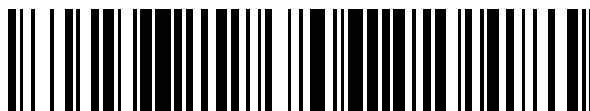


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 855**

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/US2013/050799**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.01.2014 WO14014981**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.07.2013 E 13819967 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.01.2020 EP 2875009**

54 Título: **Un proceso de oxidación para producir un producto de ácido carboxílico purificado a través de desplazamiento disolvente y oxidación posterior**

30 Prioridad:

20.07.2012 US 201261673802 P
04.02.2013 US 201313758072

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.07.2020

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 2 770 855 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 purificado a través de desplazamiento disolvente y oxidación posterior

Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

- 5 Esta solicitud reivindica la prioridad para la solicitud de patente provisional de EE. UU N.º 61/673802, presentada el 20 de Julio de 2012.

Campo de la invención

- 10 La presente invención se refiere a un proceso para producir una composición de ácido carboxílico. El proceso comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable en presencia de una corriente de gas oxidante, corriente de disolvente y al menos un sistema catalítico.

- 15 Más particularmente, el proceso comprende oxidar 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) en presencia de oxígeno, y un sistema catalítico a una temperatura de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C para producir la composición de ácido carboxílico que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico para generar una suspensión bruta de ácido carboxílico que comprende FDCA, eliminando impurezas de una suspensión bruta de ácido carboxílico en una zona de desplazamiento de líquido para formar una corriente de suspensión baja en impurezas. La corriente de suspensión baja en impurezas se trata adicionalmente en una zona de oxidación secundaria para producir una corriente de suspensión de oxidación secundaria que se dirige a una zona de cristalización para formar una corriente de suspensión cristalizada. La corriente de suspensión cristalizada se enfría en una zona de enfriamiento y la corriente de suspensión cristalizada enfriada resultante se dirige a una zona de separación sólido-líquido para generar una corriente de torta húmeda purificada que comprende FDCA que se seca en una zona de secado para generar una corriente de producto de ácido carboxílico seco que comprende FDCA purificado (pFDCA).

El proceso según la invención se define en la reivindicación 1.

Antecedentes de la invención

- 25 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, tales como el ácido tereftálico y el ácido isoftálico, se utilizan para producir una variedad de productos de poliéster. 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 de los combustibles fósiles, lo que se describe en la solicitud de patente de EE. UU. 2006/0205977 A1).

- 30 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 sus impactos ambientales relacionados. El ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) es un intermedio versátil considerado como una prometedora alternativa de base biológica más cercana al ácido tereftálico y 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 ha sido preparado por oxidación de 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) al 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 informó de un rendimiento máximo de 44,8% usando el sistema catalítico Co/Mn/Br y un rendimiento máximo de 60,9% usando la combinación de catalizadores Co/Mn/Br/Zr.

- 40 El FDCA bruto obtenido por los procesos de oxidación debe purificarse antes de que sean adecuados para aplicaciones de uso final. Solicitud de patente JP 2009-242312A, describió el proceso de purificación de FDCA bruto usando hidróxido de sodio/hipoclorito de sodio y/o peróxido de hidrógeno seguido de tratamiento con ácido de la sal disódica para obtener FDCA puro. Este proceso de purificación de múltiples etapas genera subproductos de desecho.

- 45 Por lo tanto, existe una necesidad en la industria química de un proceso económico y de alto rendimiento para la purificación de FDCA bruto que no produzca productos de desecho y se preste a etapa(s) fácil(es) de separación.

- El documento US 2004/110980 describe un proceso para producir una suspensión purificada de ácido carboxílico. El proceso comprende eliminar impurezas de un producto cristalizado en una zona de desplazamiento de sólido-líquido para formar la suspensión de ácido carboxílico purificado. El proceso produce una suspensión de ácido carboxílico purificado que tiene buen color y bajos niveles de impurezas sin el uso de etapas de purificación como la hidrogenación o un proceso de eliminación de impurezas.

- 50 El documento WO 2012/161973 describe un proceso de oxidación para producir un producto de ácido carboxílico bruto. El proceso comprende oxidar una corriente de alimentación que comprende al menos un compuesto oxidable para generar una suspensión de ácido carboxílico bruto que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) y

composiciones del mismo. También se describe un proceso para producir un producto de ácido carboxílico purificado seco utilizando diversos métodos de purificación en el ácido carboxílico bruto.

El documento US 2007/232815 describe un método para producir ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) que puede producir FDCA de manera eficiente y cuantitativa en condiciones suaves, sin emplear un catalizador costoso y con un consumo de energía reducido. Un compuesto de anillo de furano que tiene dos grupos funcionales seleccionados de un grupo hidroximetilo, un grupo formilo y un grupo carboxilo en las posiciones 2 y 5 del anillo de furano, se oxida con un permanganato de metal en un entorno alcalino para producir ácido furano-2,5-dicarboxílico. Ventajosamente, el entorno alcalino contiene al menos uno de los hidróxidos de metales alcalinos e hidróxidos de metales alcalinotérreos, y la oxidación se realiza a una temperatura de 1 a 50 °C añadiendo la sal de metal de permanganato a la disolución acuosa alcalina que contiene el compuesto de anillo de furano.

El documento US 2009/156841 describe un método para producir HMF, ésteres de HMF y otros derivados sustancialmente puros a partir de una fuente de carbohidratos poniendo en contacto la fuente de carbohidratos con un catalizador en fase sólida. Un material de partida de carbohidrato se calienta en un disolvente en una columna y se hace fluir continuamente a través de un catalizador en fase sólida en presencia de un ácido orgánico, o se calienta con el ácido orgánico y un catalizador sólido en disolución para formar un éster de HMF. El calentamiento sin ácido orgánico forma HMF. El producto resultante se purifica por filtración para eliminar los materiales de partida y el catalizador sin reaccionar. El éster de HMF o una mezcla de éster de HMF y HMF se puede oxidar a ácido 2,5-furandicarboxílico (FDCA) combinando el éster de HMF con un ácido orgánico, acetato de cobalto, acetato de manganeso y bromuro de sodio a presión. Alternativamente, el éster de HMF puede reducirse para formar un diol furano o tetrahidrofurano.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 ilustra diferentes realizaciones de la invención en donde está provisto un proceso para producir un ácido carboxílico purificado seco 710.

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

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

Como se usa en la presente memoria, el término "y/o", cuando se usa en una lista de dos o más elementos, significa que cualquiera de los elementos enumerados se puede emplear por sí mismo o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los elementos enumerados. 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 la presente memoria, los términos "que comprende", "comprende" y "comprenden" son términos de transición abiertos que se usan para hacer la transición de un tema enumerado antes del término a uno o más elementos enumerados después del término, donde el elemento o elementos enumerados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que componen el tema.

