

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 965 749**

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 20159180 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2023** **EP 3686192**

54 Título: **Un proceso de oxidación para producir un producto de ácido furan-2,5-dicarboxílico 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:

16.04.2024

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 2 965 749 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Un proceso de oxidación para producir un producto de ácido furan-2,5-dicarboxílico bruto y/o purificado

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para producir una composición de ácido carboxílico que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA, por sus siglas en inglés) como se define en la reivindicación 1. El proceso comprende oxidar al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable en presencia de una corriente de gas oxidante, una corriente de disolvente y al menos un sistema catalítico.

Antecedentes de la invención

- 10 Los ácidos dicarboxílicos aromáticos, como el ácido tereftálico y el ácido isoftálico, se usan para producir una variedad de productos de poliéster. Ejemplos importantes de ellos son el poli(tereftalato de etileno) y sus copolímeros. Estos ácidos dicarboxílicos aromáticos se sintetizan mediante la oxidación catalítica de los correspondientes compuestos dialquilaromáticos que se obtienen a partir de combustibles fósiles, que se explica en la Solicitud de Patente de EE. UU. 2006/0205977 A1.

- 15 Existe un interés creciente en el uso de recursos renovables como materiales de partida para la industria química debido principalmente a la reducción progresiva de las reservas fósiles y sus impactos ambientales relacionados. El ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) es un compuesto intermedio versátil considerado como la alternativa biológica más cercana y prometedora al ácido tereftálico y al ácido isoftálico. Al igual que los diácidos aromáticos, el FDCA se puede condensar con dioles como el etilenglicol para hacer resinas de poliéster similares al poli(tereftalato de etileno) (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 la necesidad en la industria química de un proceso eficiente para producir composiciones de ácidos carboxílicos, especialmente FDCA. En el presente documento se proporciona un proceso de alto rendimiento (rendimiento mínimo del 90 % de FDCA) para producir un producto de FDCA purificado y seco. Los procesos para la producción de FDCA se conocen por los documentos WO01/72732 y WO2011/043660.

Breve descripción de los dibujos

- 25 La figura 1 ilustra diferentes realizaciones de la invención en donde se proporciona un proceso para producir un ácido 710 carboxílico purificado y seco.
- La figura 2 ilustra una realización de la invención, que muestra el cromatograma GC de la composición de ácido 110 carboxílico que se ha secado.
- 30 La figura 3 ilustra una realización de la invención, que muestra una RMN de ^1H de la composición 110 de ácido carboxílico que se ha secado.
- La figura 4 ilustra una realización de la invención, que muestra una RMN de $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ de la composición 110 de ácido carboxílico que se ha secado.
- 35 La figura 5 ilustra una realización de la invención, que muestra los efectos que la temperatura, la presión, las concentraciones de cobalto y bromo tienen sobre el rendimiento de FDCA en la composición 110 de ácido carboxílico.
- La figura 6 ilustra una realización de la invención. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento usando 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 de la invención. Efecto de la temperatura sobre el rendimiento usando 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 es una lista exclusiva de términos definidos. Se pueden proporcionar otras definiciones en la descripción anterior, tales como, por ejemplo, cuando acompañan el uso de un término definido en contexto.

Tal como se usan en el presente documento, los términos «un», «una» y «el/la» significan uno o más.

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

Tal como se usan en el presente documento, los términos «que comprende», «comprende» y «comprenden» son términos de transición abiertos usados para la transición desde un tema citado antes del término a uno o más elementos citados después del término, donde el elemento o elementos enumerados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que componen el sujeto.

- 5 Tal como se usan en el presente documento, los términos «que tiene», «tiene» y «tienen» tienen el mismo significado abierto que «que comprende», «comprende» y «comprenden» proporcionados anteriormente.

Tal como se usan en el presente documento, los términos «que incluye», «incluye» e «incluyen» tienen el mismo significado abierto que «que comprende», «comprende» y «comprenden» proporcionados anteriormente.

