de aire, se introdujo 1,0 g de ácido peracético en 5,0 mL de ácido acético usando un cartucho de soplado para iniciar la reacción. La reacción continuó durante el periodo de tiempo deseado y se detuvo el flujo de aire y el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó. La mezcla heterogénea se filtró para aislar el pFDCA. Se registró la masa del filtrado. El pFDCA se lavó con 60 mL de ácido acético dos veces y luego dos veces con 100 mL de agua DI. El pFDCA lavado se secó en un horno a 110°C a vacío durante la noche y luego se pesó. El sólido se analizó por cromatografía de gases usando el método de derivatización BSTFA, HPLC, ICP y métodos de medición de color (b*). El filtrado se analizó por cromatografía de gases utilizando solo el método de derivatización BSTFA. Se analizó el CO y el CO₂ en el gas de escape mediante ND-1R (ABB, Advanced Optima) y el O₂ mediante un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, modelo 1440).

25 Métodos analíticos

Método de cromatografía de gases. Las muestras de proceso se analizaron usando un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector de división/calentado (300°C) y un detector de ionización de llama (300°C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm de diámetro interno) recubierta con (6% cianopropilfenil)-metilpolisiloxano con un espesor de película de 1,0 µm (tal como DB-1301 o equivalente). Se usó helio como gas portador con una presión inicial de la 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 como sigue: la temperatura inicial del horno se ajustó a 80°C y se mantuvo durante 6 minutos, la temperatura del horno se incrementó a 150°C a 4°C/minuto y se mantuvo a 150°C durante 0 minutos, la temperatura del horno se incrementó a 240°C a 10°C/minuto y se mantuvo a 240°C durante 5 minutos, luego la temperatura del horno se incrementó hasta 290°C a 10°C/minuto y se mantuvo a 290°C durante 17,5 minutos (el tiempo total de funcionamiento fue de 60 minutos). Se inyectó 1,0 µL de la disolución de muestra preparada con una relación de división de 40:1. Para la adquisición y el procesamiento de datos se usó el software del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite. La preparación de la muestra se realizó pesando 0,1 g (con precisión de 0,1 mg) de muestra en un vial de GC y agregando 200,0 µL de disolución ISTD (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 µL de BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con TMSCl (trimetilclorosilano) al 1% en el vial de GC. El contenido se calentó a 80°C durante 30 minutos para garantizar una completa derivatización. Se inyectó 1,0 µL de esta disolución de muestra preparada para análisis por GC.

Método de cromatografía de líquidos para la medida de bajos contenidos de FFCA en FDCA.

45 Las muestras se analizan con una unidad Agilent 1200 LC que consiste en una bomba cuaternaria, un muestreador automático (inyección 3 µL), un compartimento (35C) termostatzado para la columna y un detector UV/vis de matriz de diodos (280 nm). El cromatógrafo está equipado con una columna Thermo Aquasil C18 de 150 mm x 4,6 mm empaquetada con partículas de 5 micrómetros. El programa de flujo de disolvente se muestra en la tabla a continuación: el canal A es ácido fosfórico al 0,1% en agua, el canal B es acetonitrilo y el canal C es tetrahidrofurano (THF).

Tiempo (min)	%A	%B	%C	Flujo (mL/min)
Inicial	95,0	0,0	5,0	1,50
7	95,0	0,0	5,0	1,50
10	15,0	80,0	5,0	1,50
55 12	15,0	80,0	5,0	1,50