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

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

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 las reivindicaciones que solo enumeran el valor más bajo del intervalo, así como las limitaciones de las reivindicaciones que solo enumeran el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico descrito de 10 a 100 proporciona soporte literal para una reivindicación que enumera "mayor que 10" (sin límites superiores) y una reivindicación que enumera "menor que 100" (sin límites inferiores).

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 la presente memoria 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), dicha descripción proporciona soporte literal para un amplio intervalo numérico de - 4 °C a 37 °C (16,5 +/- 20,5) [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 solo 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 0,77 MPa (7,7 bar (110 psia)) y una segunda presión de 0,34 MPa (3,4 bar (48 psia)) (una diferencia de 0,43 MPa (4,3 bar (62 psi))), los intervalos amplio, intermedio y estrecho para la presión la diferencia entre estas dos corrientes sería de 1,75 MPa a 0,69 MPa (17,5 bar a 6,9 bar (25 a 99 psi)), 0,3 MPa a 0,57 MPa (3,0 bar a 5,7 bar (43 a 81 psi)) y 0,37 MPa a 0,5 MPa (3,7 bar a 5 bar (53 a 71 psi)), respectivamente.

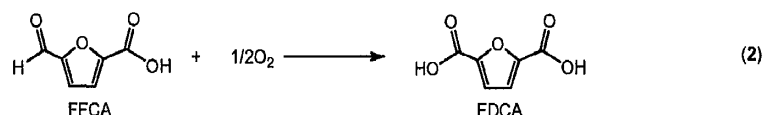
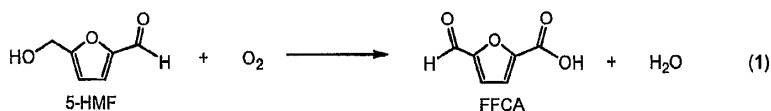
Según la invención, se proporciona un proceso para producir una composición de ácido carboxílico y/o ácido carboxílico purificado seco 710 que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) como se define en la reivindicación 1. Las realizaciones del proceso están representadas en Figura 1. El proceso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

La corriente de materia prima oxidable 30 comprende 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), para generar una composición de ácido carboxílico que comprende FDCA. El proceso incluye la eliminación de impurezas de la composición de ácido carboxílico 110 en una zona de desplazamiento de líquido 225 para formar una corriente de suspensión baja en impurezas 210. La una corriente de suspensión baja en impurezas 210 puede tratarse adicionalmente en una zona de oxidación secundaria 335 para producir una corriente de suspensión de oxidación secundaria 310 que se puede dirigir a una zona de cristalización 425 para formar una corriente de suspensión cristalizada 410. La corriente de suspensión cristalizada 410 se enfría en una zona de enfriamiento 430 y la corriente de suspensión cristalizada enfriada 510 se puede dirigir a una zona de separación 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 secado y purificado 710 que comprende FDCA purificado.

Según la invención, se proporciona un proceso para producir un ácido carboxílico secado y purificado 710 que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) seco y purificado y comprende las siguientes etapas:

Etapla (a) comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable 30 en presencia de una corriente de gas oxidante 10, corriente de disolvente 20, y al menos un sistema catalítico en una zona de oxidación primaria 125 que comprende al menos un reactor oxidante primario para producir una composición de ácido carboxílico 110 que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA); en donde la corriente de materia prima oxidable 30 comprende (hidroximetil)furfural (5-HMF).

El 5-HMF se oxida con O₂ elemental en una reacción de múltiples etapas, ecuaciones 1 y 2, para formar FDCA con ácido 5-formil furan-2-carboxílico (FFCA) como intermedio clave.



En una realización de esta invención, las corrientes se dirigen 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 catalítico. La corriente de materia prima oxidable 30 comprende una fase líquida continua. En otra realización de la invención, la corriente de materia prima oxidable 30, la corriente de gas oxidante 10, la corriente de disolvente 20 y el sistema catalítico se pueden alimentar a la zona de oxidación primaria 125 como corrientes separadas e individuales o combinadas en cualquier combinación antes de entrar en la zona de oxidación primaria 125 en donde 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 otra realización, el FFCA en la composición de ácido carboxílico 110 varía de aproximadamente 0,1% en peso (porcentaje en peso) a aproximadamente 4% en peso o 0,1% en peso a aproximadamente 0,5% en peso, o 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso. En otra realización de la invención, la composición de ácido carboxílico 110 comprende FDCA y FFCA y al menos uno de 2,5-diformilfurano en una cantidad que varía de 0% en peso a aproximadamente 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 realización de la invención, la composición de ácido carboxílico 110 comprende FDCA, FFCA y EFCA. En otra realización de la invención, el EFCA en la composición de ácido carboxílico 110 varía de aproximadamente 0,05% en peso a 4% en peso, o aproximadamente 1% en peso a 2% en peso.

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

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 aproximadamente 15% en peso. Además, una porción de la alimentación de disolvente al reactor de oxidación primaria puede obtenerse de una corriente de reciclaje obtenida desplazando aproximadamente del 80 al 90% de las aguas madres tomadas de la corriente de mezcla de reacción bruta descargada del reactor de oxidación primaria con ácido acético húmedo de nueva aportación que contiene aproximadamente 0 a 15% de agua.

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

Según la invención, se proporciona un proceso para producir ácido furano-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 quema de carbono. El proceso comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable 30 en presencia de una corriente de gas oxidante 10, corriente de disolvente 20, y al menos un sistema catalítico en una zona de oxidación primaria 125; en donde el compuesto oxidable es 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF). El compuesto oxidable puede oxidarse en un disolvente que comprende ácido acético con o sin 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 proceso, la temperatura de oxidación puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C, u otro intervalo de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 160 °C, lo que puede minimizar la quema de carbono. La concentración de cobalto del catalizador puede variar de aproximadamente 1000 ppm a aproximadamente 6000 ppm, y la cantidad de manganeso de aproximadamente 2 ppm a aproximadamente 600 ppm, y la cantidad de bromo de aproximadamente 300 ppm a aproximadamente 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción de la zona de oxidación primaria 125. Como se usa 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 oxidante 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.

En diversas realizaciones de la invención, las composiciones catalíticas empleadas en los procesos 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 1 atm, y es soluble en el disolvente en las condiciones de reacción.

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 añade como compuesto a la mezcla de reacción no está limitado e incluye los estados de oxidación +2 y +3.

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, incluyendo acetato de manganeso y sales de manganeso de beta-dicetonatos, incluyendo acetilacetato de manganeso.

- 5 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. El ácido bromhídrico o el bromuro de sodio pueden ser fuentes preferidas de bromo.

