

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 797**

51 Int. Cl.:

C07D 307/68 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.05.2012 E 17203809 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.03.2020 EP 3333159**

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

30 Prioridad:

24.05.2011 US 201161489493 P
09.09.2011 US 201113228803

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

19.11.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

JANKA, MESFIN EJERSSA;
LANGE, DAVID MILTON;
MORROW, MICHAEL CHARLES;
SHAIKH, ASHFAQ;
PARTIN, LEE REYNOLDS;
SUMNER, CHARLES EDWARD, JR.;
BOWERS, BRADFORD RUSSELL y
PARKER, KENNY RANDOLPH

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 794 797 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 bruto y/o purificado

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una composición de ácido carboxílico.

- 5 El procedimiento comprende la oxidación de 5-(hidroximetil)furfural en presencia de oxígeno, un disolvente a base de ácido orgánico saturado acuoso que tiene de 2 a 6 átomos de carbono con la presencia de agua, y un sistema catalítico que comprende cobalto, manganeso y bromo a una temperatura de 105°C a 180°C, en donde el bromo se obtiene a partir de una fuente de bromo que comprende ácido bromhídrico, para producir la composición de ácido carboxílico que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico, como se define en la reivindicación 1.

10 Antecedentes de la invención

- Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, 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 correspondientes compuestos dialquil aromáticos que se obtienen a partir de combustibles fósiles, que se describen en la solicitud de patente de EE.UU. 2006/0205977 A1.

- 15 Existe un interés creciente en el uso de recursos renovables como materia prima para la industria química, principalmente debido a la reducción progresiva de las reservas fósiles y sus impactos ambientales relacionados. El ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) es un intermedio versátil considerado como la alternativa prometedoras con 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 obtener 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.). Por lo tanto, existe una necesidad en la industria química de un procedimiento eficiente para producir composiciones de ácido carboxílico, especialmente FDCA. En este documento se proporciona un procedimiento de alto rendimiento (mínimo de 90% de rendimiento de FDCA) para producir un producto de FDCA purificado seco.

25 Breve descripción de los dibujos

- La figura 1 ilustra diferentes realizaciones de la invención en donde se proporciona un procedimiento para producir un ácido carboxílico 710 purificado seco.
- La figura 2 ilustra una realización de la invención, que muestra el cromatograma GC de la composición 110 de ácido carboxílico que se ha secado.
- 30 La figura 3 ilustra una realización de la invención, que muestra un ¹H RMN de la composición 110 de ácido carboxílico que se ha secado.
- La figura 4 ilustra una realización de la invención, que muestra un ¹³C{¹H} RMN de la composición 110 de ácido carboxílico que se ha secado.
- 35 La figura 5 ilustra una realización de la invención, que muestra los efectos de la temperatura, la presión, las concentraciones de cobalto y bromo sobre el rendimiento de FDCA en la composición 110 de ácido carboxílico.
- La figura 6 ilustra una realización que no pertenece a la invención, efecto de la temperatura sobre el rendimiento utilizando una corriente 30 de materia prima oxidable que comprende 5-AMF. El símbolo + representa que Co es 2000 ppm y Br es 3000 ppm. El símbolo x representa que Co es 2500 ppm y Br es 2500 ppm.
- 40 La figura 7 ilustra una realización que no pertenece a la invención, efecto de la temperatura sobre el rendimiento utilizando una corriente 30 de materia prima oxidable que comprende 5-EMF. El símbolo + representa que Co es 2000 ppm y Br es 3000 ppm. El símbolo x representa que Co es 2500 ppm y Br es 2500 ppm.

Descripción detallada

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

Como se usa en este documento, los términos "un/una", y "el/la" significan uno o más.

- 50 Tal como se usa en el presente documento, el término "y/o", cuando se usa en una lista de dos o más artículos, significa que cualquiera de los elementos enumerados puede emplearse solo o se puede emplear cualquier combinación de dos o más de los artículos enumerados. Por ejemplo, si se describe una composición que contiene los componentes A, B y/o C, la composición puede contener A solo; B solo; C solo; A y B en combinación; A y C en

combinación, B y C en combinación; o A, B, y C en combinación.

5 Como se usa en el presente documento, los términos "que comprende", "comprende" y "comprenden" son términos de transición abiertos que se utilizan 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 enumerados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que conforman el tema.

Tal como se usa en el presente documento, los términos "que tiene", "tiene" y "tienen" tienen el mismo significado abierto que "que comprende", "comprende" y "comprenden" proporcionado anteriormente.

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

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

15 La presente descripción utiliza valores numéricos específicos para cuantificar ciertos parámetros relacionados con la invención, donde los valores numéricos específicos no forman parte expresamente de un intervalo numérico. Debe entenderse que cada valor numérico específico que se proporciona en este documento debe interpretarse como un soporte literal para un intervalo amplio, intermedio y limitado. El intervalo amplio asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico más y menos el 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 el 30 por ciento del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. El intervalo limitado asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico más y menos el 15 por ciento del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. Por ejemplo, si la especificación describe una temperatura específica de 17 °C (62 °F), dicha descripción proporciona soporte literal para un intervalo numérico amplio 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 limitado de 11 °C a 22 °C (16.5 °C +/- 5.5 °C) [53 °F a 71 °F (62 °F +/- 9 °F)]. Estos intervalos numéricos amplio, intermedio y limitado deben aplicarse no solo a los valores específicos, sino que también deben aplicarse a las diferencias entre estos valores específicos. Por lo tanto, si la especificación 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 limitado para la diferencia de presión entre estas dos corrientes sería de 17.5 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.

20 La invención proporciona un procedimiento para producir una composición de ácido carboxílico y/o una composición 710 de ácido carboxílico purificado seco que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA), cuyo procedimiento comprende:

35 oxidar en una zona de oxidación primaria al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable que comprende 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) en presencia de una corriente de disolvente que comprende un disolvente de ácido orgánico saturado acuoso que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y un sistema catalítico en una temperatura de 105 °C a 180 °C para producir dicha composición de ácido carboxílico;

40 en donde dicha zona de oxidación primaria comprende al menos un reactor de oxidación,

en donde dicho sistema catalítico comprende cobalto en un intervalo de 1000 ppm en peso a 4000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción, manganeso en una cantidad que varía de 20 ppm en peso a 200 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción, y bromo en una cantidad que varía de 1000 ppm en peso a 4000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción,

45 en donde dicha composición de ácido carboxílico comprende ácido furano-2,5-dicarboxílico (FDCA), y

en donde el bromo se obtiene a partir de una fuente de bromo que comprende ácido bromhídrico.

50 Las realizaciones del procedimiento se representan en Figura 1. El procedimiento comprende la oxidación de al menos un compuesto oxidable en una corriente 30 de materia prima oxidable en presencia de una corriente 10 de gas oxidante, 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 ácido carboxílico que comprende FDCA. La cantidad de FDCA en la composición 110 de ácido carboxílico puede variar desde más del 10 por ciento en peso en la composición 110 de ácido carboxílico, más del 20 por ciento en peso en la composición 110 de ácido carboxílico, más del 30 por ciento en peso en la composición 110 de ácido carboxílico. La composición 110 del ácido carboxílico comprende FDCA y disolvente.

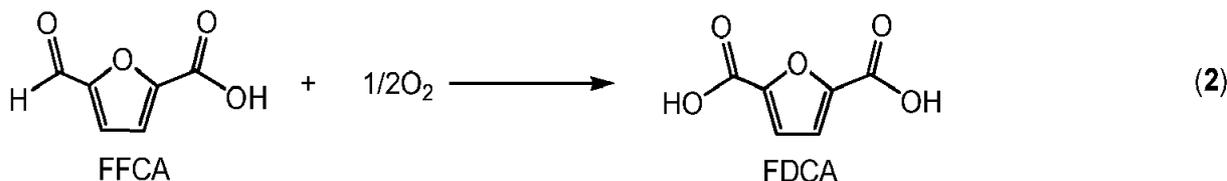
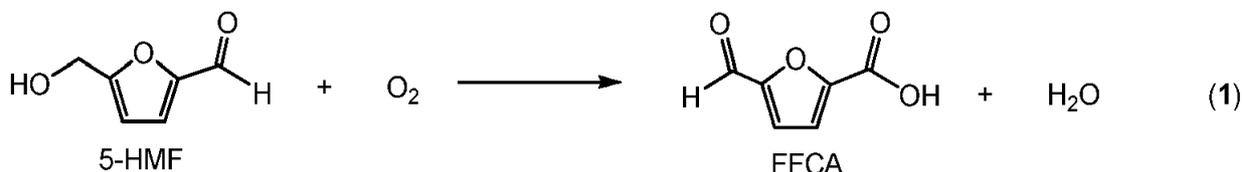
55 La corriente 30 de materia prima oxidable comprende 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), para generar una composición

de ácido carboxílico que comprende FDCA. El procedimiento puede incluir opcionalmente eliminar las impurezas de la composición 110 de ácido carboxílico en una zona 225 de desplazamiento de líquido para formar una corriente 210 de suspensión de baja impureza. La corriente 210 de suspensión de baja impureza se puede seguir tratando en una zona 335 de oxidación secundaria para producir una corriente 310 de suspensión de oxidación secundaria que puede ser encaminada a una zona 425 de cristalización para formar una corriente 410 de suspensión cristalizada. La corriente 410 de suspensión cristalizada se enfría en una zona 430 de enfriamiento y la corriente 510 de suspensión enfriada 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 725 de secado para generar un ácido carboxílico 710 purificado seco que comprende FDCA purificado.

De acuerdo con la invención, se proporciona un procedimiento para producir un ácido carboxílico 710 purificado seco que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) purificado seco y comprende la siguiente etapa (a):

La etapa (a) comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente 30 de materia prima oxidable en presencia de una corriente 10 de gas oxidante, corriente 20 de disolvente, y al menos un sistema catalítico en una zona 125 de oxidación primaria que comprende al menos un reactor oxidante primario para producir una composición 110 de ácido carboxílico que comprende furan-2,5-dicarboxílico (FDCA); en donde la corriente 30 de materia prima oxidable comprende 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), como se define en la reivindicación 1.

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



De acuerdo con la invención, 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 como se define en la reivindicación 1. 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 se pueden alimentar a la zona 125 de oxidación primaria como corrientes separadas e individuales o combinadas en cualquier combinación antes de ingresar a 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.

La composición 110 del ácido carboxílico comprende FDCA y FFCA. En otra realización, el FFCA en la composición 110 de ácido carboxílico varía de aproximadamente 0,1% en peso (porcentaje en peso) a aproximadamente 4% en peso o de 0,1% en peso a aproximadamente 0,5% en peso, o de 0,1% en peso a aproximadamente 1% en peso. En otra realización de la invención, la composición 110 de ácido carboxílico comprende FDCA y FFCA y al menos uno de 2,5-diformilfuran 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 acetoxi acético en una cantidad que varía de 0% en peso a 0.5% en peso.

En otra realización de la invención, la composición 110 de ácido carboxílico comprende FDCA, FFCA y EFCA. En otra realización de la invención, el EFCA en la composición 110 de ácido carboxílico en un intervalo de aproximadamente 0.05% en peso a 4% en peso, o aproximadamente 1% en peso a 2% en peso.

El sistema catalítico comprende al menos un catalizador adecuado para la oxidación 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 otra realización, el sistema catalítico comprende cobalto, manganeso y bromo en donde la razón en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de 10 a 400 y la razón en peso de cobalto a bromo es de 0.7 a 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.

De acuerdo con la invención, los disolventes comprenden disoluciones acuosas de ácidos monocarboxílicos C₂ a C₆, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butírico, ácido isobutírico, ácido n-valérico, ácido trimetilacético, ácido capríico y mezclas de los mismos.

5 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 hasta el 15% en peso. Además, una porción de la alimentación de disolvente al reactor de oxidación primario puede obtenerse a partir de una corriente de reciclaje obtenida desplazando aproximadamente 80 a 90% de las aguas madres tomadas de la corriente de mezcla de reacción bruta descargada desde el reactor de oxidación primario con ácido acético nuevo y húmedo, que contiene
10 aproximadamente 0 a 15% de agua.