12,1	95,0	0,0	5,0	1,50
15	95,0	0,0	5,0	1,50

Tiempo de equilibrado: 1 minuto

- 5 Para el control del HPLC y para el procesamiento de datos se utiliza EZChrom elite. Se utiliza una calibración lineal de 5 puntos en el intervalo (aproximado) de 0,25 a 100 ppm de FFCA. Las muestras se preparan disolviendo ~ 0,05 g (pesadas con precisión a 0,0001 g) en 10 mL de DMF/THF 50:50; se pueden usar pesos de muestra más altos para muestras en las que el FFCA está presente en un contenido muy bajo, siempre que no se exceda la solubilidad del FDCA. Para garantizar la disolución completa de la muestra en el disolvente se utiliza sonicación. Una porción de la muestra preparada se transfiere a un vial del muestreador automático para su inyección en el LC.
- 10 **Medida del color.** 1) Ensámblase el troquel de la prensa Carver como se indica en las instrucciones --- colóquese el troquel en la base y colóquese el cilindro inferior de 40 mm con el lado pulido hacia arriba.
- 2) Colóquese un vaso de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39,7 x 6,4 mm) en el troquel.
- 3) Llénese el vaso con la muestra a analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.
- 4) Colóquese el cilindro superior de 40 mm sobre la muestra con el lado pulido boca abajo.
- 15 5) Insértese el émbolo en el troquel. El troquel ensamblado no debe mostrar ninguna "inclinación".
- 6) Colóquese el troquel en la prensa Carver, asegurándose de que esté cerca del centro de la pletina inferior. Círrrese la puerta de seguridad.
- 7) Levántese el troquel hasta que la pletina superior haga contacto con el émbolo. Aplíquese > 9.080 kg (20.000 lbs) de presión. Luego permítase que el troquel permanezca bajo presión durante aproximadamente 3 minutos (el tiempo exacto no es crítico).
- 20 8) Libérese la presión y bájese la pletina inferior que sostiene el troquel.
- 9) Desmóntese el troquel y quítese el vaso. Colóquese el vaso en una bolsa de plástico etiquetada (Nasco Whirl-Pak 113,4 g (4 oz)).
- 25 10) Usando un colorímetro Hunterlab Colorquest XE, créese el siguiente método (software Hunterlab EasyQuest QC, versión 3.6.2 o posterior)
- Modo: RSIN-LAV (**R**eflectance **S**pecular **I**ncluded-**L**arge **A**rea **V**iew)
- Medidas:
- CIE L* a* b*
- CIE XYZ
- 30 11) Estandarícese el instrumento según lo indique el software utilizando el accesorio de trampa de luz y el accesorio de azulejo blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.
- 12) Ejecútese un patrón de azulejo verde utilizando el azulejo blanco certificado y compárense los valores CIE X, Y y Z obtenidos con los valores certificados del azulejo. Los valores obtenidos deben ser $\pm 0,15$ unidades en cada escala de los valores establecidos.
- 35 13) Analícese la muestra en la bolsa presionándola contra el puerto de reflectancia y obteniendo el espectro y los valores L*, a*, b*. Obténgase lecturas duplicadas y promédiense los valores para el informe.
- Interpretación de los resultados:** Durante la oxidación de 5-HMF o sus derivados a FDCA en la zona **125** de oxidación primaria se producen varias impurezas, particularmente especies de ácidos monocarboxílicos como el ácido 5-formil-furan-2-carboxílico (FFCA). Estos ácidos monocarboxílicos son menos deseables ya que terminan la cadena de un poliéster producido a partir de un ácido dicarboxílico bruto. Los ejemplos 1a a 4b (Tablas 1, 2, 3 y 4) demuestran que se puede lograr pFDCA con un contenido muy bajo de FFCA y b* llevando a cabo una segunda oxidación de la corriente **210** tipo suspensión de FDCA bruto con sistemas catalíticos que consisten en cobalto, manganeso y ácido bromhídrico en disolución acuosa. Las concentraciones de catalizador se pueden controlar para minimizar la combustión del carbono durante el proceso de post-oxidación en la zona **335** de oxidación secundaria en comparación con la zona **125** de oxidación primaria. Esto se puede lograr mediante el desplazamiento de líquido con una corriente de disolvente nuevo en la zona **225**. La elección juiciosa de las composiciones catalíticas y las condiciones de reacción dieron como resultado un nivel mínimo de combustión de compuestos orgánicos como se muestra en las Tablas 1 a 4. Varias combinaciones de tiempos de reacción más largos, temperaturas más altas o concentraciones de catalizador más altas dieron como resultado un pFDCA con menos que 10 ppm de FFCA, Tabla 1. Como se puede ver en la

Figura 2, para minimizar el color del pFDCA medido por b* se prefiere un tiempo de reacción más largo y una temperatura más alta.