En otra realización de la invención, la relación en peso de cobalto a manganeso es al menos 15:1, 20:1, 25:1, 30:1, 40:1 50:1 o 60:1.

- 10 En otra realización de esta invención, el ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA) se puede obtener por oxidación en fase líquida de 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) con oxígeno molecular usando un sistema catalítico Co/Mn/Br en disolvente de ácido acético. Después de la oxidación de 5-HMF en presencia de ácido acético, el FDCA precipita de la disolución. Después de la filtración, lavado con ácido acético y después con agua, y secado, se obtuvieron sólidos con un contenido mínimo de 90%, 92%, 94%, 96% de FDCA en peso.

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

- 20 El 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. Un instrumento Hunter Ultrascan XE suele ser el dispositivo de medición. 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).

- 25 En otra realización de la invención, se proporciona un proceso para producir ácido furano-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 material de partida a través de la quema de carbono. Como se usa en la presente memoria, 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.

- 30 En esta invención, se proporciona un proceso que comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable 30 en presencia de una corriente de gas oxidante 10, corriente de disolvente 20, y al menos un sistema catalítico en una zona de oxidación primaria 125; 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 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 relación mejorada de Co:Mn y Co:Br puede conducir a un alto rendimiento de FDCA (mínimo del 90%), una disminución en la formación de impurezas (medida por b*) causando color en el proceso de polimerización aguas abajo mientras se mantiene la cantidad de CO y CO₂ en el gas de escape al mínimo.

- 35 La temperatura en la zona de oxidación primaria puede variar de aproximadamente 100 °C a aproximadamente 220 °C, y puede variar de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 160 °C o puede variar de aproximadamente 105 °C a aproximadamente 180 °C o aproximadamente 100 °C a aproximadamente 200 °C, o aproximadamente 100 °C a aproximadamente 190 °C. Una ventaja de las condiciones de oxidación primaria descritas es la baja quema de carbono. La corriente de gas de escape oxidante 120 se dirige a la zona de tratamiento de gas de escape oxidante 825 para generar una corriente de gas inerte 810, corriente líquida 820 que comprende agua y una corriente de disolvente recuperado 830 que comprende disolvente condensado. En una realización, al menos una porción de corriente de disolvente recuperado 830 se dirige a lavar corriente de alimentación 620 y la corriente combinada se dirige a la zona de separación sólido-líquido 625 para lavar los sólidos presentes en la zona de separación sólido-líquido 625. En una realización, la corriente de gas inerte 810 puede ser ventilada a la atmósfera. En otra realización, al menos una porción de la corriente de gas inerte 810 puede usarse como gas inerte en el proceso para inertizar recipientes o para transportar gas para sólidos en el proceso.

- 40 La etapa (b) comprende dirigir la composición carboxílica bruta 110 y corriente de disolvente de nueva aportación 220 a una zona de desplazamiento de líquido 225 para producir una corriente de aguas madres desplazada 230 y una corriente de suspensión baja en impurezas 210 que comprende FDCA. La corriente de aguas madres desplazada 230 comprende disolvente y materia soluble disuelta en el disolvente que comprende impurezas disueltas y catalizador disuelto. En diversas realizaciones de la invención, de aproximadamente 5% a aproximadamente 99%, de

aproximadamente 30% a aproximadamente 90%, y lo más preferiblemente de aproximadamente 50 a aproximadamente 85% de las aguas madres presentes en la composición de ácido carboxílico 110 se desplaza en la zona de desplazamiento de líquido 225 resultando en materia disuelta que comprende impurezas presentes en las aguas madres desplazadas que no avanzan en el proceso. Se alimenta suficiente disolvente de nueva aportación a la zona de desplazamiento de líquido. 225 que se mezcla con los sólidos presentes dando como resultado una corriente de suspensión baja en impurezas 210 siendo bombeable con el % 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 de unidad única u operaciones de unidad múltiple. En una 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 alimentada y después mezclar la torta húmeda aislada con disolvente de nueva aportación en un dispositivo de mezcla separado para generar la corriente de suspensión baja en impurezas 210. Ejemplos de dispositivos de separación sólido-líquido adecuados incluyen, pero no se limitan a, un filtro de tambor de presión continua, centrífugas de cubeta sólida que incluyen, pero no se limitan a, centrífugas de decantador y pila de discos, y filtros de presión de lotes que incluyen, pero no se limitan a, velas y filtros de hoja. El dispositivo de separación sólido-líquido preferido para esta aplicación es un filtro de tambor de presión continua. El separador sólido-líquido funciona a temperaturas entre aproximadamente 30 °C y aproximadamente 200 °C, preferiblemente entre 80 °C y aproximadamente 170 °C. El separador sólido-líquido en la zona de desplazamiento de líquido 225 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 de aguas madres de nueva aportación 220 en un solo dispositivo para formar la corriente de suspensión baja en impurezas 210 sin formar una torta húmeda aislada. Los dispositivos adecuados para esta realización incluyen centrífugas, centrífugas de pila de discos y columnas de lavado continuo.

En una realización, del 5% al 100% en peso de la corriente de aguas madres desplazada 230 se dirige a una zona de purga 235 en donde una porción de las impurezas presentes en la corriente 230 están aisladas y salen 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 de disolvente recuperado 910 comprende disolvente y catalizador aislado de la corriente 230 y se recicla al proceso. En una realización, la corriente de disolvente recuperado 910 se recicla a la zona de oxidación primaria 125 y contiene más del 30% del catalizador que ingresó a la zona de purga 235 en corriente la 230. En otra realización, la corriente 910 se recicla a la zona de oxidación primaria 125 y contiene más del 50% en peso, contiene más del 70% en peso, y preferiblemente más del 90% en peso del catalizador que entra en la zona de purga 235 en corriente la 230 de forma continua o discontinua.

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

La etapa (c) comprende oxidar la corriente de suspensión baja en impurezas 210 en una zona de oxidación secundaria 335 para formar una corriente de suspensión purificada 310. En una realización de la invención, la corriente de suspensión baja en impurezas 210 se dirige a una zona de oxidación secundaria 335 donde se puede operar en cualquier combinación que varía 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 además se oxida con un gas oxidante, tal como aire, alimentado por la línea 320 para producir una corriente de suspensión purificada 310. 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 la corriente de suspensión baja en impurezas de ácido carboxílico 210 comprende FDCA, la zona de oxidación secundaria también puede funcionar a una temperatura que varía de aproximadamente 115 °C a aproximadamente 220 °C, preferiblemente entre aproximadamente 120 °C a aproximadamente 200 °C, y la corriente 210 se oxida adicionalmente con una corriente de gas oxidante alimentada por la línea 320 para producir una corriente de suspensión purificada 310.