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

15 Las composiciones catalíticas empleadas en los procedimientos de la invención comprenden átomos de cobalto, átomos de manganeso y átomos de bromo. 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.

20 Los átomos de cobalto se pueden proporcionar en forma iónica como sales inorgánicas de cobalto, 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, incluido el acetato de cobalto, octanoato de cobalto, benzoato de cobalto, acetilacetato de cobalto y naftalato de cobalto.

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

25 Los átomos de manganeso se pueden proporcionar como una o más sales inorgánicas de manganeso, tales como boratos de manganeso, haluros de manganeso, nitratos de manganeso o compuestos organometálicos de manganeso como las sales de manganeso de los ácidos carboxílicos alifáticos inferiores, incluido el acetato de manganeso, y las sales de manganeso de beta dicetonatos, incluyendo acetilacetato de manganeso.

El bromo se obtiene a partir de una fuente de bromo que comprende ácido bromhídrico.

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

35 En otra realización que no pertenece a la invención, el FDCA se obtiene por oxidación en fase líquida de 5-HMF, 5-AMF y 5-EMF con oxígeno molecular utilizando un sistema catalítico Co/Mn/Br en un disolvente de ácido acético. Después de la oxidación de 5-HMF/5-AMF/5-EMF en ácido acético, el FDCA precipita de la disolución. Después de la filtración, el lavado con ácido acético y después con agua, y el secado, se obtuvieron sólidos con un contenido mínimo de FDCA del 96% y un máximo de b* de 15, 16, 17, 18, 19 o 20.

40 b* es uno de los atributos de tres colores medidos en un instrumento basado en reflectancia espectroscópica. El color se puede medir con cualquier dispositivo conocido en la técnica. Un instrumento Hunter Ultrascan XE es típicamente 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).

45 En otra realización de la invención, se proporciona un procedimiento para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con rendimientos mínimos de 80% o 85% o 90% o superiores por 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 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 materia prima utilizada. Por ejemplo, si se oxida un mol o 126.11 gramos de 5-HMF, en teoría generaría un mol o 156.01 gramos de FDCA. Si, por ejemplo, la cantidad real de FDCA formada es de solo
50 150 gramos, el rendimiento de esta reacción se calcula que es $\frac{150}{156.01}$ veces 100, lo que equivale a un rendimiento del 96%. El mismo cálculo se aplica a la reacción de oxidación realizada utilizando derivados de 5-HMF o alimentaciones mixtas.

55 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, corriente 20 de disolvente, y al menos un sistema catalítico en una zona 125 de oxidación primaria; en donde dicho compuesto oxidable se selecciona de 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF); en donde dicha corriente de disolvente comprende ácido

acético con la presencia de agua; en donde dicho sistema catalítico comprende cobalto, manganeso y bromo, en donde la razón en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la razón en peso de cobalto a bromo es de aproximadamente 0.7 a aproximadamente 3.5. Un sistema catalítico de este tipo con una relación Co:Mn y Co:Br mejorada puede llevar a un alto rendimiento de FDCA (mínimo del 90%), una disminución en la formación de impurezas (medida por b*) que causa color en el procedimiento de polimerización descendente mientras se mantiene la cantidad de CO y CO₂ en el gas residual como mínimo.

La temperatura en la zona de oxidación primaria varía de 105 °C a 180 °C. Una ventaja de las condiciones de oxidación primaria descritas es la baja quema de carbono, como se ilustra en la Tabla 1. La corriente 120 de gas oxidante se envía a la zona 825 de tratamiento de gas oxidante residual para generar una corriente 810 de gas inerte, 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 para lavar la corriente 620 alimentada y la corriente combinada se dirige a la zona 625 de separación sólido-líquido con el fin de lavar los sólidos presentes en la zona 625 de separación sólido-líquido. En una realización, la corriente 810 de gas inerte puede ser ventilada a la atmósfera. En otra realización, al menos una porción de la corriente 810 de gas inerte se puede utilizar como un gas inerte en el procedimiento para inertizar recipientes y/o para transportar gas para sólidos en el procedimiento.

En otra realización de la invención, la composición de la fase líquida dentro del oxidante primario puede tener un pH de aproximadamente -4.0 a aproximadamente 1.0 o el pH de la materia prima es de aproximadamente -1.8 a aproximadamente 1.0, o el pH de la materia prima es de aproximadamente -1.5 a aproximadamente 1.0.

Debe entenderse que las etapas (b) - (g) son opcionales y solo una posible realización de un procedimiento para purificar la composición de ácido carboxílico.

La etapa (b) comprende dirigir la composición 110 carboxílica bruta y la corriente 220 de disolvente de nueva aportación a una zona 225 de desplazamiento de líquido para producir una corriente 230 de aguas madres desplazada y una corriente 210 de suspensión de baja impureza que comprende FDCA. La corriente 230 de aguas madres desplazada comprende disolvente y materia soluble disuelta en el disolvente que comprende impurezas disueltas y catalizador disuelto. En diversas realizaciones de la invención, de 5% a 99%, de 30% a 90%, y lo más preferiblemente de 50 a 85% de aguas madres presente en la composición 110 de ácido carboxílico se desplaza en la zona 225 de desplazamiento del líquido resultando en materia disuelta que comprende las impurezas presentes en el aguas madres desplazado que no avanza en el procedimiento. Se alimenta suficiente disolvente de nueva aportación a la zona 225 de desplazamiento del líquido que se mezcla con los sólidos presentes dando como resultado una corriente 210 de suspensión de baja impureza siendo bombeable 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 entre 25% y 38%.

La zona de desplazamiento de líquido puede ser una operación de unidad única o operaciones de unidad múltiple. 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 después mezclar la torta húmeda aislada con disolvente de nueva aportación en un dispositivo de mezcla separado para generar la corriente 210 de suspensión de baja impureza. Los ejemplos de dispositivos de separación sólido-líquido adecuados incluyen, pero no se limitan a, un filtro de tambor de presión continua, centrifugas de cubeta sólida que incluyen, pero no se limitan a, centrifugas de decantador y apilamiento de discos, y filtros de presión de lotes que incluyen, pero no se limitan a, filtros de vela y 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 30 grados C. y 200 grados C., preferiblemente de 80 grados C. a 170 grados C. El separador sólido-líquido en la zona 225 de desplazamiento de líquido puede ser operado en modo continuo o discontinuo, aunque se apreciará que para procedimientos comerciales, se prefiere el modo continuo. Alternativamente, una porción de las aguas madres en la corriente 110 se desplaza con una corriente 220 de disolvente de nueva aportación en un único dispositivo para formar la corriente 210 de suspensión de baja impureza sin formar una torta húmeda aislada.

En una realización, del 5% al 100% en peso de la corriente 230 de aguas madres desplazada se dirige a una zona 235 de purga en donde una porción de las impurezas presentes en la corriente 230 se aísla y sale del procedimiento como corriente 920 de purga, en donde una porción es 5% en peso o mayor. La corriente 910 de disolvente recuperado comprende disolvente y catalizador aislado de la corriente 230 y se recicla al procedimiento. En una realización, la corriente 910 de disolvente recuperado se recicla a la zona 125 de oxidación primaria y contiene más del 30% del catalizador que entró en la zona 235 de purga en la corriente 230. En otra realización, la corriente 910 se recicla a la zona 125 de oxidación primaria y contiene más de 50% en peso, contiene más de 70% en peso y, preferiblemente, más de 90% en peso del catalizador que entra en la zona 235 de purga en la corriente 230 en forma continua o discontinua. En otra realización de esta invención, una porción de hasta el 100% de la composición 110 de ácido carboxílico puede ser dirigido directamente a una zona 335 de oxidación secundaria sin ser sometido a la zona 225 de desplazamiento del líquido. En otra realización de la invención, hasta el 100% de la alimentación a la zona 235 de purga puede ser una corriente 630 de aguas madres generada en una zona 625 de separación sólido-líquido que también produce la corriente 610 de torta húmeda purificada.

En otra realización más, hasta el 100% de la alimentación a la zona 235 de purga pueden ser aguas madres generadas en una zona de desplazamiento de líquido secundaria ubicada en algún lugar descendente de la zona 325 de oxidación secundaria. Una zona de desplazamiento de líquido secundaria no se muestra en la Figura 1, y comprende equipos como el descrito para la zona 225 de desplazamiento de líquido ubicado después de la zona 125 de oxidación primaria, y debe estar ubicado después de la zona 335 de oxidación secundaria.

La etapa (c) comprende oxidar la corriente 210 de suspensión de baja impureza en una zona 335 de oxidación secundaria para formar una corriente 310 de suspensión purificada. En una realización de la invención, la corriente 210 de suspensión de baja impureza se dirige a una zona 335 de oxidación secundaria donde se calienta entre 115 grados C. y 220 grados C., y preferiblemente entre 120 grados C. y 200 grados C. y se oxida aún más con un gas oxidante, como el aire, alimentado por línea 320 para producir una corriente 310 de suspensión purificada. La zona de oxidación secundaria comprende al menos un recipiente de reactor de oxidación. En una realización, la zona de oxidación secundaria puede ser uno o más recipientes de oxidación. Cuando el ácido carboxílico en la corriente 210 de suspensión de baja impureza es FDCA, la zona de oxidación secundaria se opera a una temperatura que varía entre 115 grados C. y 220 grados C., preferiblemente entre 120 grados C. y 200 grados C., y la corriente 210 además se oxida con una corriente de gas oxidante alimentada por línea 320 para producir una corriente 310 de suspensión purificada.

Generalmente, 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 opera a 30 °C, 20 °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 se puede calentar directamente con vapor de disolvente o vapor de agua a través de corriente 320 o indirectamente por cualquier medio conocido en la técnica.

La purificación adicional de la corriente 210 de suspensión de baja impureza se logra en la zona de oxidación secundaria mediante un mecanismo que implica la recristalización o el crecimiento de cristales y la oxidación de impurezas e intermedios, incluido el FFCA. Una de las funciones de la zona de oxidación secundaria es convertir FFCA a FDCA. FFCA se considera monofuncional en relación con una reacción de condensación de poliéster porque contiene solo un ácido carboxílico. FFCA está presente en la corriente 110 de composición de ácido carboxílico y la corriente 210 de suspensión de baja impureza. 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 producto di-funcional deseado FDCA. Aire adicional u oxígeno molecular puede ser alimentado 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. En general, al menos el 70% en peso del FFCA presente en la corriente 210 de suspensión de baja impureza se convierte a FDCA en la zona 335 de oxidación secundaria. Preferiblemente, al menos el 80% en peso del FFCA presente en la corriente 210 de suspensión de baja impureza se convierte a 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 de suspensión de baja impureza se convierte a FDCA en la zona 335 de oxidación secundaria. Concentraciones significativas de moléculas monofuncionales como FFCA en el producto FDCA purificado seco son particularmente perjudiciales para los procedimientos de polimerización, ya que pueden actuar como terminadores de cadena durante la reacción de condensación del poliéster.

La cantidad de oxígeno alimentado en la zona 335 de oxidación secundaria se controla para limitar la quema de moléculas orgánicas a CO₂. La cantidad de oxígeno en la corriente 330 es monitoreada y usada para controlar la cantidad de oxígeno alimentado en la corriente 320. Otra función de la zona 335 de oxidación secundaria es disolver y recristalizar los sólidos presentes en la corriente 210 de suspensión de baja impureza alimentada a la zona de oxidación secundaria. Al menos el 10% en peso, el 25% en peso, el 50% en peso y, preferiblemente, al menos el 85% en peso de impurezas sólidas y subproductos de oxidación en la corriente 210 que se alimenta a la zona 335 de oxidación secundaria entra en disolución a medida que las partículas de FDCA se disuelven y recristalizan en la zona 335 de oxidación secundaria. El gas residual de la zona de oxidación secundaria se extrae a través de la línea 330 y se alimenta a un sistema de recuperación donde el disolvente se elimina del gas residual que comprende compuestos orgánicos volátiles (COV). Los COV que incluyen bromuro de metilo pueden tratarse, por ejemplo, mediante incineración en una unidad de oxidación catalítica. La corriente 310 de suspensión purificada generada en la zona de oxidación secundaria se dirige a la zona 425 de cristalización.