- 10 En la presente descripción se usan intervalos numéricos para cuantificar ciertos parámetros relacionados con la invención. Debe entenderse que cuando se proporcionan intervalos numéricos, dichos intervalos deben interpretarse como un respaldo literal para las limitaciones de las reivindicaciones en que solo se menciona el valor inferior del intervalo, así como para las limitaciones de las reivindicaciones en que solo se menciona el valor superior del intervalo. Por ejemplo, un intervalo numérico explicado de 10 a 100 proporciona respaldo literal para una reivindicación en que se cite «mayor que 10» (sin límites superiores) y una reivindicación en que se cite «menor que 100» (sin límites inferiores).

- 15 En la presente descripción se usan valores numéricos específicos para cuantificar ciertos parámetros relacionados con la invención, donde los valores numéricos específicos no son expresamente parte de un intervalo numérico. Debe entenderse que cada valor numérico específico proporcionado en este documento debe interpretarse como un respaldo literal para un intervalo amplio, intermedio y limitado. El intervalo amplio asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico más 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 menos el 30 por ciento del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. El intervalo estrecho asociado con cada valor numérico específico es el valor numérico más menos el 15 por ciento del valor numérico, redondeado a dos dígitos significativos. Por ejemplo, si en la memoria descriptiva se describe una temperatura específica de 17 °C (62 °F), dicha descripción proporciona soporte literal para un amplio intervalo numérico de - 4 °C a 37 °C (16.5 °C +/- 20.5 °C) [25 °F a 99 °F (62 °F +/- 37 °F)], un intervalo numérico intermedio de 6 °C a 27 °C (16.5 °C +/- 10.5 °C) [43 °F a 81 °F (62 °F +/- 19 °F)], y un intervalo numérico estrecho de 11 °C a 22 °C (16.5 °C +/- 5.5 °C) [53 °F a 71 °F (62 °F +/- 9 °F)]. Estos intervalos numéricos amplios, intermedios y estrechos deben aplicarse no solo a los valores específicos, sino que también deben aplicarse a las diferencias entre estos valores específicos. Así, si en la memoria técnica se describe una primera presión de 770 kPa [7.7 bar (110 psia)] y una segunda presión de 340 kPa [3.4 bar (48 psia)] (una diferencia de 430 kPa [4.3 bar (62 psi)]), los intervalos amplio, intermedio y estrecho para la diferencia de presión entre estas dos corrientes sería de 17500 kPa a 690 kPa [17.5 bar a 6.9 bar (25 psi a 99 psi)], de 300 kPa a 570 kPa [3.0 bar a 5.7 bar (43 psi a 81 psi)] y de 370 kPa a 500 kPa [3.7 bar a 5 bar (53 psi a 71 psi)], respectivamente.

- 35 Con la invención se proporciona un proceso para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA), comprendiendo dicho proceso:

- 40 oxidar en una zona de oxidación primaria al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable en presencia de una corriente de disolvente que comprende ácido acético con o sin presencia de agua y un sistema catalítico que comprende cobalto, manganeso y bromo, a una temperatura de 110 °C a 160 °C para producir dicho FDCA, en donde la corriente de materia prima oxidable comprende 5-(acetoximetil)furfural (5-AMF), 5-(etoximetil)furfural (5-EMF), 5-metilfurfural (5-MF), 5-AMF y 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), 5-EMF y 5-HMF, 5-MF y 5-HMF, o 5-AMF, 5-EMF y 5-HMF,

en donde la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de 10 a 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de 0.7 a 3.5,

- 45 en donde dicho sistema catalítico comprende cobalto en una cantidad entre 500 ppm y 6000 ppm, manganeso en una cantidad entre 2 ppm y 600 ppm y bromo en una cantidad entre 300 ppm y 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción. Este proceso se define en la reivindicación 1.

En las reivindicaciones 2 a 14 se representan realizaciones preferidas, dependiendo de ellas.

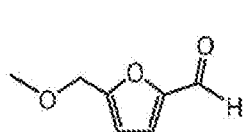
- 50 Según la invención, se proporciona un proceso para producir una composición de ácido carboxílico y/o ácido 710 carboxílico purificado seco que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA). Las realizaciones del proceso están representadas en la Figura 1. El proceso comprende oxidar al menos un 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. 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 ser mayor que el 10 por ciento en peso en la composición 110 de ácido carboxílico, mayor que el 20 por ciento en peso en la composición 110 de ácido carboxílico, mayor que el 30 por ciento en peso en la composición 110 de ácido carboxílico. La composición 110 de ácido carboxílico comprende FDCA y disolvente.