Generalmente, la oxidación en la zona de oxidación secundaria 335 es a una temperatura más alta que la oxidación en la zona de oxidación primaria 125 para mejorar la eliminación de impurezas. En una realización, la zona de oxidación secundaria 335 se opera a aproximadamente 30 °C, 20 °C, 15 °C y preferiblemente 10 °C a 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 o vapor de agua a través de la corriente 320 o indirectamente por cualquier medio conocido en la técnica.

LA purificación adicional de la corriente de suspensión baja en impurezas 210 se logra en la zona de oxidación secundaria mediante un mecanismo que implica recristalización o crecimiento de cristales y oxidación de impurezas e intermedios, incluyendo FFCA. Una de las funciones de la zona de oxidación secundaria es convertir FFCA a FDCA. El FFCA se considera monofuncional en relación con una reacción de condensación de poliéster porque contiene solo un ácido carboxílico. El FFCA está presente en la corriente de composición de ácido carboxílico 110 y la corriente de suspensión baja en impurezas 210. El FFCA se genera en la zona de oxidación primaria 125 porque la reacción de 5-

HMF a FFCA puede ser aproximadamente ocho veces más rápida que la reacción de FFCA al producto difuncional deseado FDCA. Se puede alimentar aire u oxígeno molecular adicional 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 como FFCA en la corriente 210 al correspondiente ácido carboxílico FDCA. Generalmente, al menos el 70% en peso del FFCA presente en la corriente de suspensión baja en impurezas 210 se convierte en FDCA en la zona de oxidación secundaria 335. Preferiblemente, al menos el 80% en peso del FFCA presente en la corriente de suspensión baja en impurezas 210 se convierte en FDCA en la zona de oxidación secundaria 335, y lo más preferiblemente, al menos el 90% en peso del FFCA presente en la corriente de suspensión baja en impurezas 210 se convierte en FDCA en la zona de oxidación secundaria 335. Concentraciones significativas de moléculas monofuncionales como FFCA en el producto FDCA seco y purificado son particularmente perjudiciales para los procesos de polimerización, ya que pueden actuar como terminadores de cadena durante la reacción de condensación de poliéster.

Como en la zona oxidante primaria 125, el sistema catalítico en la corriente de suspensión baja en impurezas 210 comprende al menos un catalizador adecuado para la oxidación. Los catalizadores adecuados para la zona de oxidación primaria 125 se usan en la zona de oxidación secundaria 335. Según 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 aproximadamente 1 a aproximadamente 400, o de 1 a aproximadamente 100, o de 1 a aproximadamente 40, o de 1 a aproximadamente 30, o de 1 a aproximadamente 20, o de 1 a aproximadamente 10. En otra realización de la invención, la relación en peso de cobalto a bromo es de aproximadamente 0,7 a aproximadamente 8, o de 0,75 a aproximadamente 3,5. La concentración de cobalto del catalizador varía de aproximadamente 10 ppm a aproximadamente 600 ppm, o aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 300 ppm, y la cantidad de manganeso de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 100 ppm, o manganeso de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 50 ppm y la cantidad de bromo de aproximadamente 3 ppm a aproximadamente 600 ppm, o bromo de aproximadamente 50 ppm a aproximadamente 300 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción de la zona de oxidación secundaria 335. Los catalizadores limitantes se transfieren en la corriente 210 en comparación con la transmisión 110 minimiza la oxidación excesiva de productos de moléculas orgánicas a CO y CO₂. Esto se puede lograr mediante la zona de desplazamiento de líquido 225.

La corriente opcional 340 puede usarse como corriente de reposición de catalizadores o corriente de reposición de disolventes para ajustar las concentraciones de catalizadores en la zona de oxidación secundaria 335. La corriente 340 comprende de la misma composición catalítica que en la zona de oxidación primaria 125. La temperatura de la corriente de alimentación 340 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 Tablas 1 a 4 la corriente de oxidación secundaria 310 con menos de 500 ppm de FFCA y preferiblemente menos de 10 ppm de FFCA se puede lograr mediante el uso de oxidación secundaria/oxidación posterior en las condiciones descritas en este informe. La combinación de temperatura, tiempo de residencia y concentraciones de catalizadores indicadas en Tablas 1 a 4 produjo pDFCA con muy bajo contenido de FFCA. Como se puede ver en las Tablas, el FDCA bruto de oxidación primaria con niveles 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 indicada en las Tablas.

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 usa para controlar la cantidad de oxígeno alimentado en la corriente 320. Otra función de la zona de oxidación secundaria 335 es para disolver y recrystallizar los sólidos presentes en la corriente de suspensión baja en impurezas 210 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 se alimenta a la zona de oxidación secundaria 335 que entra en la disolución mientras las partículas de FDCA se disuelven y recrystallizan 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 elimina del gas de escape que comprende compuestos orgánicos volátiles (COV). Los COV que incluyen bromuro de metilo pueden tratarse, por ejemplo, por incineración en una unidad de oxidación catalítica. La corriente de suspensión purificada 310 generada en la zona de oxidación secundaria se dirige a la zona de cristalización 425.

La etapa (d) comprende cristalizar la suspensión de oxidación secundaria 310 en una zona de cristalización 425 para formar una corriente de suspensión cristalizada 410. En general, la zona de cristalización 425 comprende al menos un cristizador. El vapor de la zona de cristalización se puede condensar en al menos un condensador y volver a la zona de cristalización 425 o dirigirse fuera de la zona de cristalización 425. Opcionalmente, el líquido del condensador o producto de vapor de la zona de cristalización puede reciclarse, o puede retirarse o enviarse a un dispositivo de recuperación de energía. Además, el gas de escape del cristizador se elimina por la línea 420 y puede dirigirse a un sistema de recuperación donde se elimina el disolvente, y el gas de escape del cristizador que comprende COV puede tratarse, por ejemplo, mediante 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 al menos un cristizador donde se enfría a una temperatura entre aproximadamente 40 °C y aproximadamente 175 °C para formar una corriente de suspensión cristalizada 410,

preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 50 °C y aproximadamente 170 °C, y lo más preferiblemente de aproximadamente 60 °C a aproximadamente 165 °C.