La etapa (d) comprende cristalizar la suspensión 310 de oxidación secundaria en una zona 425 de cristalización para formar una corriente 410 de suspensión cristalizada. En general, 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 devolverse a la zona 425 de cristalización o dirigirse fuera de la zona 425 de cristalización. Opcionalmente, el líquido del condensador o el producto de vapor de la zona de cristalización se puede reciclar, o se puede extraer o enviar a un dispositivo de recuperación de energía. Además, el gas cristizador residual se elimina a través de la línea 420 y puede dirigirse a un sistema de recuperación donde se elimina el disolvente, y el gas cristizador que comprende COV puede tratarse, por ejemplo, mediante incineración en una unidad de oxidación catalítica. Cuando el ácido carboxílico es FDCA, la corriente 310 de suspensión purificada de la zona 335 de oxidación secundaria se alimenta a una zona 425 de cristalización que comprende al menos un cristizador donde se enfría a una temperatura entre 40

grados C. y 175 grados C para formar una corriente 410 de suspensión cristalizada, preferiblemente a una temperatura entre 50 grados C a 170 grados C, y más preferiblemente de 60 grados C a 165 grados C.

La corriente 410 de suspensión cristalizada se dirige después a una zona 430 de enfriamiento para generar una corriente 510 de suspensión enfriada cristalizada. El enfriamiento de la corriente 410 de suspensión cristalizada puede lograrse por cualquier medio conocido en la técnica. Típicamente, la zona 430 de enfriamiento 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 310 de suspensión de oxidación secundaria se dirige directamente a la zona 425 de enfriamiento, por lo tanto, la porción no está sujeta a una zona 430 de cristalización. En otra realización más, una porción de hasta el 100% de la corriente 410 de suspensión cristalizada se dirige directamente a una zona de desplazamiento de líquido secundaria que no se ilustra en la Figura 1. Hasta el 100% del efluente de la suspensión que comprende FDCA de una zona de desplazamiento de líquido secundario puede dirigirse a la zona 625 de separación sólido-líquido y o dirigirse directamente a la zona 430 de enfriamiento. La función de la zona de desplazamiento de líquido secundaria es desplazar una porción de disolvente en la corriente 410 de suspensión cristalizada con disolvente fresco y o agua en donde una porción debe ser mayor que 5 por ciento en peso. La zona de desplazamiento de líquido secundaria 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 secundario. En otra realización más, la corriente 410 de suspensión cristalizada puede dirigirse directamente a la zona 625 de separación sólido-líquido sin ser procesada primero en la zona 430 de enfriamiento.

La etapa (e) comprende el aislar, lavar y la deshidrar sólidos presentes en la corriente 510 de suspensión cristalizada enfriada, en la zona 625 de separación sólido-líquido. Estas funciones pueden lograrse en un único dispositivo de separación sólido-líquido o múltiples dispositivos 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 en los sólidos lavados a menos de 30% en peso, menos de 25% en peso, menos de 20% en peso, menos de 15% en peso, y preferiblemente menos de 10% en peso.

El equipo adecuado para la zona 625 de separación sólido-líquido normalmente puede comprender, pero no se limita a, los siguientes tipos de dispositivos: centrífugas, ciclones, filtro de tambor rotativo, filtros de banda, filtros de hojas de presión, filtros de vela, etc. El dispositivo de separación sólido-líquido preferido para la zona 625 de separación de sólido-líquido es un filtro de tambor rotativo de presión. La temperatura del vapor de agua 510 de suspensión cristalizado enfriado que se dirige a la zona 625 de separación sólido-líquido 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 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 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 utilizado se define como la razón de lavado y es igual a la masa de lavado dividida por la masa de sólidos en forma discontinua o continua. La razón de lavado puede variar de 0.3 a 5, de 0.4 a 4, y preferiblemente de 0.5 a 3. Después de que los sólidos se lavan en la zona de separación sólido-líquido, se deshidratan. La deshidratación implica reducir la masa de humedad presente con los sólidos a menos de 30% en peso, menos de 25% en peso, menos de 20% en peso, menos de 15% en peso y lo más preferiblemente menos de 10% en peso resultante en la generación de una corriente de torta húmeda purificada. En una realización, la deshidratación se realiza en un filtro pasando una corriente 610 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 cubeta perforada o en una centrífuga de cubeta sólida. 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 corriente 630 se dirige a una zona 235 de purga y una porción se dirige de nuevo a la zona 125 de oxidación primaria en donde una porción es al menos 5% en peso. La corriente 640 de disolución también se genera en la zona 625 de separación sólido-líquido y comprende una porción de aguas madres presente en la corriente 510 y disolvente de lavado en donde la razón de masa de aguas madres a masa de disolvente de lavado es menor que 3 y preferiblemente menor que 2.

La etapa (f) comprende secar la corriente 610 de torta húmeda purificada en una zona 725 de secado para generar un ácido carboxílico 710 purificado seco 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 725 de secado comprende al menos un secador y se puede lograr por cualquier medio conocido en la técnica que sea capaz de evaporar al menos el 10% de los volátiles que quedan en la corriente 610 de torta húmeda purificada para producir el ácido carboxílico 710 purificado seco que comprende FDCA purificado y una corriente 720 de vapor. Por ejemplo, los secadores de contacto indirecto incluyen, pero no se limitan a, un secador rotatorio de tubos de vapor de agua, un secador de Porcupine RTM de un solo eje 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 la corriente 710. El ácido carboxílico 710 seco purificado que comprende FDCA purificado puede ser una composición de ácido carboxílico con menos de 8% de humedad, preferiblemente menos de 5% de humedad, y más preferiblemente menos de 1% de humedad, e incluso más preferiblemente menos de 0.5%, y aún más preferiblemente menos de 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 de 0.1% en peso de ácido acético, menos de 500 ppm en peso de ácido acético y, preferiblemente, menos de 200 ppm en peso, la corriente 610 se puede alimentar directamente a una zona de polimerización sin secarse primero.

En una realización de la invención, se puede utilizar un sistema de vacío para extraer la corriente 720 de vapor de la zona 725 de secado. Si se usa un sistema de vacío de esta manera, la presión de la corriente 720 a la salida del secador puede variar de 1.01 bar (760 mmHg) a 0.53 bar (400 mmHg), de 1.01 bar (760 mmHg) a 0.8 bar (600 mmHg), de 1.01 bar (760 mmHg) a 0.93 bar (700 mmHg), de 1,01 bar (760 mmHg) a 0,95 bar (720 mmHg), y de 1,01 bar (760 mmHg) a 0,98 bar (740 mmHg), en donde la presión se mide en mmHg por encima del vacío absoluto. El contenido del conducto entre la zona 625 de separación sólido-líquido y la zona 725 de secado utilizado para transferir la corriente 610 de torta húmeda purificada comprende una 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 cerca de la presión donde la corriente 720 de vapor sale de la zona 725 de secado, en donde cerca se define como dentro de 0.14 bar (2 psig), dentro de 0.06 bar (0,8 psig), y preferiblemente dentro de 0.03 bar (0,4 psig).

En una realización de la invención, el ácido carboxílico 710 purificado seco tiene un b^* menor que 9.0. En otra realización de la invención, el color b^* del ácido carboxílico 710 purificado seco es menor que 6.0. En otra realización de la invención, el color b^* del ácido carboxílico 710 purificado seco es menor que 5.0. En otra realización de la invención, el color b^* del ácido carboxílico 710 purificado seco es menor que 4.0. En otra realización de la invención, el color b^* del ácido carboxílico 710 purificado seco es menor que 3. El color b^* es uno de los atributos de tres colores medidos en un instrumento basado en reflectancia espectroscópica. 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 procedimiento descritas anteriormente pueden utilizarse en cualquier otro orden lógico para producir el ácido carboxílico 710 purificado seco. También debe apreciarse que cuando las zonas de procedimiento se reordenan, las condiciones del procedimiento 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 procedimiento o un FDCA esterificado con una corriente de diol mediante 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 de 1-4 ciclohexano diol. 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 éster decolorado.

Para la zona del reactor, no hay limitaciones especiales en la forma o construcción del mismo, sujeto a una disposición que permita el suministro de hidrógeno para efectuar un contacto íntimo del ácido carboxílico o el producto éster con el catalizador en la zona del reactor. Típicamente, el catalizador de hidrogenación es generalmente un único metal del Grupo VIII o una combinación de metales del Grupo VIII. Preferiblemente, el catalizador se selecciona de un grupo que consiste en paladio, rutenio, rodio y una combinación de los mismos. La zona del reactor comprende un reactor de hidrogenación que funciona 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 meramente con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención a menos que se indique específicamente lo contrario.

Conjunto de Ejemplos 1

En los ejemplos 1a-3d, el ácido acético glacial y los componentes catalíticos en concentraciones descritas en las Tablas 1, 2 y 3 se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 mL equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Se proporcionaron cobalto, manganeso y bromo iónico como acetato de cobalto (II) tetrahidratado, acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 3.4 bar (50 psig) de nitrógeno y la mezcla homogénea se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, 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. Una disolución de 5-HMF/5-AMF/5-EMF en ácido acético se alimentó a la mezcla a una velocidad de 0.833

mL/min a través de una bomba Isco de alta presión (esto es $t = 0$ para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación del sustrato, se introdujo 1.0 g de ácido peracético en 5,0 mL de ácido acético utilizando un elevador a presión para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante una hora adicional en las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Una vez completado el tiempo de reacción, 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 FDCA bruto. Se registró la masa del filtrado. El FDCA bruto se lavó con 60 mL de ácido acético dos veces y después dos veces con 100 mL de agua DI. El FDCA bruto lavado se secó en el horno a 110 °C a vacío durante toda la noche y después se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases utilizando el método de derivatización BSTFA. El gas residual fue analizado en busca de 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 del procedimiento se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector separador/calentador (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% de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano a 1.0 µm de espesor de película (como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión de cabeza de columna inicial de 2.06 bar (29.5 psi) y un flujo de columna inicial de 3.93 mL/minuto mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/segundo se mantuvo constante durante todo el programa de temperatura del horno. La temperatura de la columna se programó de la siguiente manera: 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 a 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, después el horno se incrementó a 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 razón de separación de 40:1. El software del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite se utilizó para la adquisición y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se realizó pesando 0.1 g (con una precisión de 0.1 mg) de la 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(trimetilsililo)trifluoroacetamida) con 1% de TMSCI (trimetilclorosilano) en el vial de GC. El contenido se calentó a 80 °C durante 30 minutos para asegurar una derivatización completa. Se inyectó 1.0 µL de esta disolución de muestra preparada para el análisis de GC.

Medición del color. 1) Ensamblar el troquel de 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 hacia arriba.

2) Colocar un vaso de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39.7 x 6.4 mm) en el troquel.

3) Llenar el vaso con la muestra a analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.

4) Colocar la parte superior del cilindro de 40 mm con el lado pulido hacia abajo sobre la muestra.

5) Insertar el émbolo en el troquel. No se debe exhibir ninguna "inclinación" en el troquel ensamblado.

6) Colocar el troquel en la prensa Carver, asegurándose de que está cerca del centro de la platina inferior. Cerrar la puerta de seguridad.

7) Levantar el troquel hasta que la placa superior haga contacto con el émbolo. Aplicar > 9072 Kg (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 placa inferior que sostiene el troquel.

9) Desmontar el troquel y retirar el vaso. Colocar el vaso en un paquete de plástico etiquetado (Nasco Whirl-Pak 4 oz).

10) Utilizar un colorímetro HunterLab Colorquest XE, crear el siguiente método (software Hunterlab EasyQuest QC, versión 3.6.2 o posterior).