Según la invención, el proceso 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. La corriente 30 de materia prima oxidable comprende 5-(acetoximetil)furfural (5-AMF), 5-(etoximetil)furfural (5-EMF), 5-metilfurfural (5-MF), 5-AMF y 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), 5-EMF y 5-HMF, 5-MF y 5-HMF, o 5-AMF, 5-EMF y 5-HMF para generar una composición de ácido carboxílico que comprende FDCA. El proceso puede incluir opcionalmente eliminar impurezas de la composición 110 de ácido carboxílico en una zona 225 de desplazamiento de líquido para formar una corriente 210 de suspensión con bajo contenido en impurezas. La corriente 210 de suspensión con bajo contenido de impurezas se puede tratar adicionalmente en una zona 335 de oxidación secundaria para producir una corriente 310 de suspensión de oxidación secundaria que puede dirigirse 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 cristalizada enfriada puede dirigirse 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 710 carboxílico seco y purificado que comprende FDCA purificado.

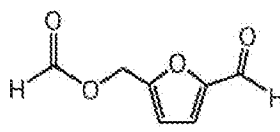
En una realización de la invención, se proporciona un proceso para producir un ácido 710 carboxílico seco y purificado que comprende ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) seco y purificado y comprende las siguientes etapas:

Etapla (a): comprende oxidar 5-(acetoximetil)furfural (5-AMF), 5-(etoximetil)furfural (5-EMF), 5-metilfurfural (5-MF), 5-AMF y 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), 5-EMF y 5-HMF, 5-MF y 5-HMF, o 5-AMF, 5-EMF y 5-HMF 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). Las estructuras de los diversos compuestos de materias primas oxidables se indican a continuación.

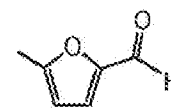
Alimentaciones derivadas de 5-HMF preferidas



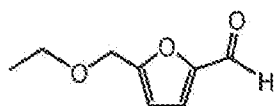
5-metoximetilfurfural



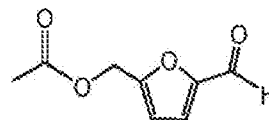
5-formoximetilfurfural



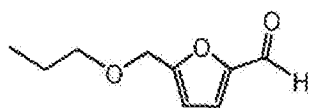
5-metilfurfural



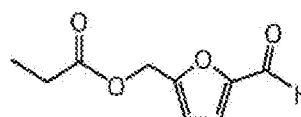
5-etoximetilfurfural



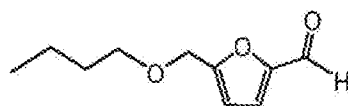
5-acetoximetilfurfural



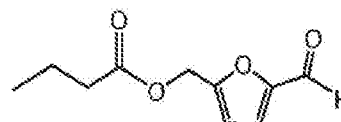
5-propoximetilfurfural



5-propionoximetilfurfural

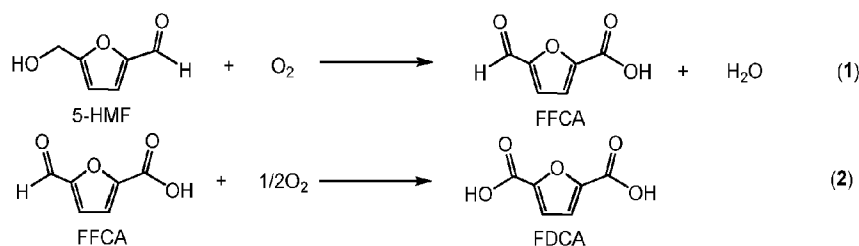


5-butoximetilfurfural



5-butiropoximetilfurfural

Un ejemplo es la oxidación de 5-HMF con O₂ elemental en una reacción de varias etapas, ecuaciones 1 y 2, para formar FDCA con ácido 5-formilfuran-2-carboxílico (FFCA) como compuesto intermedio clave.