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

En otra realización, una porción de hasta el 100% de la corriente de suspensión de oxidación secundaria **310** se dirige directamente a la zona de enfriamiento 430, así la porción no está sujeta a una zona de cristalización 425. En otra realización más, una porción de hasta el 100% de la corriente de suspensión cristalizada 410 se dirige directamente a una zona de desplazamiento de líquido secundario que no se ilustra en la Figura 1. Hasta el 100% del efluente de la suspensión que comprende FDCA desde una zona de desplazamiento de líquido secundario se puede dirigir a la zona de separación sólido-líquido 625 y/o dirigir directamente a la zona de enfriamiento 430. La función de la zona secundaria de desplazamiento de líquido es desplazar una porción de disolvente en la corriente de suspensión cristalizada 410 con disolvente de nueva aportación y/o agua en donde una porción debe ser mayor del 5 por ciento en peso. La zona de desplazamiento de líquido secundaria es separada y distinta de la zona de desplazamiento de líquido 225 ubicada después de la zona de oxidación primaria 125. Se puede usar el mismo tipo de equipo para las zonas de desplazamiento de líquido primario y secundario. En otra realización más, corriente de suspensión cristalizada 410 se puede dirigir directamente a la zona de separación sólido-líquido 625 sin ser procesada primero en la zona de enfriamiento 430.

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

El equipo adecuado para la zona de separación sólido-líquido 625 por lo general, puede comprender, pero sin limitarse a, los siguientes tipos de dispositivos: centrífugas, ciclones, filtro de tambor giratorio, filtros de correa, filtros de hoja de presión, filtros de vela, etc. El dispositivo de separación sólido-líquido preferido para la zona de separación de líquido sólido 625 es un filtro de tambor de presión rotativo. La temperatura del vapor de agua de suspensión cristalizada y enfriada 510 que se dirige a la zona de separación sólido-líquido 625 puede variar de 50 °C a 140 °C, de 70 °C a 120 °C, y es preferiblemente de 75 °C a 95 °C. La corriente del disolvente de lavado 620 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 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 e igual a la masa de lavado dividida por 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.

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 del 30% en peso, menos del 25% en peso, menos del 20% en peso, menos del 15% en peso, y lo más preferiblemente menos del 10% en peso resultante en la generación de una corriente de torta húmeda purificada 610. En una realización, la 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 un recipiente perforado o una centrífuga de cubeta sólida. La corriente 630 generada en la zona de separación sólido-líquido 625 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 dirige a una zona de purga 235 y una porción se dirige de nuevo a la zona de oxidación primaria 125 en donde una porción es al menos 5% en peso. La corriente de aguas de lavado 640 también se genera en la zona de separación sólido-líquido 625 y comprende una porción de las aguas madres presentes en la corriente 510 y disolvente de lavado en el que la relación de la masa de las aguas madres a la masa del disolvente de lavado es inferior a 3 y preferiblemente inferior a 2.

La etapa (f) comprende secar la corriente de torta húmeda purificada 610 en una zona de secado 725 para generar un ácido carboxílico seco y purificado 710 y una corriente de vapor 720. En una realización, la corriente de vapor 720 comprende vapor de disolvente de lavado. En otra realización, corriente de vapor 720 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 volátiles que quedan en la

corriente de torta húmeda purificada 610 para producir el ácido carboxílico secado y purificado 710 que comprende FDCA purificado y una corriente de vapor de agua 720. Por ejemplo, los secadores de contacto indirecto incluyen, pero no se limitan a, un secador de tubo de vapor de agua rotativo, 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 el secado en una línea de transporte se puede usar para secar para producir una corriente 710. El ácido carboxílico secado y purificado 710 que comprende FDCA purificado puede ser una composición de ácido carboxílico con menos del 8% de humedad, preferiblemente menos del 5% de humedad, y más preferiblemente menos del 1% de humedad, e incluso más preferiblemente menos del 0,5%, y aún más preferiblemente menos del 0,1%. En otra realización de esta invención, si la porción líquida de la corriente de torta húmeda purificada 610 comprende agua y contiene menos del 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 puede ser alimentada 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 de vapor 720 de la zona de secado 725. Si se utiliza un sistema de vacío de esta manera, la presión de la corriente 720 en la salida del secador puede variar de aproximadamente 101,3 kPa (760 mmHg) a aproximadamente 53,3 kPa (400 mmHg), de aproximadamente 101,3 kPa (760 mmHg) a aproximadamente 80,0 kPa (600 mmHg), de aproximadamente 101,3 kPa (760 mmHg) a aproximadamente 93,3 kPa (700 mmHg), de aproximadamente 101,3 kPa (760 mmHg) a aproximadamente 96,0 kPa (720 mmHg) y de aproximadamente 101,3 kPa (760 mmHg) a aproximadamente 98,7 kPa (740 mmHg) en donde la presión se mide en mmHg por encima del vacío absoluto. El contenido del conducto entre la zona de separación sólido-líquido 625 y zona de secado 725 utilizado para transferir la corriente de torta húmeda purificada 610 comprende corriente de torta húmeda y gas en donde 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 donde cerca se define como dentro de 13,8 kPa (2 psi), dentro de 5,5 kPa (0,8 psi), y preferiblemente dentro de 2,7 kPa (0,4 psi).

Según la invención, el color b* del ácido carboxílico secado y purificado 710 es menor de 4,0. En otra realización de la invención, el color b* del ácido carboxílico secado y purificado 710 es menor que aproximadamente 2. El color b* es uno de los atributos de tres colores medidos en un instrumento espectroscópico basado en reflectancia. Un instrumento Hunter Ultrascan XE en modo de reflectancia suele ser el dispositivo de medición. 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 secado y purificado 710. 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 el FDCA en este proceso o un FDCA esterificado con una corriente de diol por hidrogenación. En una realización, la corriente de diol comprende etilenglicol. En otra 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 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 de éster decolorado.

Para la zona del reactor, no existen limitaciones especiales en la forma o construcción del mismo, sujeto a una disposición que permita el suministro de hidrógeno para lograr un contacto íntimo del ácido carboxílico o producto de éster con el catalizador en la zona del reactor. Típicamente, el catalizador de hidrogenación es generalmente 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:

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 de otro modo.

Conjunto de ejemplos 1

En los Ejemplos 1a-4b, ácido acético glacial, FDCA bruto que contiene algo de FFCA y los componentes catalíticos en las concentraciones descritas en 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 tetrahidrato de acetato de cobalto (II), acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso

respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 344,7 kPa (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 comienzo de la alimentación de aire, se introdujo 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético usando un elevador a presión 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 después dos veces con 100 ml de agua DI. El pFDCA lavado se secó en horno a 110°C a vacío durante la noche y después se pesó. El sólido se analizó por cromatografía de gases usando el método de derivatización BSTFA, HPLC, ICP y métodos de medición del color (b*). El filtrado se analizó por cromatografía de gases utilizando únicamente el método de derivatización BSTFA.

El gas de escape fue analizado para CO y CO₂ por ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ por un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, modelo 1440).