Tabla 1. Oxidación secundaria de FDCA bruto con FFCA al 0,76% en peso y b* de 8,68.*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Factor 5	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3	Respuesta 4	Respuesta 5
Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	FFCA (ppm)	b*	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (moles totales)
1a	175	2	225	10,7	225	<10	3,56	0,002	0,0164	0,00015
1b	200	1	300	14,2	300	<10	4,04	0,0021	0,0114	0,00023
1c	200	3	300	14,2	300	<10	3,18	0,0039	0,01664	0,00011
1d	175	2	225	10,7	225	<10	3,21	0,003	0,0202	0,00019
1e	150	1	150	7,2	150	1900	7,19	0,00134	0,00633	0,00013
1f	150	1	300	14,2	300	1400	6,55	0,00072	0,00628	0,00012
1g	175	2	225	10,7	225	<10	4,13	0,0021	0,0158	0,00015
1h	150	3	300	14,2	300	300	4,6	0,0018	0,0131	0,00008
1i	200	3	150	7,2	150	<10	3,65	0,0014	0,0133	0,00008
1j	200	1	150	7,2	150	<10	3,59	0,0015	0,0125	0,00023
1k	175	2	225	10,7	225	<10	3,45	0,0032	0,0259	0,00024
1l	150	3	150	7,2	150	390	5,95	0,0014	0,0139	0,00009

* P = 9,1 bar (130 psig)

Tabla 2. Oxidación secundaria de FDCA bruto con FFCA al 1,08% en peso y b* de 8,08.*

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	FFCA (ppm)	b*	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (moles totales)
2a	180	2	300	14,2	300	<10	3,46	0,001	0,0164	0,00015
2b	200	1	300	14,2	300	410	3,49	0,0012	0,0111	0,00021

* P = 9,1 bar (130 psig)

Tabla 3. Oxidación secundaria de FDCA bruto con FFCA al 1,93% en peso y b* de 11,39.*

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	FFCA (ppm)	b*	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (moles totales)
3a	200	2	300	14,2	300	<10	5,06	0,0013	0,0154	0,00014
3b	180	2	300	14,2	300	<10	4,95	0,0012	0,0121	0,00011

* P = 9,1 bar (130 psig)

Tabla 4. Oxidación secundaria de FDCA bruto con FFCA al 0,43% en peso y b* de 4,15.*

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	FFCA (ppm)	b*	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (moles totales)
4a	180	2	300	14,2	300	<10	1,65	0,0006	0,0077	0,00007
4b	200	2	300	14,2	300	<10	1,34	0,0010	0,0104	0,00010

* P = 9,1 bar (130 psig)

Serie 2 de ejemplos

En los Ejemplos 5a-7b, ácido acético glacial, FDCA bruto que contiene algo de FFCA y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las Tablas 5, 6 y 4 se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 mL equipado con un condensador de alta presión y un deflector. El cobalto, el manganeso y el bromo iónico se proporcionaron como acetato de cobalto (II) tetrahidrato, acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 3,5 bares (50 psig) de nitrógeno y la mezcla de reacción se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, se introdujo un flujo de aire de 1500 sccm en el fondo de la disolución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación de aire, se introdujo 1,0 g de ácido peracético en 5,0 mL de ácido acético usando un cartucho de soplado para iniciar la reacción. La reacción continuó durante el período de tiempo deseado y se detuvo el flujo de aire y el autoclave se enfrió a temperatura ambiente y se despresurizó. La mezcla heterogénea se filtró para aislar el pFDCA. Se registró la masa del filtrado. El pFDCA se lavó con 60 mL de ácido acético dos veces y luego dos veces con 100 mL de agua DI. El pFDCA lavado se secó en un horno a 110°C a vacío durante la noche y luego se pesó. El sólido se analizó por cromatografía de gases usando el método de derivatización BSTFA, HPLC, ICP y métodos de medición de color (b*). El filtrado se analizó por cromatografía de gases utilizando solo el método de derivatización BSTFA. Se analizó el CO y CO₂ en el gas de escape mediante ND-1R (ABB, Advanced Optima) y el O₂ mediante un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, modelo 1440).