En una realización de esta 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. La corriente 30 de materia prima oxidable comprende una fase líquida continua. En otra realización de la invención, la corriente 30 de materia prima oxidable, la corriente 10 de gas oxidante, la corriente 20 de disolvente y el sistema catalítico pueden alimentarse a la zona 125 de oxidación primaria como corrientes separadas e individuales o combinadas en cualquier combinación antes de entrar 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 de ácido carboxílico comprende FDCA y FFCA. En otra realización, el FFCA en la composición 110 de ácido carboxílico es de aproximadamente el 0.1 % en peso (porcentaje en peso) a aproximadamente el 4 % en peso o del 0.1 % en peso a aproximadamente el 0.5 % en peso, o del 0.1 % en peso a aproximadamente el 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-diformilfurano en una cantidad del 0 % en peso a aproximadamente el 0.2 % en peso, ácido levulínico en una cantidad del 0 % en peso al 0.5 % en peso, ácido succínico en una cantidad del 0 % en peso al 0.5 % en peso y ácido acetoxiacético en una cantidad del 0 % en peso al 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 el 0.05 % en peso al 4 % en peso, o de aproximadamente el 1 % en peso al 2 % en peso.

El sistema catalítico comprende al menos un catalizador adecuado para la oxidación. Puede utilizarse cualquier catalizador conocido en la técnica capaz de oxidar el compuesto oxidable. Ejemplos de catalizadores adecuados comprenden al menos uno seleccionado de, entre otros, compuestos de cobalto, bromo y manganeso, que son solubles en el disolvente de oxidación seleccionado. Según la invención, el sistema catalítico comprende cobalto, manganeso y bromo, en donde la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de 10 a 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de 0.7 a 3.5.

La corriente de gas oxidante comprende oxígeno. Los ejemplos incluyen, entre otros, aire y oxígeno purificado. La cantidad de oxígeno en la zona de oxidación primaria es de aproximadamente el 5 % en moles al 45 % en moles, del 5 % en moles al 60 % en moles y del 5 % en moles al 80 % en moles.

Los disolventes adecuados incluyen agua y disolventes alifáticos. En una realización de la invención, los disolventes son ácidos carboxílicos alifáticos que incluyen, entre otros, soluciones 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 estos. En otra realización de la invención, el disolvente es volátil en las condiciones de la reacción de oxidación para permitir que se tome como gas de escape del reactor de oxidación. En otra realización más de la invención, el disolvente seleccionado es también uno en el que la composición catalítica sea soluble en las condiciones de reacción.

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

Los disolventes adecuados incluyen, entre otros, ácidos monocarboxílicos alifáticos, que contienen preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono y mezclas de estos y mezclas de estos compuestos con agua. Los ejemplos de ácidos monocarboxílicos alifáticos incluyen, entre otros, ácido acético.

Según la invención, la corriente de disolvente comprende ácido acético con o sin presencia de agua.

Según la invención, la temperatura de oxidación es de 110 °C a 160 °C.

Las composiciones catalíticas empleadas en los procesos de la invención comprenden átomos de cobalto, átomos de manganeso y átomos de bromo, suministrados por cualquier medio adecuado, como se describe más adelante. La

composición catalítica típicamente es soluble en el disolvente en las condiciones de reacción, o es soluble en los agentes reaccionantes alimentados a la zona de oxidación. Preferiblemente, la composición catalítica es soluble en el disolvente a 40 °C y 101 kPa [1.01 bar (1 atm)], y es soluble en el disolvente en las condiciones de reacción.

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

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

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

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

Según la invención, se proporciona un proceso para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) con altos rendimientos mediante oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida de disolvente y material de partida mediante combustión de carbono. El proceso 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 el compuesto oxidable se selecciona del grupo que consiste en 5-(acetoximetil)furfural (5-AMF), 5-(etoximetil)furfural (5-EMF), 5-metilfurfural (5-MF); en donde la corriente 20 de disolvente comprende ácido acético con o sin presencia de agua; en donde el sistema catalítico que comprende cobalto, manganeso y bromo, en donde la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de aproximadamente 10 a aproximadamente 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de aproximadamente 0.7 a aproximadamente 3.5. El sistema catalítico con una relación Co:Mn mejor puede conducir a un alto rendimiento de FDCA. En este proceso, la temperatura de oxidación es de 110 °C a 160 °C para minimizar la combustión de carbono. La concentración de cobalto en el sistema catalítico es de 500 ppm a 6000 ppm, y la cantidad manganeso es de 2 ppm a 600 ppm y la cantidad de bromo de 300 ppm a 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción. Según la invención, se pueden usar materiales de partida mixtos de 5-AMF y 5-HMF o 5-EMF y 5-HMF o 5-MF y 5-HMF o 5-AMF, 5-EMF y 5-HMF, con proporciones variables de los componentes y se pueden obtener resultados similares.