Análítico

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 en caliente (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm ID) recubierta con (6% de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano con un espesor de película de 1,0 µm (como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión inicial de la cabeza de la columna de 203,4 kPa (29,5 psi) y un flujo inicial de 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, el horno se incrementó hasta 150 °C a 4 °C/minuto y se mantuvo a 150 °C durante 0 minutos, el horno se incrementó hasta 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, después el horno se incrementó 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). Se inyectó 1,0 µl de la disolución de muestra preparada con una proporción dividida de 40:1. El software del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite se utilizó para la adquisición de datos y el procesamiento de datos. 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 añadiendo 200,0 µl de disolución 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 de GC. El contenido se calentó a 80 °C durante 30 minutos para garantizar la derivatización completa. Se inyectó 1,0 µl de esta disolución de muestra preparada para análisis de GC.

Método de cromatografía líquida para la medición de bajo nivel de FFCA en FDCA Las muestras se analizan con una unidad Agilent 1200 LC que consta de una bomba cuaternaria, un inyector automático (inyección de 3 µL), un compartimento de columna termostatizado (35C) y un detector de 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 con partículas de 5 micras. El programa de flujo de disolvente se muestra en la siguiente tabla: 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
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 equilibrio: 1 minuto

EZChrom elite se utiliza para el control de la HPLC y para el procesamiento de datos. 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 (pesado con precisión de 0,0001g) en 10 ml de 50:50 DMF/THF; Se pueden usar pesos de muestra más altos para muestras donde el FFCA está presente en un nivel muy bajo, siempre que no se exceda la solubilidad del FDCA. La sonicación se utiliza para garantizar la disolución completa de la muestra en el disolvente. Una porción de la muestra preparada se transfiere a un vial de muestra automática para inyección en el LC.

Medición del color.

- 1) Ensamblar 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 boca arriba.
- 2) Colocar un vaso de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39,7 x 6,4 mm) en la matriz.
- 5 3) Llenar el vaso con la muestra a analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.
- 4) Colocar el cilindro superior de 40 mm con el lado pulido boca abajo sobre la muestra.
- 5) Insertar el émbolo en la matriz. No se debe exhibir "inclinación" en el troquel ensamblado.
- 6) Colocar el troquel en la prensa Carver, asegurándose de que esté cerca del centro de la platina inferior. Cerrar la puerta de seguridad.
- 10 7) Levantar la matriz hasta que la platina superior haga contacto con el émbolo. Aplicar > 137,9 MPa (20000 lbs de presión). Después permitir que el troquel permanezca bajo presión durante aproximadamente 3 minutos (el tiempo exacto no es crítico).
- 8) Liberar la presión y bajar la platina inferior que sostiene el troquel.
- 9) Desmontar el troquel y quitar el vaso. Colocar el vaso en una bolsa de plástico etiquetada (Nasco Whirl-Pak 4 oz).
- 15 10) Usar un colorímetro HunterLab Colorquest XE, crear 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)

Mediciones:

- CIE L* a* b*
- 20 CIE XYZ

- 11) Estandarizar el instrumento según lo solicite el software utilizando el accesorio de trampa de luz y el accesorio de cerámica blanca certificado presionado contra el puerto de reflectancia.
- 12) Ejecutar un estándar de cerámica verde utilizando la cerámica blanca certificada y comparar los valores CIE X, Y y Z obtenidos con los valores certificados de la cerámica. Los valores obtenidos deben ser $\pm 0,15$ unidades en cada escala de los valores establecidos.
- 25 13) Analizar la muestra en la bolsa presionándola contra el puerto de reflectancia y obteniendo el espectro y los valores L*, a*, b*. Obtener lecturas duplicadas y promediar los valores para el informe.

Interpretación de resultados:

- 30 Durante la oxidación de 5-HMF a FDCA en la zona de oxidación primaria 125 se producen una serie de impurezas, particularmente especies de ácido monocarboxílico 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. Ejemplos 1a, a 4b (Tablas 1, 2, 3 y 4.) demuestran que se puede lograr pFDCA con un nivel muy bajo de FFCA y b* llevando a cabo una segunda oxidación de vapor de agua de suspensión de FDCA bruto 210 con sistemas catalíticos consistentes en cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso. Las concentraciones de los catalizadores se pueden controlar para minimizar la quema de carbono durante el proceso de oxidación posterior en la zona de oxidación secundaria 335 en comparación con la zona de oxidación primaria 125. Esto se puede lograr a través del desplazamiento de líquido con un disolvente nuevo de vapor de agua en la zona 225. La elección juiciosa de las composiciones catalíticas y las condiciones de reacción dieron como resultado un nivel mínimo de combustión orgánica como se muestra Tablas 1 a 4. Varias combinaciones de tiempos de reacción más largos, temperaturas más altas o concentraciones de catalizadores más altas dieron como resultado un pFDCA con menos de 10 ppm de FFCA, Tabla 1. Como se puede ver en Figura 2, se prefieren tiempos de reacción más largos y temperaturas más altas para minimizar el color de pFDCA medido por b*.
- 35
- 40

Tabla 1. Oxidación secundaria de FDCA bruto con 0,76% en peso de FFCA 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 (mol total)	CO ₂ (mol total)	CO _x (mol/min)
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 = 0,91 MPa (9,1 bar (130 psig)) (Los ejemplos 1b, e, f, g, h y l son para comparación)										

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

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	FFCA (ppm)	b*	CO (mol total)	CO ₂ (mol total)	CO _x (mol/min)
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 = 0,91 MPa (9,1 bar (130 psig))										

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

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	FFCA (ppm)	b*	CO (mol total)	CO ₂ (mol total)	CO _x (mol/min)
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 = 0,91 MPa (9,1 bar (130 psig))(los ejemplos 3a y b son para comparación)										

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

Ejemplo	Temperatura (°C)	Tiempo de reacción (h)	Co (ppm)	Mn (ppm)	Br (ppm)	FFCA (ppm)	b*	CO (mol total)	CO ₂ (mol total)	CO _x (mol/min)
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 = 0,91 MPa (9,1 bar (130 psig))										

Conjunto de ejemplos 2

En los Ejemplos 5a-7b, el ácido acético glacial, el FDCA bruto que contiene algo de FFCA y los componentes catalíticos en las concentraciones descritas en las Tablas 5, 6 y 7 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 tetrahidrato de acetato de cobalto (II), acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 446,1 kPa (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 comienzo de la alimentación de aire, se introdujo 1,0 g de ácido peracético en 5,0 ml de ácido acético usando un elevador a presión 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 después dos veces con 100 ml de agua DI. El pFDCA lavado se secó en horno a 110°C a vacío durante una noche y después 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 únicamente el método de derivatización BSTFA.

El gas de escape fue analizado para CO y CO₂ por ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ por un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, modelo 1440).