Modo: RSIN-LAV (de sus siglas en inglés, Reflectance Specular Included-Large Area View) Mediciones:

CIE L* a* b*

CIE X Y Z

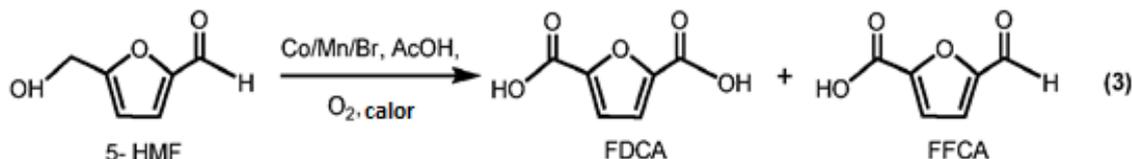
11) Estandarizar el instrumento según lo indica el software usando el accesorio de trampa de luz y el accesorio de cerámica blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.

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 de ± 0.15 unidades en cada escala de los valores establecidos.

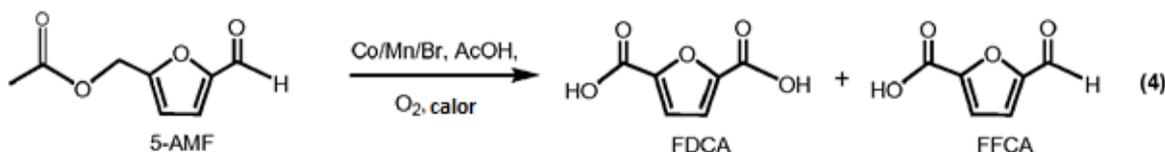
13) Analizar la muestra en el paquete presionándolo contra el puerto de reflectancia y obteniendo el espectro y los valores L^* , a^* , b^* . Obtener lecturas duplicadas y promediar los valores para el informe.

Interpretación de resultados:

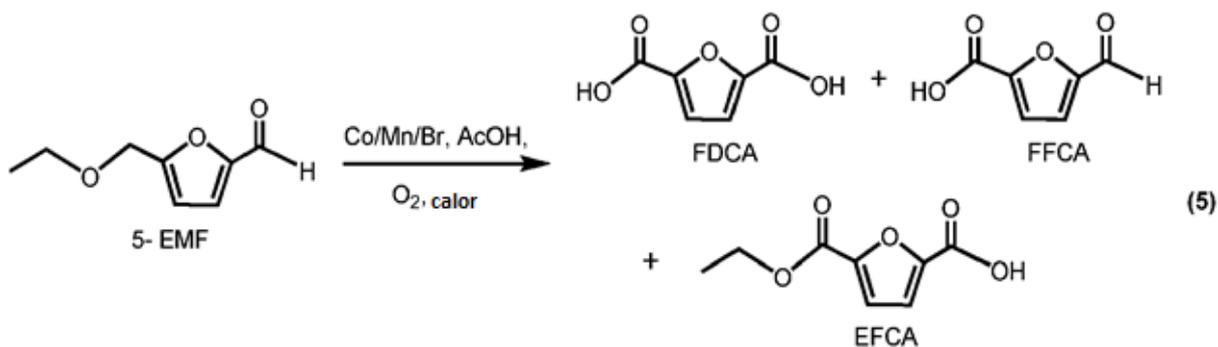
5 Durante la oxidación de 5-HMF a FDCA, la posición del alcohol ($ArCH_2OH$) se convirtió en ácido carboxílico ($ArCOOH$) principalmente a través de aldehído ($ArCHO$), eq 3. Los ejemplos 1a y 1b (Tabla 1) que utilizan sistemas catalíticos que consisten en cobalto, manganeso y una fuente de ácido bromhídrico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



La oxidación de 5-AMF (que no pertenece a la invención), que contiene un éter oxidable y restos de aldehídos, produjo FDCA, FFCA y ácido acético, eq 4. Los ejemplos 2a a 2b (Tabla 2) demuestran que se puede lograr un mínimo de 99% de pureza de FDCA sólido con un b^* de aproximadamente 7 o menos utilizando un sistema catalítico de cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso.



La oxidación de 5-EMF (que no pertenece a la invención), que contiene un éter oxidable y restos aldehído, produjo FDCA, FFCA, ácido 5-(etoxicarbonil)furan-2-carboxílico (EFCA) y ácido acético, eq 5. Los ejemplos 3a a 3d (Tabla 3) muestran que se puede lograr un mínimo de 96% de FDCA sólido con un b^* de aproximadamente 6 o menos utilizando un sistema catalítico de cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso.



Es muy importante tener en cuenta que en un procedimiento continuo bajo las mismas condiciones que se describen en el informe de esta invención (que se realizó como un procedimiento discontinuo) se espera una pureza aún mayor de FDCA bruto debido a una mezcla eficiente, concentraciones relativamente bajas de productos intermedios reactivos y otras razones familiares para los expertos en la técnica.

Tabla 1. Resultado de las reacciones semi-continuas realizadas como se describe anteriormente utilizando alimentación* 5-HMF

							Composición sólida		
Ejemplo	Co conc (ppm)	Mn conc (ppm)	Br conc (ppm)	Temp (°C)	rendimiento de FDCA (%)	rendimiento de FFCA (%)	FDCA	FFCA	b*
1a	2000	93.3	3000	132	89.4	0.58	99.20	0.81	5.845
1b	2000	93.3	3000	132	88.6	0.8	98.67	0.77	6.175

*P = 9 bar (130 psig).

Tabla 2. Resultado de las reacciones semi-continuas realizadas como se describe anteriormente utilizando alimentación* 5-AMF

							Composición sólida		
Ejemplo	Co conc (ppm)	Mn conc (ppm)	Br conc (ppm)	Temp (°C)	rendimiento de FDCA (%)	rendimiento de FFCA (%)	FDCA	FFCA	b*
2a	2500	116.8	2500	130	88.2	0.25	99.71	0.25	4.4
2b	2000	93.5	3000	130	90.2	0.16	99.44	0.16	6.8

*P = 9 bar (130 psig).

Tabla 3. Resultado de las reacciones semi-continuas realizadas como se describe anteriormente usando alimentación* EMF

								Composición sólida			
Example	Co conc (ppm)	Mn conc (ppm)	Br conc (ppm)	Temp (°C)	rend. de FDCA (%)	rend. de FFCA (%)	rend. de EFCA (%)	FDCA	FFCA	EFCA	b*
3a	2500	116.8	2500	130	89.0	0.02	0.23	99.04	0.02	0.02	3.97
3b	2500	116.8	2500	130	87.4	0.42	1.31	98.08	0.42	0.04	2.74
3c	2000	93.5	3000	130	88.0	0.09	0.43	99.20	0.09	0.05	5.845
3d	2000	93.5	3000	105	85.0	2.92	1.40	96.22	2.90	0.15	0.98

*P = 9 bar (130 psig).

Conjunto de Ejemplos 2

5 Se llevó a cabo la oxidación con aire de 5-HMF utilizando cobalto, manganeso y un sistema catalítico de bromo iónico en un disolvente de ácido acético. Después de la reacción, la mezcla heterogénea se filtró para aislar el FDCA bruto. El FDCA bruto se lavó con ácido acético dos veces y después dos veces con agua DI. El FDCA bruto lavado se secó en horno a 110 °C a vacío durante toda la noche. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases utilizando el método de derivatización BSTFA. b* del sólido se midió utilizando un instrumento Hunter Ultrascan XE.

10 Como se muestra en la Tabla 4 se han descubierto condiciones para generar rendimientos de FDCA de hasta 89.4%, b* <6, y baja quema de carbono (<0.0006 mol/min CO + CO₂) (Los ejemplos 4a y 4b son para comparar).

Tabla 4. Resultados de las reacciones semi-continuas*

Ejemplo	Fuente de bromuro	Co conc (ppm)	Mn conc (ppm)	Br conc (ppm)	rendimiento de FDCA (%)	rendimiento de FFCA (%)	CO (mol total)	CO ₂ (mol total)	CO _x (mol/min)	pH, antes de la reacción	color (b*)
4a	NaBr sólido	2000	93.3	3000	81.6	0.81	0.013	0.078	0.000758	-0.12	13.91
4b	NaBr sólido	2000	93.3	3000	82.6	0.87	0.013	0.092	0.000875	-0.12	14.14
4c	HBr acuoso	2000	93.3	3000	89.4	0.58	0.003	0.061	0.000533	-1.03	5.845
4d	HBr acuoso	2000	93.3	3000	88.6	0.8	0.0037	0.061	0.000539	-1.03	6.175

* P = 9 bar (130 psig), CO_x (mol/min) = CO (mol/min) + CO₂ (mol/min).

Conjunto de Ejemplos 3

5 En los ejemplos 5a-5h, el ácido acético glacial y los componentes catalíticos en las concentraciones descritas en la Tabla-5 se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 mL equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Se proporcionaron cobalto, manganeso y bromo iónico como acetato de cobalto (II) tetrahidratado, acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 3.4 bar (50 psig) de nitrógeno y después la mezcla homogénea se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, 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. Una disolución de 5-HMF en ácido acético se alimentó a la mezcla a una velocidad de 0.833 mL/min a través de una bomba Isco de alta presión (esto es t = 0 para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación con 5-HMF, se introdujo 1.0 g de ácido peracético en 5.0 mL de ácido acético utilizando un elevador a presión para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante 1 hora más en las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Una vez que se completó el tiempo de reacción, 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 FDCA bruto. Se registró la masa del filtrado. El FDCA bruto se lavó con 60 mL de ácido acético dos veces y después dos veces con 100 mL de agua DI. El FDCA bruto lavado se secó en horno a 110 °C a vacío durante toda la noche y después se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases utilizando el método de derivatización BSTFA.

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

Analítica

25 *Método de cromatografía de gases.* Las muestras del procedimiento se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector separador/calentador (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% de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano a 1.0 μm de espesor de película (como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión de cabeza de columna inicial de 2.06 bar (29.5 psi) y un flujo de columna inicial de 3.93 mL/minuto mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/segundo se mantuvo constante durante todo el programa de temperatura del horno. La temperatura de la columna se programó de la siguiente manera: 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 a 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240°C durante 5 minutos, después el horno se incrementó a 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 razón de separación de 40:1. El software del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite se utilizó para la adquisición y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se realizó pesando 0.1 g (con una precisión de 0.1 mg) de la muestra en un vial de GC y agregando 200.0 μl de solución 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 asegurar una derivatización completa. Se inyectó 1.0 μL de esta disolución de muestra preparada para el análisis de GC.

45 *Medición del pH.* El electrodo para determinar el pH no acuoso y los milivoltios fue un electrodo de la serie Schott N6480-eth. La disolución de relleno LiCl/EtOH se reemplazó con (Et)₄N⁺Br⁻/etilenglicol. La respuesta del electrodo fue monitoreada por el software Multi-T 2.2 a través de una caja de interfaz Sensolab de la serie cdv-70 de Jensen Systems. Los tampones (pH 4 y 7) se adquirieron de VWR, y la disolución de relleno de (Et)₄N⁺Br⁻/etilenglicol era de Metrohm.

Para realizar las mediciones de pH, inicialmente se calibró un electrodo no acuoso usando tampones acuosos de 4 y 7, lo que permitió que el electrodo se equilibrara con cada uno durante dos o tres minutos antes de calibrar en el nivel respectivo. Una vez que el electrodo se calibró dentro del 97.5% de la pendiente de 59.2 milivoltios, las muestras se dividieron en porciones (~15 mL) en viales más pequeños con barras de agitación de mini-teflón. Las muestras se colocaron después en una placa agitadora y el electrodo se introdujo en la muestra. La profundidad del electrodo se ajustó a donde la muestra cubría aproximadamente la mitad de la unión del portaobjetos. Una vez que la muestra y el electrodo estaban listos, la muestra se midió para pH no acuoso durante un período de tres minutos. El tiempo fue suficiente para el equilibrio entre el electrodo y la muestra. Entre cada medición de muestra, el electrodo se enjuagó con agua de grado Millipore y se limpió con un Kimwipe. Los resultados se registraron en unidades de pH no acuosas. Los resultados de milivoltios también fueron registrados.