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

35 En otra realización de la invención, cuando la corriente 30 de material oxidable comprende al menos un compuesto oxidable seleccionado del grupo formado por ésteres de 5-HMF (5-R(CO)OCH₂-furfural donde R = alquilo, cicloalquilo y arilo), éteres de 5-HMF (5-R'OCH₂-furfural, donde R' = alquilo, cicloalquilo y arilo), 5-alkilfurfurales (5-R''-furfural, donde R'' = alquilo, cicloalquilo y arilo), materiales de partida mixtos de ésteres de 5-HMF y 5-HMF, materiales de partida mixtos de 5-HMF y éteres de 5-HMF, y materiales de partida mixtos de 5-HMF y 5-alkilfurfurales, la relación de cobalto a manganeso en peso del sistema catalítico es al menos 1:1, 10:1, 20:1, 50:1, 100:1 o 400:1.

40 En otra realización de esta invención, el ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) se puede obtener 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 usando un sistema catalítico Co/Mn/Br en disolvente de ácido acético. Después de la oxidación de 5-HMF/5-AMF/5-EMF en presencia de ácido acético, el FDCA precipita de la solución. Después de la filtración, lavado con ácido acético y luego con agua, y secado, se obtuvieron sólidos con un mínimo del 90 %, 92 %, 94 %, 96 % de contenido de FDCA en peso.

45 En otra realización de la invención, el FDCA se obtiene mediante oxidación en fase líquida de 5-HMF, 5-AMF y 5-EMF con oxígeno molecular usando 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 solución. Después de la filtración, lavado con ácido acético y luego con agua, y secado, se obtuvieron sólidos con un contenido mínimo del 96 % de FDCA y un b* máximo de 15, 16, 17, 18, 19 o 20.

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

55 En otra realización de la invención, se proporciona un proceso para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA) en rendimientos mínimos del 80 % o el 85 % o el 90 % o más mediante oxidación en fase líquida que minimiza la pérdida

de disolvente y material inicial a través de combustión de carbono. Tal como se usa en el presente documento, el rendimiento se define como la masa de FDCA obtenida dividida por la cantidad teórica de FDCA que debería producirse en función de la cantidad de materia prima usada. Por ejemplo, si se oxida un mol o 126.11 gramos de 5-HMF, teóricamente generaría un mol o 156.01 gramos de FDCA. Si, por ejemplo, la cantidad real de FDCA formada es solo 150 gramos, el rendimiento de esta reacción se calcula que es igual a $(150/156.01)$ multiplicado por 100, lo que equivale a un rendimiento del 96 %. El mismo cálculo se aplica a la reacción de oxidación efectuada usando derivados de 5-HMF o alimentaciones mixtas.

La temperatura en la zona de oxidación primaria es de 110 °C a 160 °C. Una ventaja de las condiciones de oxidación primaria explicadas es la combustión con bajo contenido de carbono, como se ilustra en la Tabla 1. La corriente 120 de descarga gaseosa oxidante se dirige a la zona 825 de tratamiento de descarga gaseosa del oxidante para generar una corriente 810 de gas inerte, corriente 820 líquida que comprende agua y una corriente 830 de disolvente recuperada que comprende disolvente condensado. En una realización, al menos una porción de la corriente 830 de disolvente recuperada se dirige a la corriente 620 alimentada de lavado 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 purgada a la atmósfera. En otra realización, al menos una porción de la corriente 810 de gas inerte se puede usar como gas inerte en el proceso para convertir en inertes los recipientes o para transportar gas para sólidos en el proceso.