Analítica

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 en caliente (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0,32 mm ID) recubierta con (6% de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano con un espesor de película de 1,0 µm (tal como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión inicial de la cabeza de la columna de 203,4 kPa (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, el horno se incrementó hasta 150 °C a 4 °C/minuto y se mantuvo a 150 °C durante 0 minutos, el horno se incrementó hasta 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, después el horno se incrementó 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). Se inyectó 1,0 µl de la disolución de muestra preparada con una proporción dividida de 40:1. El software del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite se utilizó para la adquisición de datos y el procesamiento de datos. 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 añadiendo 200,0 µl de disolución ISTD (1% en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N,O-bis(trimetilsililo)trifluoroacetamida) con 1% de TMSCI (trimetilclorosilano) en el vial de GC. El contenido se calentó a 80 °C durante 30 minutos para garantizar la derivatización completa. Se inyectó 1,0 µl de esta disolución de muestra preparada para análisis de GC.

Método de cromatografía líquida para la medición de bajo nivel de FFCA en FDCA: Las muestras se analizan con una unidad Agilent 1200 LC que consta de una bomba cuaternaria, un inyector automático (inyección de 3 µL), un compartimento de columna termostatzado (35°C) 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 con partículas de 5 micras. El programa de flujo de disolvente se muestra en la siguiente tabla: 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
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 equilibrio: 1 minuto				

EZChrom elite se utiliza para el control de la HPLC y para el procesamiento de datos. 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 (pesado con precisión de 0,0001g) en 10 ml de 50:50 DMF/THF; se pueden usar pesos de muestra más altos para

muestras donde el FFCA está presente en un nivel muy bajo, siempre que no se exceda la solubilidad del FDCA. La sonicación se utiliza para garantizar la disolución completa de la muestra en el disolvente. Una porción de la muestra preparada se transfiere a un vial de muestra automática para inyección en el LC.

Medición del color.

- 5 1) Ensamblar el troquel de la prensa de tallado como se indica en las instrucciones --- colocar el troquel en la base y colocar el cilindro inferior de 40 mm con el lado pulido boca arriba.
 - 2) Colocar un vaso de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39,7 x 6,4 mm) en la matriz.
 - 3) Llenar el vaso con la muestra a analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.
 - 4) Colocar el cilindro superior de 40 mm con el lado pulido boca abajo sobre la muestra.
 - 10 5) Insertar el émbolo en la matriz. No se debe exhibir "inclinación" en el troquel ensamblado.
 - 6) Colocar el troquel en la prensa Carver, asegurándose de que esté cerca del centro de la platina inferior. Cerrar la puerta de seguridad.
 - 7) Levantar la matriz hasta que la platina superior haga contacto con el émbolo. Aplicar > 137,9 MPa (20000 lbs de presión). Después permitir que el troquel permanezca bajo presión durante aproximadamente 3 minutos (el tiempo exacto no es crítico).
 - 15 8) Liberar la presión y bajar la platina inferior que sostiene el troquel.
 - 9) Desmontar el troquel y quitar el vaso. Colocar el vaso en una bolsa de plástico etiquetada (Nasco Whirl-Pak 4 oz).
 - 10) Usar un colorímetro HunterLab Colorquest XE, crear el siguiente método (software Hunterlab EasyQuest QC, versión 3.6.2 o posterior)
 - 20 Modo: RSIN-LAV (**R**eflectance **S**pecular **I**ncluded-**L**arge **A**rea **V**iew)
- Mediciones:
- CIE L* a* b*
- CIEXYZ
- 25 11) Estandarizar el instrumento según lo solicite el software utilizando el accesorio de trampa de luz y el accesorio de cerámica blanca certificado presionado contra el puerto de reflectancia.
 - 12) Ejecutar un estándar de cerámica verde utilizando la cerámica blanca certificada y comparar los valores CIE X, Y y Z obtenidos con los valores certificados de la cerámica. Los valores obtenidos deben ser $\pm 0,15$ unidades en cada escala de los valores establecidos.
 - 30 13) Analizar la muestra en la bolsa presionándola contra el puerto de reflectancia y obteniendo el espectro y los valores L*, a*, b*. Obtener lecturas duplicadas y promediar los valores para el informe.

Interpretación de resultados:

- 35 Durante la oxidación de 5-HMF o sus derivados a FDCA en la zona de oxidación primaria se producen varias impurezas, particularmente especies de ácido monocarboxílico 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 5a, a 7b (Tablas 5, 6 y 7) demuestran que se puede lograr pFDCA con menos de 500 ppm de FFCA y b* menor que 5 llevando a cabo una segunda oxidación de FDCA bruto con sistemas catalíticos que consisten en cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso.

ES 2 770 855 T3

Tabla 5. Composición de pFDCA a partir 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 sólida de pFDCA			
						FDCA (peso)	(% en)	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
*P = 0,91 MPa (9,1 bar (130 psig)); (El ejemplo 5b es para comparación)									

Tabla 6. Composición de pFDCA a partir 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 sólida de pFDCA			
						FDCA (peso)	(% en)	FFCA (ppm)	b*
6a	180	2	300	14,2	300	> 99,5		<10	3,46
6b	200	1	300	14,2	300	> 99,5		410	3,49
*P = 0,91 MPa (9,1 bar (130 psig))									

Tabla 7. Composición de pFDCA a partir 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 sólida de pFDCA			
						FDCA (peso)	(% en)	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 = 0,91 MPa (9,1 bar (130 psig))									

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para hacer una composición de ácido carboxílico que comprende:

(a) ácido furano-2,5-dicarboxílico en una cantidad mayor que 99,5 por ciento en peso;

(b) valor b^* menor que 4; y

5 (c) el ácido 5-formil furan-2-carboxílico (FFCA) está presente en un intervalo de menos de 1000 ppm;

comprendiendo el proceso:

10 oxidar 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) en presencia de oxígeno, un disolvente que comprende ácido acético con o sin presencia de agua, y 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 10 a 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de 0,7 a 3,5, y en donde la concentración de cobalto varía de 1,000 ppm a 6,000 ppm, y la cantidad de manganeso de 2 ppm a 600 ppm, y la cantidad de bromo de 300 ppm a 4,500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción, a una temperatura de 100 °C a 220 °C para producir la composición de ácido carboxílico que comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico para generar una suspensión bruta de ácido carboxílico que comprende FDCA (ácido furano-2,5-dicarboxílico);

15 eliminar impurezas de la suspensión bruta de ácido carboxílico en una zona de desplazamiento de líquido para formar una corriente de suspensión baja en impurezas;