Métodos analíticos

Método de cromatografía de gases. Las muestras de proceso se analizaron usando un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector de división/calentado (300°C) y un detector de ionización de llama (300°C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm de diámetro interno) recubierta con (6% cianopropilfenil)-metilpolisiloxano con un espesor de película de 1,0 µm (tal como DB-1301 o equivalente). Se usó helio como gas portador con una presión inicial de la 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 como sigue: la temperatura inicial del horno se ajustó a 80°C y se mantuvo durante 6 minutos, la temperatura del horno se incrementó a 150°C a 4°C/minuto y se mantuvo a 150°C durante 0 minutos, la temperatura del horno se incrementó a 240°C a 10°C/minuto y se mantuvo a 240°C durante 5 minutos, luego la temperatura del horno se incrementó hasta 290°C a 10°C/minuto y se mantuvo a 290°C durante 17,5 minutos (el tiempo total de funcionamiento fue de 60 minutos). Se inyectó 1,0 µL de la disolución de muestra preparada con una relación de división de 40:1. Para la adquisición y el procesamiento de datos se usó el software del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite. La preparación de la muestra se realizó pesando 0,1 g (con precisión de 0,1 mg) de muestra en un vial de GC y agregando 200,0 µL de disolución ISTD (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 µL de BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con TMSCl (trimetilclorosilano) al 1% en el vial de GC. El contenido se calentó a 80°C durante 30 minutos para garantizar una completa derivatización. Se inyectó 1,0 µL de esta disolución de muestra preparada para análisis por GC.

Método de cromatografía de líquidos para la medida de bajos contenidos de FFCA en FDCA.

Las muestras se analizan con una unidad Agilent 1200 LC que consiste en una bomba cuaternaria, un muestreador automático (inyección 3 µL), un compartimento (35°C) termostatzado para la columna y un detector UV/vis de matriz de diodos (280 nm). El cromatógrafo está equipado con una columna Thermo Aquasil C18 de 150 mm x 4,6 mm empaquetada con partículas de 5 micrómetros. El programa de flujo de disolvente se muestra en la tabla a continuación: el canal A es ácido fosfórico al 0,1% en agua, el canal B es acetonitrilo y el canal C es tetrahidrofurano (THF).

45	Tiempo (min)	%A	%B	%C	Flujo (mL/min)
	Inicial	95,0	0,0	5,0	1,50
	7	95,0	0,0	5,0	1,50
	10	15,0	80,0	5,0	1,50
	12	15,0	80,0	5,0	1,50
50	12,1	95,0	0,0	5,0	1,50
	15	95,0	0,0	5,0	1,50

Tiempo de equilibrado: 1 minuto

Para el control del HPLC y para el procesamiento de datos se utiliza EZChrom elite. Se utiliza una calibración lineal de 5 puntos en el intervalo (aproximado) de 0,25 a 100 ppm de FFCA. Las muestras se preparan disolviendo ~ 0,05 g

(pesadas con precisión a 0,0001 g) en 10 mL de DMF/THF 50:50; se pueden usar pesos de muestra más altos para muestras en las que el FFCA está presente en un contenido muy bajo, siempre que no se exceda la solubilidad del FDCA. Para garantizar la disolución completa de la muestra en el disolvente se utiliza sonicación. Una porción de la muestra preparada se transfiere a un vial del muestreador automático para su inyección en el LC.

- 5 **Medida del color.** 1) Ensámblase el troquel de la prensa Carver como se indica en las instrucciones --- colóquese el troquel en la base y colóquese el cilindro inferior de 40 mm con el lado pulido hacia arriba.
- 2) Colóquese un vaso de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39,7 x 6,4 mm) en el troquel.
- 3) Llénese el vaso con la muestra a analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.
- 4) Colóquese el cilindro superior de 40 mm sobre la muestra con el lado pulido boca abajo.
- 10 5) Insértese el émbolo en el troquel. El troquel ensamblado no debe mostrar ninguna "inclinación".
- 6) Colóquese el troquel en la prensa Carver, asegurándose de que esté cerca del centro de la pletina inferior. Ciérrase la puerta de seguridad.
- 7) Levántese el troquel hasta que la pletina superior haga contacto con el émbolo. Aplíquese > 9.080 kg (20.000 lbs) de presión. Luego permítase que el troquel permanezca bajo presión durante aproximadamente 3 minutos (el tiempo exacto no es crítico).
- 15 8) Libérese la presión y bájese la pletina inferior que sostiene el troquel.
- 9) Desmóntese el troquel y quítese el vaso. Colóquese el vaso en una bolsa de plástico etiquetada (Nasco Whirl-Pak 113,4 g (4 oz)).
- 10) Usando un colorímetro Hunterlab Colorquest XE, créese el siguiente método (software Hunterlab EasyQuest QC, versión 3.6.2 o posterior)
- 20 Modo: RSIN-LAV (Reflectance Specular Included-Large Area View)
- Medidas:
- CIE L* a* b*
- CIE XYZ
- 25 11) Estandarícese el instrumento según lo indique el software utilizando el accesorio de trampa de luz y el accesorio de azulejo blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.
- 12) Ejecútese un patrón de azulejo verde utilizando el azulejo blanco certificado y compárense los valores CIE X, Y y Z obtenidos con los valores certificados del azulejo. Los valores obtenidos deben ser ± 0,15 unidades en cada escala de los valores establecidos.
- 30 13) Analícese la muestra en la bolsa presionándola contra el puerto de reflectancia y obteniendo el espectro y los valores L*, a*, b*. Obténgase lecturas duplicadas y promédiense los valores para el informe.