En otra realización de la invención, la composición de la fase líquida en el oxidante primario puede tener un pH de aproximadamente -4.0 a aproximadamente 1.0 o el pH de los materiales de partida es de aproximadamente -1.8 a aproximadamente 1.0, o el pH de los materiales de partida es de aproximadamente -1.5 a aproximadamente 1.0.

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

Etapas (b): comprende dirigir la composición 110 carboxílica bruta y la corriente 220 de disolvente fresco a una zona 225 de desplazamiento de líquido para producir una corriente 230 de aguas madre desplazada y una corriente 210 de suspensión con bajo contenido de impurezas que comprende FDCA. La corriente 230 de aguas madre desplazada comprende disolvente y materia soluble disuelta en el disolvente que comprende impurezas disueltas y catalizador disuelto. En diversas realizaciones de la invención, de aproximadamente el 5 % a aproximadamente el 99 %, de aproximadamente el 30 % a aproximadamente el 90 %, y lo más preferiblemente de aproximadamente el 50% a aproximadamente el 85 % de aguas madres presentes en la composición 110 de ácido carboxílico se desplaza en la zona 225 de desplazamiento de líquido dando como resultado que la materia disuelta que comprende impurezas presentes en las aguas madre desplazadas no avance en el proceso. Se alimenta suficiente disolvente fresco a la zona 225 de desplazamiento de líquido que se mezcla con los sólidos presentes dando como resultado una corriente 210 de suspensión con bajo contenido de impurezas siendo bombeable con un porcentaje en peso de sólidos que es del 1 % al 50 %, del 10 % al 40 %, y preferiblemente el porcentaje en peso de sólidos en la corriente 210 será del 25 % al 38 %.

La zona de desplazamiento de líquido puede ser una operación unitaria única u operaciones unitarias múltiples. En una realización de la invención, la zona 225 de desplazamiento de líquido puede ser cualquier dispositivo de separación sólido-líquido capaz de generar una torta húmeda aislada a partir de una suspensión de alimentación y luego mezclar la torta húmeda aislada con disolvente fresco en un dispositivo de mezcla separado para generar la corriente 210 de suspensión con bajo contenido de impurezas. Ejemplos de dispositivos de separación sólido-líquido adecuados incluyen, entre otros, un filtro de tambor de presión continua, centrífugas con cuba de sólidos que incluyen, entre otros, centrífugas decantadoras y de pila de discos, y filtros de presión discontinuos que incluyen, entre otros, centrífugas de tipo vela y filtros de hojas. El dispositivo de separación sólido-líquido preferido para esta aplicación es un filtro de tambor de presión continua. El separador sólido-líquido opera a temperaturas entre aproximadamente 30 grados C y aproximadamente 200 grados C, preferiblemente entre 80 grados C y aproximadamente 170 grados C. El separador sólido-líquido en la zona 225 de desplazamiento de líquido puede operarse en modo continuo o por lotes, aunque se apreciará que, para procesos comerciales, se prefiere el modo continuo. Alternativamente, una porción de las aguas madre en la corriente 110 se desplaza con chorro 220 de aguas fresco en un solo dispositivo para formar la corriente 210 de suspensión con bajo contenido de impurezas sin formar una torta húmeda aislada.

En una realización, del 5 % al 100 % en peso de la corriente 230 de aguas madre desplazada se dirige a una zona 235 de purga en donde una porción de las impurezas presentes en la corriente 230 está aislada y sale del proceso como corriente 920 de purga, en donde una porción es del 5 % en peso o más. La corriente 910 de disolvente recuperada comprende disolvente y catalizador aislados de la corriente 230 y se recicla al proceso. En una realización, la corriente 910 de disolvente recuperada 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 del 50 % en peso, contiene más del 70 % en peso, y preferiblemente más del 90 % en peso del catalizador que entra en la zona 235 de purga en la corriente 230 de forma continua o por lotes.

En otra realización, una porción de hasta el 100 % de la composición 110 de ácido carboxílico puede dirigirse directamente a una zona 335 de oxidación secundaria sin estar sujeta a la zona 225 de desplazamiento de 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 madre generada en una zona 625 de separación sólido-líquido que también produce la corriente 610 de torta húmeda purificada.