Medición del color. 1) Ensamblar el troquel de 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 hacia arriba.

- 2) Colocar un vaso de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39.7 x 6.4 mm) en el troquel.
- 3) Llenar el vaso con la muestra a analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.
- 4) Colocar la parte superior del cilindro de 40 mm con el lado pulido hacia abajo sobre la muestra.
- 5) Insertar el émbolo en el troquel. No se debe exhibir ninguna "inclinación" en el troquel ensamblado.
- 6) Colocar el troquel en la prensa Carver, asegurándose de que está cerca del centro de la platina inferior. Cerrar la puerta de seguridad.
- 7) Levantar el troquel hasta que la placa superior haga contacto con el émbolo. Aplicar > 9072 Kg (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 placa inferior que sostiene el troquel.
- 9) Desmontar el troquel y retirar el vaso. Colocar el vaso en un paquete de plástico etiquetado (Nasco Whirl-Pak 4 oz).
- 10) Utilizar un colorímetro HunterLab Colorquest XE, crear el siguiente método (software Hunterlab EasyQuest QC, versión 3.6.2 o posterior)

Modo: RSIN-LAV (de sus siglas en inglés, Reflectance Specular Included-Large Area View) Mediciones:

CIE L* a* b*

CIEXYZ

- 11) Estandarizar el instrumento según lo indica el software usando el accesorio de trampa de luz y el accesorio de cerámica blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.
- 12) Ejecutar un estándar de cerámica verde utilizando la cerámica blancs certificads y comparar los valores CIE X, Y y Z obtenidos con los valores certificados de la cerámica. Los valores obtenidos deben ser de ± 0.15 unidades en cada escala de los valores establecidos.
- 13) Analizar la muestra en el paquete presionándolo 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:

Los ejemplos 5c, 5d, 5e y 5f (Tabla-5) que utilizan sistemas catalíticos que consisten en cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso o ácido bromhídrico acuoso y bromuro de sodio como fuente de bromuro que produce un rendimiento de FDCA de aproximadamente el 90%, impurezas coloreadas mínimas (medidas por b*) y un nivel mínimo de CO y CO₂ (CO_x, mol/min) en el gas residual. Una de las razones de las diferencias en la actividad entre el bromhidrato y el bromuro de sodio, en una única reacción discontinua, se debe a una oxidación más rápida de HBr por Mn (III), eq 6, que el bromuro de sodio (es aproximadamente 22 veces más rápido: Jiao, X. J.; Espenson, J. H. Inorg. Chem. 2000, 39, 1549). La actividad de los medios de reacción de ácido bromhídrico o bromuro de sodio se puede aumentar mediante la adición de un ácido de Bronsted fuerte (como el ácido triflico, HCl, etc.).



Los ejemplos comparativos 5g y 5h muestran el efecto inhibitor del exceso de manganeso. Por lo tanto, es deseable limitar la cantidad de manganeso, durante el procedimiento de oxidación, para lograr un alto rendimiento de FDCA. Los ejemplos 5a y 5b también son para comparación.

Es muy importante tener en cuenta que en un procedimiento continuo bajo las mismas condiciones que se describen

en el informe de esta invención (realizado como un procedimiento discontinuo) se esperaba un rendimiento superior al 90% de FDCA debido al suministro eficiente de oxígeno y mezcla.

Tabla 5: Resultados de las reacciones semi-continuas realizadas como se describe anteriormente*

Ejemplo	Fuente de bromuro	Co conc (ppm)	Mn conc (ppm)	Br conc (ppm)	rendimiento de FDCA (%)	rendimiento de FFCA (%)	CO (mol total)	CO ₂ (mol total)	CO _x (mol/min)	pH antes de la reacción	color (b*)
5a	NaBr sólido	2000	93.3	3000	81.6	0.81	0.013	0.078	0.000758	-0.12	13.91
5b	NaBr sólido	2000	93.3	3000	82.6	0.87	0.013	0.092	0.000875	-0.12	14.14
5c	HBr acuoso	2000	93.3	3000	89.4	0.58	0.003	0.061	0.000533	-1.03	5.845
5d	HBr acuoso	2000	93.3	3000	88.6	0.8	0.0037	0.061	0.000539	-1.03	6.175
5e	HBr + sólido acuoso NaBr	2000	93.3	3000	91.7	0.96	0.008	0.07	0.000650	-0.63	8.185
5f	HBr + sólido acuoso NaBr	2000	93.3	3000	90.2	0.87	0.008	0.072	0.000667	-0.63	7.95
5g	HBr acuoso	2000	2000	3000	79.4	1.08	0.009	0.072	0.000675	-0.84	6.21
5h	HBr acuoso	2000	2000	3000	80.5	1.32	0.009	0.071	0.000667	-0.84	6.31

* T = 132 C, P = 9 bar (130 psig). CO_x (mol/min) = CO (mol/min) + CO₂ (mol/min). FFCA = ácido 5-formilfuran-2-carboxílico.

5 Conjunto de ejemplos 4

- En los ejemplos 1-34, 72, 73, 85, 86, 91, 92 y 93, el ácido acético glacial y los componentes catalíticos en las concentraciones descritas en las Tablas 6 y 7 se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 mL equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Se proporcionaron cobalto, manganeso y bromo iónico como acetato de cobalto (II) tetrahidratado, acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio/ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 3.4 bar (50 psig) de nitrógeno y después la mezcla homogénea se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, 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. Una disolución de 5-HMF en ácido acético se alimentó a la mezcla a una velocidad de 0.833 mL/min a través de una bomba Isco de alta presión (esto es t = 0 para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación con 5-HMF, se introdujo 1.0 g de ácido peracético en 5.0 mL de ácido acético utilizando un elevador a presión para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante 1 hora más en las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Una vez que se completó el tiempo de reacción, 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 FDCA bruto. Se registró la masa del filtrado. El FDCA bruto se lavó con 60 mL de ácido acético dos veces y después dos veces con 100 mL de agua DI. El FDCA bruto lavado se secó en el horno a 110 °C a vacío durante toda la noche y después se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases utilizando el método de derivatización BSTFA. Se muestra un cromatograma GC típico para muestra de FDCA bruta aislada en Figura 2. La pureza de este sólido se confirmó mediante espectroscopia de RMN, Figuras 3 y 4.
- El gas residual fue analizado en busca de 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.* La muestra del procedimiento se analizó utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector separador/calentador (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% de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano a 1.0 μm de espesor de película (como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión de cabeza de columna inicial de 2.06 bar (29.5 psi) y un flujo de columna inicial de 3.93 mL/minuto, mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/segundo se mantuvo constante durante todo el programa de temperatura del horno. La temperatura de la columna se programó de la siguiente manera: 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 a 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240°C durante 5 minutos, después el horno se incrementó a 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 razón de separación de 40:1. El software del sistema de datos de la cromatografía EZ-Chrom Elite se utilizó para la adquisición y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra

se realizó pesando 0.1 g (con una precisión de 0.1 mg) de la 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 asegurar una derivatización completa. Se inyectó 1.0 µL de esta disolución de muestra preparada para el análisis de GC.

5 Interpretación de resultados:

Los experimentos 1-34, Tabla 6, se realizaron variando la temperatura, la presión y los niveles de concentración de cobalto y bromo para determinar las condiciones óptimas y las composiciones catalíticas que producen un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de quema de carbono. En esta invención, la razón en peso de cobalto a manganeso se mantuvo deliberadamente muy alta (es decir, 21) en todas las reacciones para evitar el efecto inhibitor del exceso de manganeso, especialmente por debajo de 160 °C.

10

Como se puede ver en la Figura 5 en las condiciones de reacción investigadas en esta invención, el factor que tiene el mayor impacto en el rendimiento de FDCA es la temperatura. También es importante tener en cuenta que el rendimiento aumenta al aumentar las concentraciones de cobalto y bromo.

15

Los datos presentados en Tabla 6 se utilizaron para desarrollar un modelo polinomial teórico para predecir el rendimiento de FDCA en diferentes condiciones, eq-7. Los Ejemplos de rendimientos de FDCA predichos utilizando este modelo se dan en Tabla 7. Los experimentos n° 72, 73, 85 y 86, Tabla 7, se realizaron en las condiciones previstas. Como se puede ver en los resultados, concuerdan con los valores predichos dentro del error experimental.

$$\% \text{ rendimiento de FDCA} = -91.469 + 2.83 \cdot T - 0.01 \cdot P - 0.02 \cdot [\text{Co}] + 0.003 \cdot [\text{Br}] - 0.01 \cdot T^2 + 3.9 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Co}]^2 \text{ ----- (7)}$$

20

Los ejemplos 91-93, Tabla 8, se realizaron en las condiciones de las solicitudes de patente de Estados Unidos (US2003/0055271 A1) usando nuestra configuración. Como se puede ver en las Tablas 6, 7 y 8 las condiciones de la solicitud de patente dieron un rendimiento de FDCA mucho menor que el de la presente invención.

Tabla 6. Resultados de las reacciones semi-continuas realizadas como se describe anteriormente* razón en peso cobalto a manganeso=21 para todos los experimentos

Oper.	A: Temp eratura deg. C	B: Presión psi	C: Cobalt Conc ppm	D: Br Conc ppm	% conversión	rendimiento de FDCA (%)	rendimiento de FCCA (%)	CO (total mol)	CO2 (total mol)	CO ₂ (mol/min)
1	130	200	4000	1500	99.26	75.7	1.1	0.011	0.088	0.00083
2	155	450	3000	2250	99.1	67.3	0.08	0.032	0.163	0.00163
3	180	200	4000	3000	100	68.7	0.037	0.049	0.161	0.00175
4	180	700	2000	3000	98.57	57.3	0.0049	0.044	0.17	0.00178
5	180	200	2000	1500	94.47	48.3	0.96	0.044	0.125	0.00141
6	155	450	3000	2250	99.07	67.2	0.07	0.031	0.158	0.00158
7	130	700	4000	3000	100	78	0.34	0.017	0.183	0.00167
8	130	200	2000	3000	97.11	82.1	1.1	0.012	0.095	0.00089
9	180	700	4000	1500	99.5	53	0.02	0.053	0.148	0.00168
10	155	450	3000	2250	99.38	70.9	0.148	0.032	0.16	0.00160
11	130	700	2000	1500	99.84	68	0.79	0.024	0.188	0.00160
12	180	200	4000	1500	99.26	53.3	0.003	0.061	0.185	0.00205
13	155	450	3000	2250	100	70	0.2	0.03	0.158	0.00157
14	130	200	2000	1500	96.2	74.6	1.49	0.015	0.093	0.00090
15	130	200	4000	3000	99.57	85.3	0.7	0.009	0.083	0.00077
16	130	700	4000	1500	99.9	73.9	0.87	0.018	0.129	0.00123
17	155	450	3000	2250	100	71.2	0.1	0.03	0.159	0.00158
18	130	700	2000	3000	99.89	70.3	0.54	0.02	0.13	0.00125
19	180	200	2000	3000	99.5	58.4	0.464	0.058	0.193	0.00064
20	180	700	2000	1500	100	54.3	0.55	0.053	0.175	0.00190
21	155	450	3000	2250	100	58.5	0.089	0.029	0.155	0.00153
22	180	700	4000	3000	100	60	0.025	0.048	0.158	0.00172
23	200	450	3000	2250	100	23	0	0.158	0.284	0.00388
24	200	450	3000	2250	100	23.8	0	0.156	0.286	0.00352
25	155	450	3000	2250	99.69	66.2	0.143	0.028	0.154	0.00152
26	155	50	3000	2250	99.05	79	0.075	0.019	0.109	0.00107
27	155	450	3000	1500	98.14	67.4	0.18	0.032	0.15	0.00152
28	155	950	3000	2250	99.94	62.8	0.118	0.034	0.164	0.00165
29	155	450	3000	2250	99.81	68.9	0.093	0.027	0.152	0.00149
30	105	450	3000	2250	97.12	66.9	3.56	0.013	0.099	0.00093
31	155	450	4000	2250	99.92	66.4	0.06	0.032	0.158	0.00158
32	155	450	3000	3750	100	68.8	0.178	0.026	0.151	0.00148
33	155	450	3000	2250	99.76	72	0.1	0.027	0.154	0.00151
34	155	450	2000	2250	99.89	70.3	0.54	0.02	0.13	0.00125