Interpretación de los resultados: Durante la oxidación de 5-HMF o sus derivados a FDCA en la zona de oxidación primaria se producen varias impurezas, particularmente especies de ácidos monocarboxílicos como el ácido 5-formilfuran-2-carboxílico (FFCA). Estos ácidos monocarboxílicos son menos deseables ya que terminan la cadena de un poliéster producido a partir de un ácido dicarboxílico bruto. Los ejemplos 5a a 7b (Tablas 5, 6 y 7) demuestran que se puede lograr pFDCA con menos que 500 ppm de FFCA y b* menos que 5 llevando a cabo una segunda oxidación del FDCA bruto con sistemas catalíticos que consisten en cobalto, manganeso y ácido bromhídrico en disolución acuosa.

Tabla 5. Composición de pFDCA de la oxidación secundaria de FDCA bruto que tiene 0,76% en peso de FFCA y b* de 8,68.*

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	Composición de pFDCA sólido		
						FDCA (% en peso)	FFCA (ppm)	b*
5a	175	2	225	10,7	225	>99,5	< 10	3,56
5b	150	3	300	14,2	300	>99,5	300	4,6
5c	200	3	150	7,2	150	>99,5	<10	3,65

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

Tabla 6. Composición de pFDCA de la oxidación secundaria de FDCA bruto que tiene 1,08% en peso de FFCA y b* de 8,08.*

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	Composición de pFDCA sólido		
						FDCA (% en peso)	FFCA (ppm)	b*
6a	180	2	300	14,2	300	>99,5	< 10	3,6
6b	200	1	300	14,2	300	>99,5	410	3,49

* P = 9,1 bar (130 psig)

5 **Tabla 7.** Composición de pFDCA de la oxidación secundaria de FDCA bruto que tiene 0,43% en peso de FFCA y b* de 4,15.*

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	Composición de pFDCA sólido		
						FDCA (% en peso)	FFCA (ppm)	b*
7a	180	2	300	14,2	300	>99,5	< 10	1,65
7b	200	2	300	14,2	300	>99,5	<10	1,34

* P = 9,1 bar (130 psig)

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una corriente tipo suspensión purificada que comprende FDCA, comprendiendo dicho proceso:

- (a) oxidar en una zona de oxidación primaria un compuesto oxidable en presencia de una corriente de disolvente, una corriente de gas oxidante y un sistema catalítico, en donde dicha corriente de materia prima oxidable comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alquilfurfurales (5-R"-furfural, donde R" = alquilo, cicloalquilo y arilo), materias primas mixtas de 5-HMF y ésteres de 5-HMF, materias primas mixtas de 5-HMF y éteres de 5-HMF y materias primas mixtas de 5-HMF y 5-alquilfurfurales, para producir una composición de ácidos carboxílicos que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA);
- (b) dirigir dicha composición de ácidos carboxílicos a una zona de desplazamiento de líquido para producir una corriente líquida madre desplazada y una corriente tipo suspensión de bajo contenido de impurezas;
- (c) dirigir dicha corriente tipo suspensión de bajo contenido de impurezas a una zona de oxidación secundaria para formar una corriente tipo suspensión purificada en donde dicha segunda zona de oxidación comprende un sistema catalítico secundario; en donde dicha corriente tipo suspensión purificada comprende FDCA; en donde dicha temperatura de oxidación en dicha zona de oxidación secundaria es al menos 100°C más alta que la temperatura de oxidación en la zona de oxidación primaria:

y en donde dicho sistema catalítico secundario comprende cobalto en un intervalo de 10 ppm a 600 ppm con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación secundaria, manganeso en una cantidad que varía de 0,1 ppm a 100 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación secundaria y bromo en una cantidad que varía de 3 ppm a 600 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación secundaria; y

en donde el sistema catalítico en la zona de oxidación primaria comprende cobalto en un intervalo de 1,000 ppm a 6,000 ppm, manganeso en un intervalo de 2 ppm a 600 ppm, y bromo en un intervalo de 300 ppm a 4.500 ppm, con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción de la zona de oxidación primaria.

2. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicha corriente de materia prima oxidable comprende al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), y éteres de 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), y en donde el rendimiento de ácido furan-2,5-dicarboxílico es mayor que 90%.

3. Un procedimiento según la reivindicación 1, que además comprende enviar dichas aguas madres desplazadas a una zona de purga.

4. Un procedimiento según la reivindicación 1, en donde dicho sistema catalítico secundario comprende cobalto en un intervalo de 50 ppm a 300 ppm con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación secundaria, manganeso en una cantidad que varía de 1 ppm a 50 ppm por peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación secundaria y bromo en una cantidad que varía de 50 ppm a 300 ppm en peso con respecto al peso del líquido en la zona de oxidación secundaria.

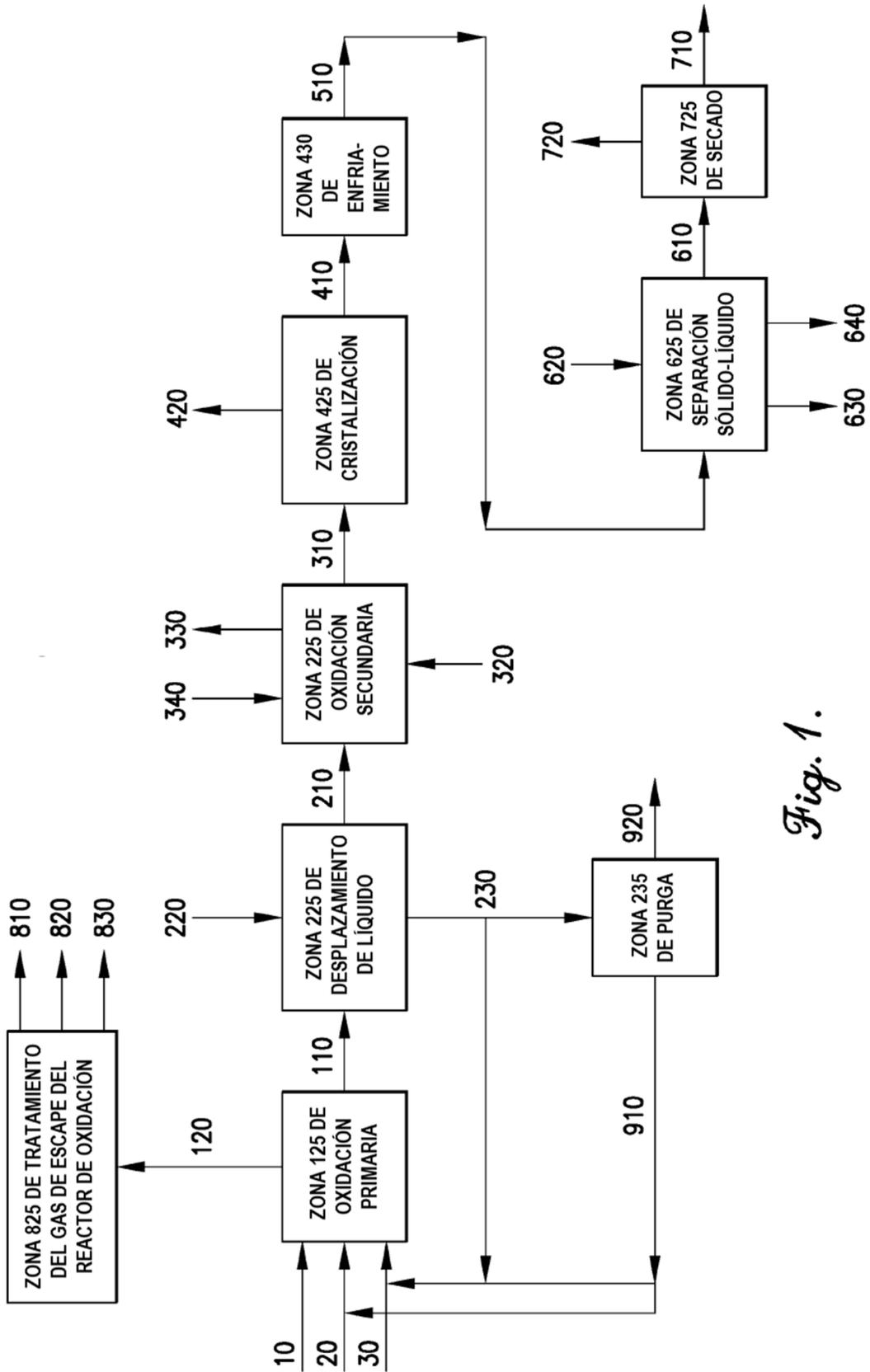


Fig. 1.