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

10 Etapa (c): comprende oxidar la corriente 210 de suspensión con bajo contenido en impurezas en una zona 335 de oxidación secundaria para formar una corriente 310 de suspensión purificada. En una realización, la corriente 210 de suspensión con bajo contenido en impurezas se dirige a una zona 335 de oxidación secundaria donde se calienta entre aproximadamente 115 grados C y aproximadamente 220 grados C, y preferiblemente entre aproximadamente 120 grados C y aproximadamente 200 grados C y se oxida adicionalmente con un gas oxidante, tal como aire, alimentado por la tubería 320 para producir una corriente 310 de suspensión purificada. La zona de oxidación
15 secundaria comprende al menos un recipiente reactor de oxidación. En una realización, la zona de oxidación secundaria puede ser uno o más recipientes de oxidación. Cuando el ácido carboxílico en una corriente 210 de suspensión con bajo contenido de impurezas es FDCA, la zona de oxidación secundaria opera a una temperatura entre aproximadamente 115 grados C y aproximadamente 220 grados C, preferiblemente entre aproximadamente 120 grados C y aproximadamente 200 grados C, y la corriente 210 se oxida aún más con una corriente de gas oxidante
20 alimentada por la tubería 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 aproximadamente 30 °C, 20 °C y preferiblemente 10 °C de temperatura más alta que la temperatura de oxidación en la zona 125 de oxidación primaria para mejorar la eliminación de impurezas. La zona 335
25 de oxidación secundaria se puede calentar directamente con vapor de disolvente o vaho a través de una corriente 320 o indirectamente por cualquier medio conocido en la técnica.

Purificación adicional de la corriente 210 de suspensión con bajo contenido de impurezas se logra en la zona de oxidación secundaria mediante un mecanismo que involucra recristalización o crecimiento de cristales y oxidación de impurezas y compuestos intermedios, incluido FFCA. Una de las funciones de la zona de oxidación secundaria es
30 convertir FFCA en FDCA. El FFCA se considera monofuncional en relación con una reacción de condensación de poliéster porque contiene solo un ácido carboxílico. El FFCA está presente en la corriente 110 de composición de ácido carboxílico y la corriente 210 de suspensión con bajo contenido de impurezas. El FFCA se genera en la zona 125 de oxidación primaria porque la reacción de 5-HMF a FFCA puede ser aproximadamente ocho veces más rápida que la reacción de FFCA al producto FDCA difuncional deseado. Se puede alimentar aire u oxígeno molecular adicional
35 en la corriente 320 a la zona 335 de oxidación secundaria en una cantidad necesaria para oxidar una porción sustancial de los productos parcialmente oxidados tales como FFCA en la corriente 210 al correspondiente ácido carboxílico FDCA. Generalmente, al menos el 70 % en peso del FFCA presente en la corriente 210 de suspensión con bajo contenido en impurezas se convierte en FDCA en la zona 335 de oxidación secundaria. Preferiblemente, al menos el 80 % en peso del FFCA presente en la corriente 210 de suspensión con bajo contenido en impurezas se convierte en
40 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 con bajo contenido en impurezas se convierte en FDCA en la zona 335 de oxidación secundaria. Las concentraciones significativas de moléculas monofuncionales como FFCA en el producto FDCA purificado y seco son particularmente perjudiciales para los procesos de polimerización, ya que pueden actuar como agentes de terminación de cadena durante la reacción de condensación del poliéster.

45 La cantidad de oxígeno alimentado en la zona 335 de oxidación secundaria es controlada para limitar la combustión de moléculas orgánicas a CO₂. La cantidad de oxígeno en la corriente 330 se sigue y se usa 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 bajo contenido de impurezas alimentados a la zona de oxidación secundaria. Al menos el 10 % en peso, el 25 % en peso, el 50 % en peso y preferiblemente al
50 menos el 85 % en peso de impurezas sólidas y subproductos de oxidación en la alimentación de la corriente 210 a la zona 335 de oxidación secundaria van a la solución a medida que las partículas de FDCA se disuelven y recristalizan en la zona 335 de oxidación secundaria. La descarga gaseosa de la zona de oxidación secundaria se extrae a través de una tubería 330 y se alimenta a un sistema de recuperación donde se elimina el disolvente de la descarga gaseosa que comprende compuestos orgánicos volátiles (COV). Los COV, incluido el bromuro de metilo, pueden tratarse, por
55 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.