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

Número	Temperatura	Presión	Cobalt Conc	Br Conc	Rendimiento de FDCA	Rendimiento de FFCA
35	139	50	3999	3000	85.1504	0.447749
36	139	50	4000	2981	85.0945	0.442835
37	138	70	4000	3000	85.0502	0.469564
38	138	74	4000	3000	85.0244	0.473723
39	138	63	3988	3000	84.9913	0.463436
40	139	50	3999	2948	84.976	0.435265
41	139	50	4000	2938	84.9472	0.432597
42	139	50	3981	2973	84.9129	0.443582
43	138	51	3951	2999	84.7494	0.455411
44	138	50	3935	2999	84.629	0.455856
45	138	50	3917	3000	84.4874	0.458526
46	138	53	3917	3000	84.4716	0.461423
47	138	50	4000	2777	84.3976	0.406641
48	138	50	3905	2998	84.3893	0.45981
49	137	50	3881	3000	84.2031	0.463274
50	139	50	3886	3000	84.1187	0.428238
51	137	50	4000	2596	83.7624	0.395897
52	137	50	3992	2606	83.724	0.39788
53	136	50	3804	3000	83.6075	0.473555
54	136	51	3780	3000	83.4262	0.477259
55	137	227	3994	3000	83.3911	0.433817
56	137	50	4000	2386	82.9936	0.394841
57	135	50	3694	2946	82.6042	0.479136
58	135	50	4000	2166	82.2022	0.446345
59	136	50	4000	2152	82.1354	0.433632
60	131	61	2000	3000	81.8774	1.49331
61	131	59	2002	2993	81.8506	1.4836
62	131	59	2000	2986	81.8418	1.48296
63	131	55	2026	3000	81.7822	1.4441
64	130	83	2000	3000	81.5573	1.48713
65	132	50	2074	3000	81.5533	1.34737
66	130	91	2000	3000	81.4703	1.47787
67	130	89	2000	3000	81.4632	1.4882
68	132	50	2103	3000	81.3982	1.28915
69	131	50	2005	2833	81.2848	1.37298
70	139	51	4000	1973	81.2207	0.327309
71	132	130	2000	3000	81.1875	1.33938
72. Experimental result.*	132	130	2000	3000	81.5	0.79
73. Experimental result.*	132	130	2000	3000	81.6	0.81
74. Experimental result.*	132	130	2000	3000	81.6	0.81
75	132	50	2144	3000	81.1813	1.21129
76	131	50	2146	2993	81.1115	1.22154
77	132	50	2160	3000	81.1035	1.18214
78	132	50	2001	2739	81.0004	1.30911
79	132	50	2000	2681	80.7904	1.28011
80	133	50	2228	2993	80.7581	1.06473
81	133	52	2000	2563	80.3266	1.22742
82	133	50	2000	2484	80.0491	1.2075
83	130	51	3136	3000	79.8341	0.591352
84	133	50	4000	1542	79.8127	0.750216
85	135	50	3066	3000	79.7967	0.503153
85. Experimental result.*	135	50	3066	3000	85.3	0.86
86. Experimental result.*	135	50	3066	3000	83.2	0.96
87	134	50	4000	1527	79.7531	0.668935
88	135	206	2262	3000	78.9815	0.792438
89	132	50	2000	2052	78.3528	1.25619
90	137	627	2000	3000	75.8366	0.489432

*Razón en peso cobalto a manganeso= 21 para todos los experimentos

Tabla 8 Reacciones realizadas utilizando las condiciones de la solicitud de patente (US20030055271A1)^a

Ejecución	A: temperatura	B: Presión	C: Cobalt conc.	D: Br conc.	% conversión	rendimiento de FDCA (%)	rendimiento de FFCA (%)	CO (mol total)	CO ₂ (mol total)	CO _x (mol/min)
Patente (US2003/00552 71A1)	125	950	406	1102		44.7	2.4			
91 ^b	125	950	406	1102	98.42	40.1	2.3	0.03	0.128	0.00132
Patente (US2003/00552 71A1)	100	950	406	1102		44.8	3.3			
92 ^b	100	950	406	1102	60.51	0.5	4.4	0.005	0.028	0.00028
93 ^b	100	950	406	1102	64.33	0.9	2.7	0.005	0.031	0.00030

^aRazón cobalto a manganeso = 1. ^bPicos desconocidos en la GC.

Conjunto de ejemplos 5 (comparativo)

5 En los ejemplos 9a-11b, el ácido acético glacial y los componentes catalíticos en concentraciones descritas en las Tablas 9, 10 y 11 se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 mL equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. Se proporcionaron cobalto, manganeso y bromo iónico como acetato de cobalto (II) tetrahidratado, acetato de manganeso (II) y ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con aproximadamente 3.4 bar (50 psig) de nitrógeno y la mezcla homogénea se calentó a la temperatura deseada en un sistema cerrado (es decir, sin flujo de gas) con agitación. A la temperatura de reacción, 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. Una disolución de 5-MF/5-AMF/5-EMF en ácido acético se alimentó a la mezcla a una velocidad de 0.833 mL/min mediante una bomba Isco de alta presión (esto es t = 0 para el tiempo de reacción). Después de 30 segundos desde el inicio de la alimentación del sustrato, se introdujo 1.0 g de ácido peracético en 5.0 mL de ácido acético utilizando un elevador a presión para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante una hora adicional en las mismas condiciones de flujo de aire, temperatura y presión. Una vez completado el tiempo de reacción, 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 FDCA bruto. Se registró la masa del filtrado. El FDCA bruto se lavó con 60 mL de ácido acético dos veces y después dos veces con 100 mL de agua DI. El FDCA bruto lavado se secó en horno a 110 °C a vacío durante toda la noche y después se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases utilizando el método de derivatización BSTFA.

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

Analítica

25 *Método de cromatografía de gases.* Las muestras del procedimiento se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases Shimadzu Modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector separador/calentador (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% de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano a 1.0 µm de espesor de película (como DB-1301 o equivalente). Se utilizó helio como gas portador con una presión de cabeza de columna inicial de 29.5 psi y un flujo de columna inicial de 3.93 mL/minuto, mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/segundo se mantuvo constante durante todo el programa de temperatura del horno. La temperatura de la columna se programó de la siguiente manera: 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 a 240 °C a 10 °C/minuto y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, después el horno se incrementó a 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 razón de separación de 40:1. El software del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite se utilizó para la adquisición y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se realizó pesando 0.1 g (con una precisión de 0.1 mg) de la 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(trimetilsililo)trifluoroacetamida) con 1% de TMSCI (trimetilclorosilano) en el vial de GC. El contenido se calentó a 80 °C durante 30 minutos para asegurar una derivatización completa. Se inyectó 1.0 µL de esta disolución de muestra preparada para el análisis de GC.

Interpretación de resultados:

Estudios de alimentación 5-AMF

5 La oxidación de 5-AMF, que contiene un éster oxidable y restos de aldehídos, produjo FDCA, FFCA y ácido acético, eq 8. Los experimentos 9a-9k, Tabla 9, se realizaron variando la temperatura y los niveles de concentración de cobalto y bromo para determinar las condiciones óptimas y las composiciones catalíticas que producen un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de carbono quemado. En esta invención, la razón en peso de cobalto a manganeso se mantuvo deliberadamente muy alta (es decir, 21) en todas las reacciones para evitar el efecto inhibitor del exceso de manganeso, especialmente por debajo de 160 °C. Una discusión adicional sobre el mecanismo de iniciación e inhibición por Mn (II) en la oxidación se puede encontrar en Zakharov, I. V. Kinetics and Catalysis 1998, 39, 485; y Jiao, X. J. ; Espenson, J. H. Inorg. Chem. 2000, 39, 1549.

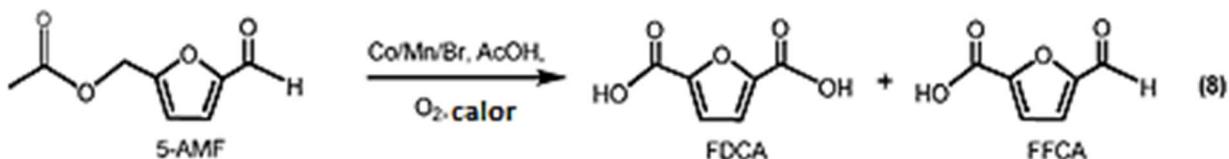


Tabla 9. Resultados de las reacciones semi-continuas realizadas como se describió anteriormente utilizando alimentación 5-AMF*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2
Ejecución	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Cobalto conc. (ppmw)	Br conc. (ppmw)	rendimiento de FDCA %	rendimiento de FFCA %
9a	180	130	2500	2500	44.6	0.25
9b	130	130	2500	2500	88.2	0.25
9c	155	130	2000	3000	67.6	0.026
9d	130	130	2000	3000	90.2	0.16
9e	155	130	2500	2500	64.52	0.35
9f	180	130	2000	3000	49.5	0.15
9g	105	130	2000	3000	64.8	1.8
9h	180	130	2000	3000	42.3	0.007
9i	180	130	2500	2500	40.9	0.06
9j	130	130	2000	3000	86.9	0.79
9k	130	130	2500	2500	88.5	0.71

*Razón en peso cobalto a manganeso = 21 para todos los experimentos
9 bares = 130 psig

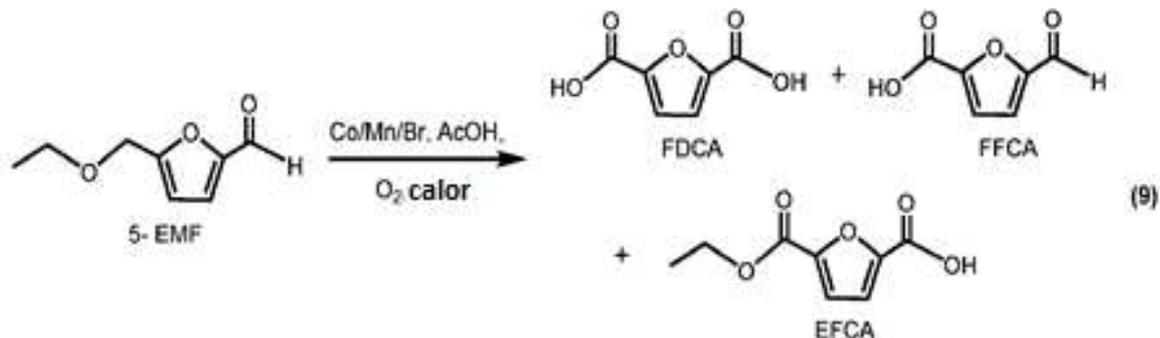
15 Como se puede ver en la Figura 6, en las condiciones de reacción investigadas, en esta invención, el factor que tiene el mayor impacto en el rendimiento de FDCA es la temperatura. También es importante tener en cuenta que el rendimiento puede aumentar al aumentar las concentraciones de cobalto y bromo.

Es importante tener en cuenta que se puede obtener el mismo rendimiento y selectividad con las materias primas mixtas de 5-HMF y 5-AMF con razones variables de los dos componentes.

20

5-EMF Estudio de alimentación:

La oxidación de 5-EMF, que contiene un éter oxidable y restos de aldehído, produjo FDCA, FFCA, ácido 5-(etoxicarbonil)furan-2-carboxílico (EFCA) y ácido acético, eq 9.