20 oxidar la corriente de suspensión baja en impurezas en una zona de oxidación secundaria con un gas oxidante tal como aire para producir una corriente de suspensión de oxidación secundaria, en presencia de un sistema catalítico que comprende cobalto, manganeso y bromo, en donde la concentración de cobalto varía de 10 ppm a 600 ppm, y la cantidad de manganeso de 0,1 ppm a 100 ppm, y la cantidad de bromo de 3 ppm a 600 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción de la zona de oxidación secundaria, en donde la oxidación en la oxidación secundaria la zona está a una temperatura más alta que la oxidación en la zona de oxidación primaria para mejorar la eliminación de impurezas;

25 dirigir la corriente de suspensión de oxidación secundaria a una zona de cristalización para formar una corriente de suspensión cristalizada;

enfriar la corriente de suspensión cristalizada en una zona de enfriamiento y dirigir la corriente de suspensión cristalizada enfriada resultante a una zona de separación sólido-líquido para generar una corriente de torta húmeda purificada que comprende FDCA; y

30 secar la corriente de torta húmeda purificada que comprende FDCA en una zona de secado para generar una corriente de producto de ácido carboxílico seco que comprende FDCA purificado (pFDCA).

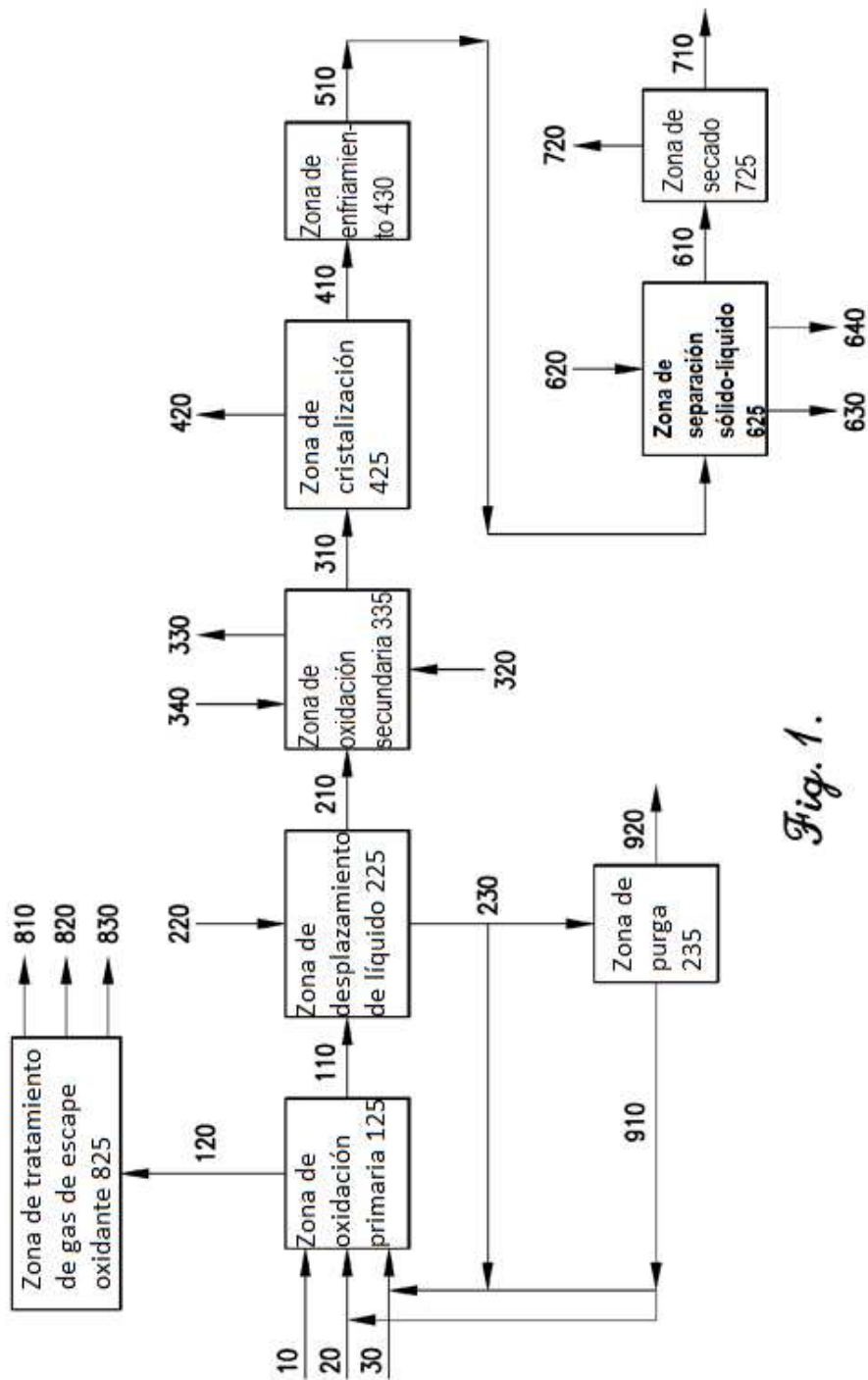


Fig. 1.

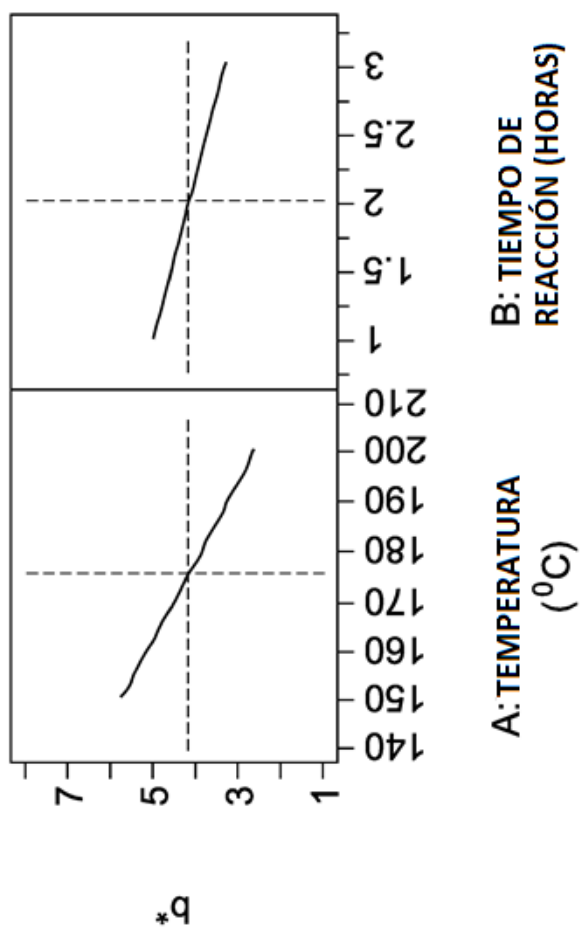


Fig. 2.