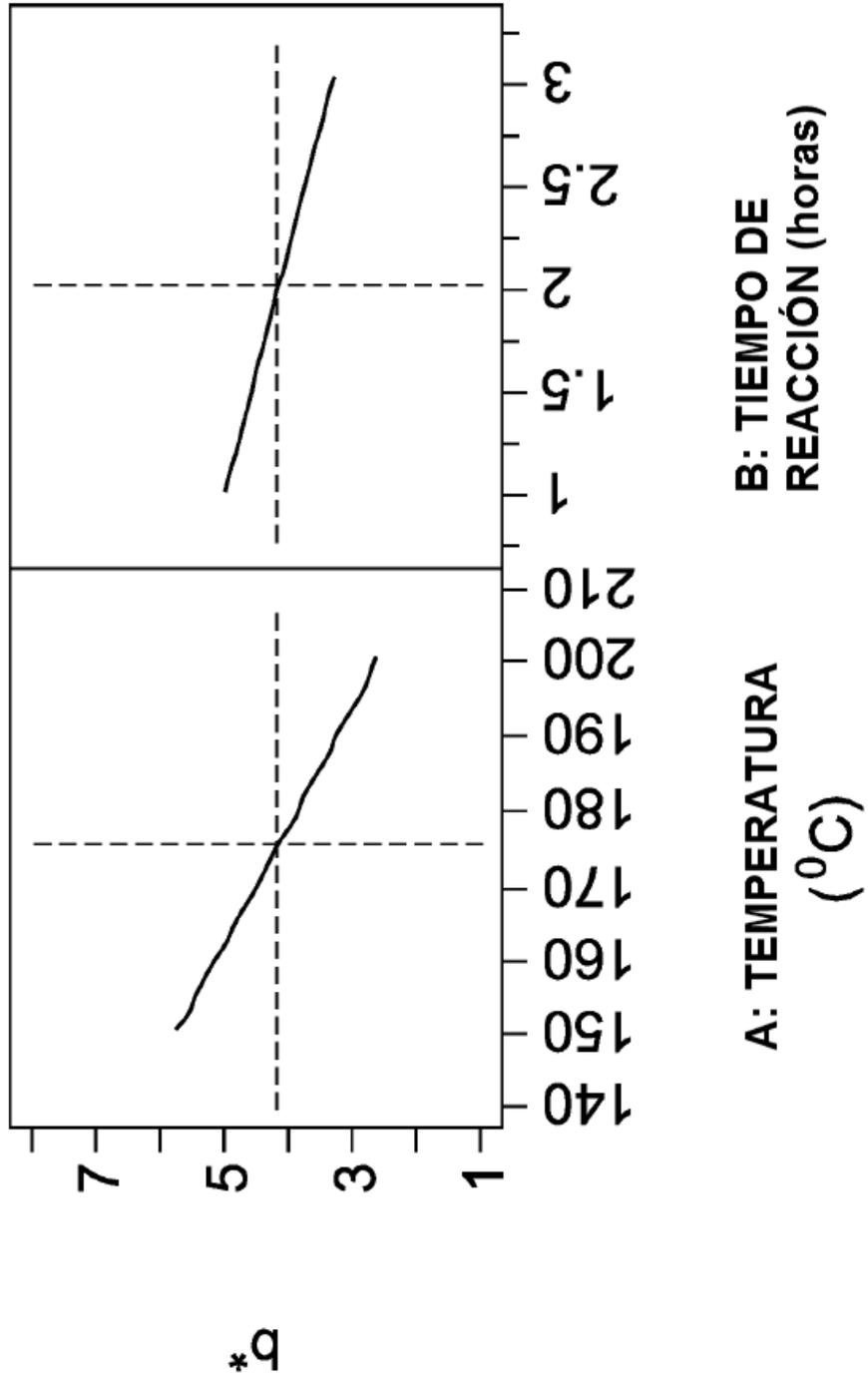


Fig. 2.