- 5 Los Experimentos 10a-10k, Tabla 10, se realizaron variando la temperatura y los niveles de cobalto y bromo para determinar las condiciones óptimas y las composiciones catalíticas que producen un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de quema de carbono. De forma similar a la oxidación con 5-AMF descrita anteriormente, la razón en peso de cobalto a manganeso se mantuvo deliberadamente muy alta (es decir, 21) en todas las reacciones para evitar el efecto inhibitor del exceso de manganeso, especialmente por debajo de 160 °C.
- 10 Tabla 10. Resultados de las reacciones semi-continuas realizadas como se describió anteriormente utilizando alimentación 5-EMF*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3
Ejecución	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Cobalto conc. (ppmw)	Br conc. (ppmw)	rendimiento de FDCA %	rendimiento de FFCA %	rendimiento de EFCA %
10a	180	130	2500	2500	52.3	0.031	0.117
10b	130	130	2500	2500	88.8	0.02	0.225
10c	155	130	2000	3000	57.5	0.058	0.28
10d	130	130	2000	3000	87.97	0.09	0.43
10e	155	130	2500	2500	64.52	0.35	0.47
10f	180	130	2000	3000	49.5	0.15	0.23
10g	105	130	2000	3000	86	2.92	1.4
10h	180	130	2000	3000	50.9	0.096	0.24
10i	180	130	2500	2500	48.9	0.4	0.61
10j	130	130	2000	3000	87.5	0.4	1.22
10k	130	130	2500	2500	87.4	0.42	1.3
*Razón en peso cobalto a manganeso = 21 para todos los experimentos 9 bares = 130 psig							

- 15 Como se puede ver en la Figura 7 en las condiciones de reacción investigadas en esta invención, el factor que tiene el mayor impacto en el rendimiento de FDCA es la temperatura. Es importante tener en cuenta que se puede obtener el mismo rendimiento y selectividad con las materias primas de 5-HMF y 5-EMF mixtas con razones variables de los dos componentes.

5-MF estudio de alimentación:

- 20 La oxidación de 5-MF, que contiene un resto de metilo y aldehído, produjo FDCA y FFCA eq 10. Los Experimentos 11a y 11b Tabla 11, demostraron que se puede obtener un rendimiento moderado de FDCA con alta pureza utilizando 5-MF como material de alimentación.

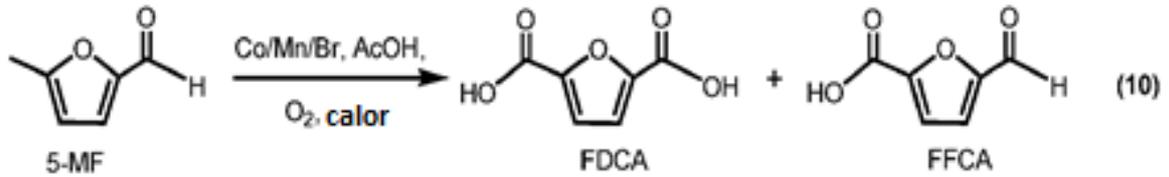


Tabla 11. Resultados de las reacciones semi-continuas realizadas como se describió anteriormente con alimentación 5-MF*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3
Ejecución	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Cobalto conc. (ppmw)	Br conc. (ppmw)	% conversión	rendimiento de FDCA %	rendimiento de FFCA %
		psi	ppm	ppm			
11a	130	130	2000	3000	100	61.3	0.082
11b	130	400	2500	2500	100	61.8	0.083

*Razón en peso cobalto a manganeso = 21.

5 Es muy importante tener en cuenta que en un procedimiento continuo bajo las mismas condiciones que se describen en el informe de esta invención (que se realizó como un procedimiento discontinuo) con diferentes materiales de alimentación se esperan rendimientos aún mayores de FDCA bruto debido a una mezcla eficiente, concentraciones relativamente bajas de productos intermedios reactivos y otras razones familiares para los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir una composición (710) de ácido carboxílico, comprendiendo dicho procedimiento:
 - 5 oxidar en una zona de oxidación primaria al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable que comprende 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF) en presencia de una corriente de disolvente que comprende un disolvente de ácido orgánico saturado acuoso que tiene de 2 a 6 átomos de carbono y un sistema catalítico a una temperatura de 105 °C a 180 °C para producir dicha composición de ácido carboxílico;
 - en donde dicha zona de oxidación primaria comprende al menos un reactor de oxidación,
 - 10 en donde dicho sistema catalítico comprende cobalto en un intervalo de 1000 ppm en peso a 4000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción, manganeso en una cantidad que varía de 20 ppm en peso a 200 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción, y bromo en una cantidad que varía de 1000 ppm en peso a 4000 ppm en peso con respecto al peso del líquido en el medio de reacción,
 - en donde dicha composición de ácido carboxílico comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA), y
 - en donde el bromo se obtiene a partir de una fuente de bromo que comprende ácido bromhídrico.
- 15 2. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha oxidación se realiza a una temperatura que varía de 110 °C a 160 °C.
3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que produce FDCA en rendimientos de 80% o más.
4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que produce FDCA con rendimientos de 85% o más.
5. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, que produce FDCA en rendimientos de 90% o más.

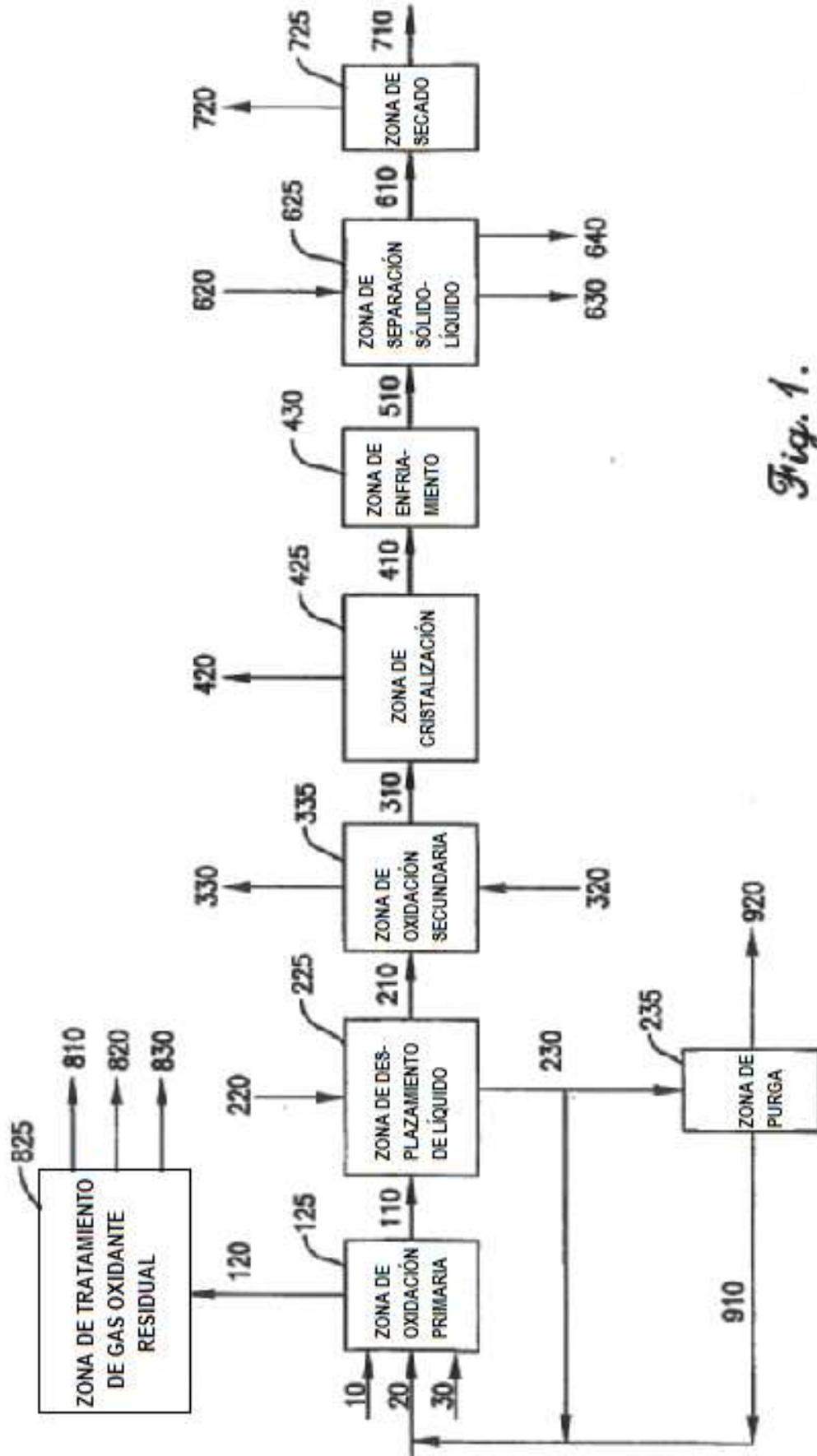


Fig. 1.

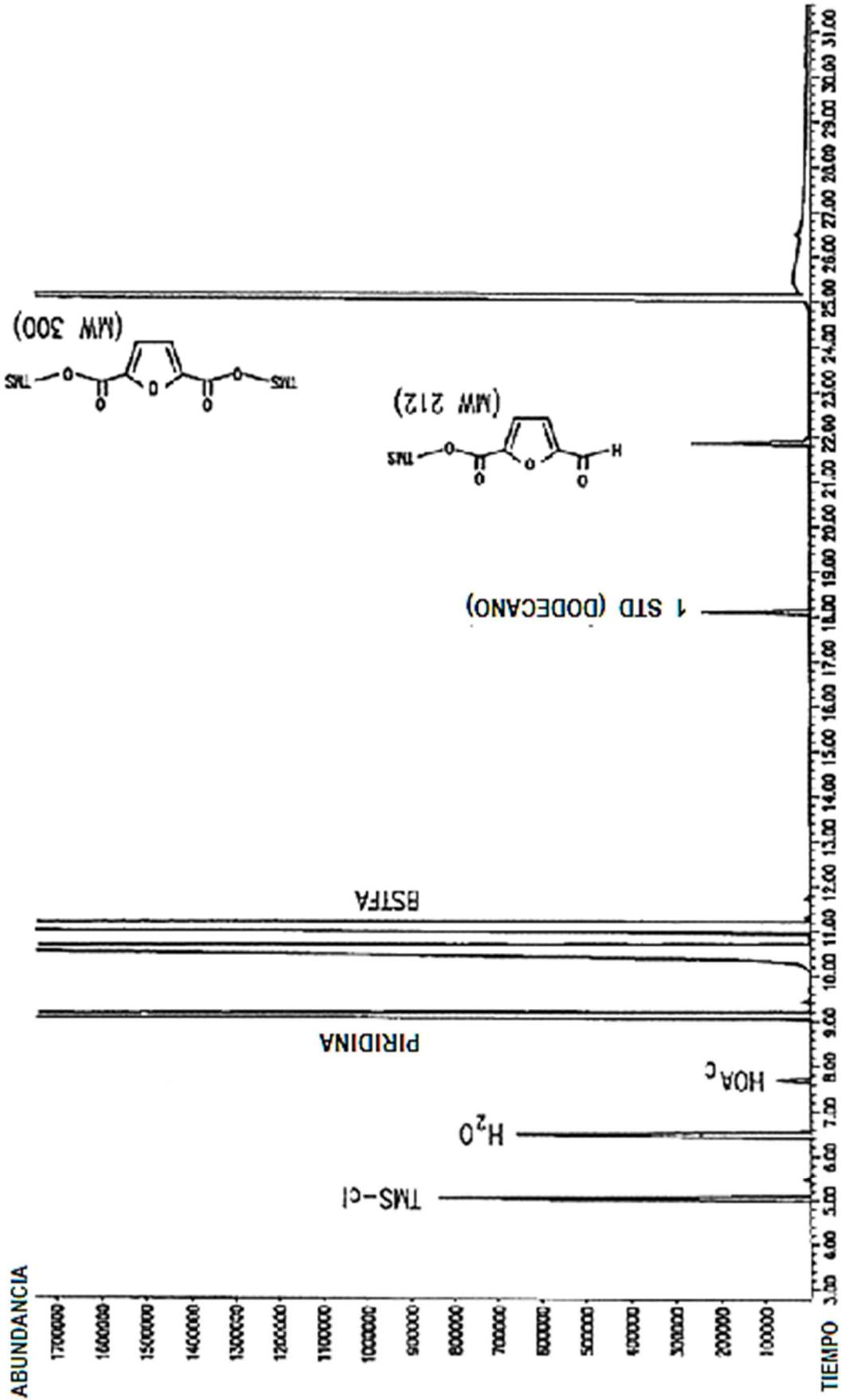


Fig. 2.

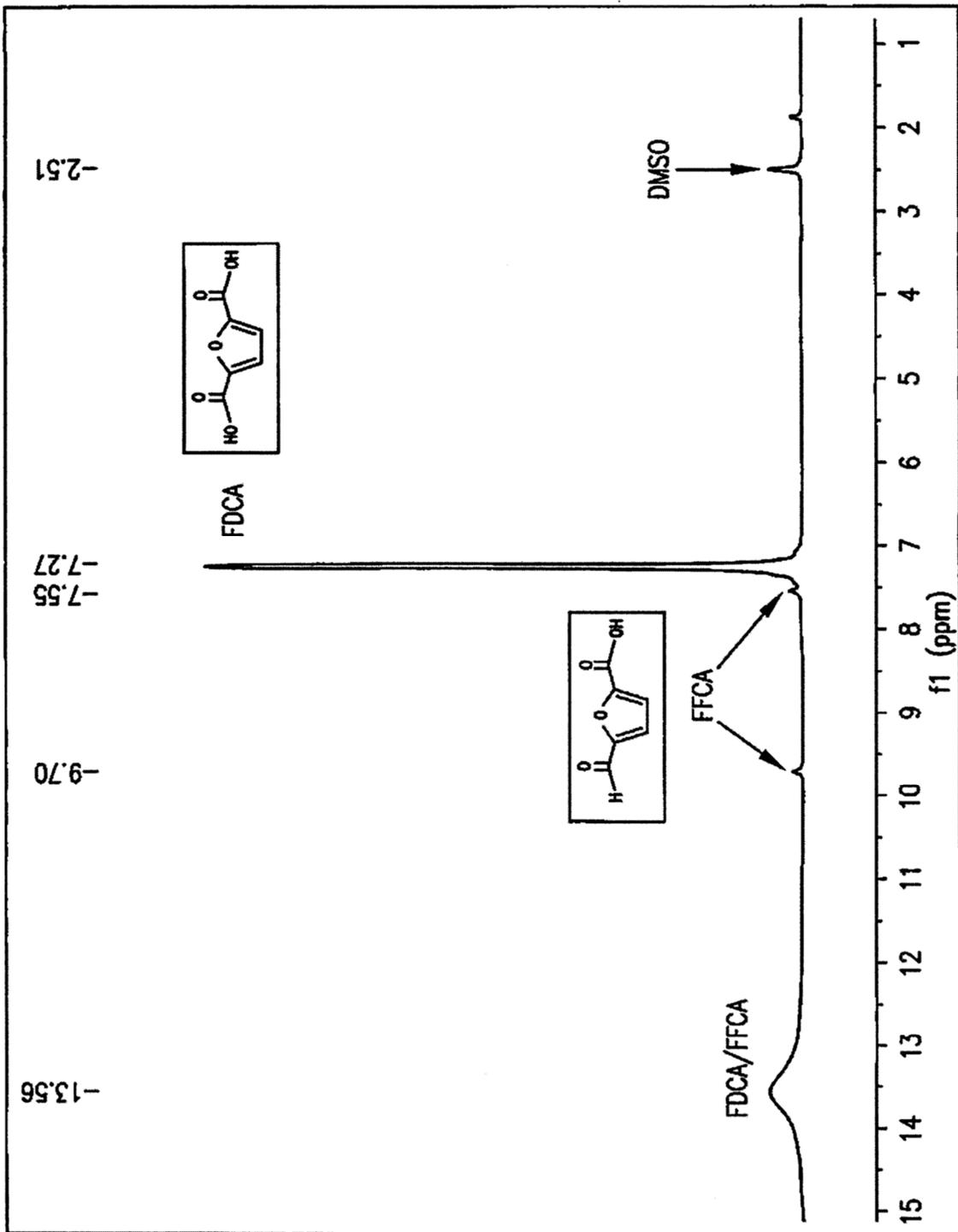


Fig. 3.

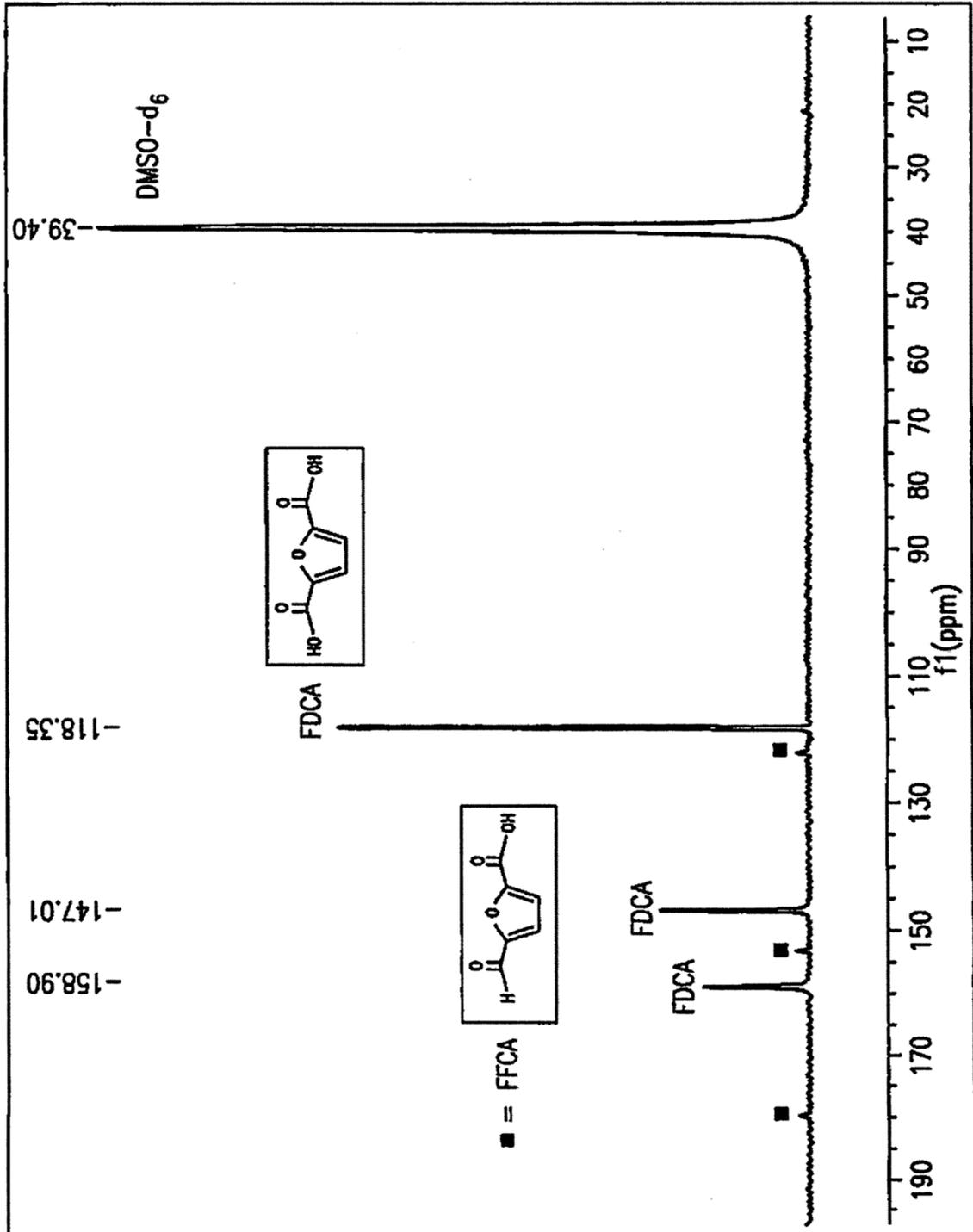


Fig. 4

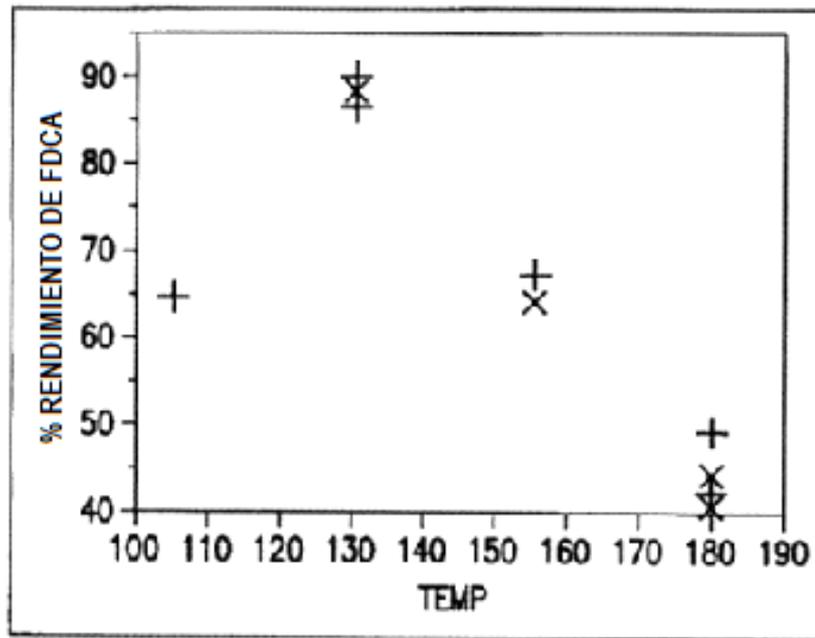


Fig. 6.

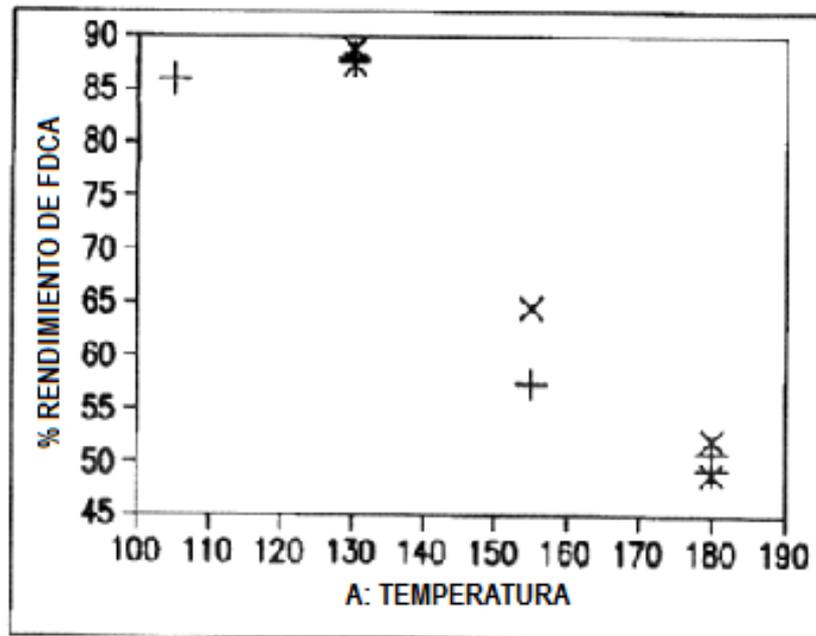


Fig. 7.