Etapa (d): comprende cristalizar la suspensión 310 de oxidación secundaria en una zona 425 de cristalización para formar una corriente 410 de suspensión cristalizada. Generalmente, la zona 425 de cristalización comprende al menos un cristizador. El vapor de la zona de cristalización se puede condensar en al menos un condensador y devolverse
60 a la zona 425 de cristalización o se dirige lejos de la zona 425 de cristalización. Opcionalmente, el líquido del condensador o el producto vapor de la zona de cristalización se puede reciclar, o se puede retirar o enviar a un

- dispositivo de recuperación de energía. Es más, la descarga gaseosa del cristizador se elimina a través de la tubería 420 y puede dirigirse a un sistema de recuperación donde se elimina el disolvente, y la descarga gaseosa del cristizador que comprende COV puede tratarse, por ejemplo, mediante incineración en una unidad de oxidación catalítica. Cuando el ácido carboxílico es FDCA, la corriente 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 aproximadamente 40 grados C y aproximadamente 175 grados C para formar una corriente 410 de suspensión cristalizada, preferiblemente a una temperatura entre aproximadamente 50 grados C y aproximadamente 170 grados C, y lo más preferiblemente entre aproximadamente 60 grados C y aproximadamente 165 grados C.
- La corriente 410 de suspensión cristalizada luego se dirige a una zona 430 de enfriamiento para generar una corriente 510 de suspensión cristalizada enfriada. 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 flasheo. La temperatura de la corriente 510 puede ser 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, así, la porción no está sometida 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 secundaria de desplazamiento de líquido que no se ilustra en la Figura 1. Hasta el 100 % del efluente de suspensión que comprende FDCA desde una zona secundaria de desplazamiento de líquido se puede dirigir 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 secundario 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 superior al 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 podrá usar el mismo tipo de equipo para las zonas de desplazamiento de líquido primaria y secundaria. En otra realización más, la corriente 410 de suspensión cristalizada puede dirigirse directamente a la zona 625 de separación sólido-líquido sin procesarse primero en la zona 430 de enfriamiento.
- Etapa (e): comprende aislar, lavar y deshidratar los sólidos presentes en la corriente 510 de suspensión cristalizada y enfriada en la zona 625 de separación sólido-líquido. Estas funciones se pueden lograr en un único dispositivo de separación sólido-líquido o en 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 porcentaje de humedad en los sólidos lavados a menos del 30 % en peso, menos del 25 % en peso, menos del 20 % en peso, menos del 15 % en peso y preferiblemente menos del 10 % en peso.
- El equipo adecuado para la zona 625 de separación sólido-líquido típicamente puede estar comprendido por, entre otros, los siguientes tipos de dispositivos: centrífugas, ciclones, filtros de tambor giratorio, filtros de cinta, filtros de hojas a presión, filtros de vela, etc. El dispositivo de separación de sólidos y líquidos preferido para la zona 625 de separación sólido-líquido es un filtro de tambor de presión rotativo. La temperatura del vaho 510 de suspensión cristalizado y enfriado que se dirige a la zona 625 de separación sólido-líquido puede ser 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 madre de los sólidos.
- En una realización, un disolvente de lavado adecuado comprende ácido acético y agua. En otra realización, un disolvente adecuado comprende agua hasta un 100 % de agua. La temperatura del disolvente de lavado puede ser 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 usado se define como la relación de lavado y es igual a la masa de lavado dividida por la masa de sólidos en forma discontinua o continua. La relación de lavado puede ser de aproximadamente 0.3 a aproximadamente 5, de aproximadamente 0.4 a aproximadamente 4 y de manera preferible de aproximadamente 0.5 a 3.
- Después de lavar los sólidos en la zona de separación sólido-líquido, se deshidratan. La deshidratación implica reducir la masa de humedad presente con los sólidos a menos del 30 % en peso, menos del 25 % en peso, menos del 20 % en peso, menos del 15 % en peso y lo más preferiblemente menos del 10 % en peso resultante en la generación de una corriente 610 de torta húmeda purificada. En una realización, la deshidratación se logra en un filtro haciendo pasar una corriente de gas a través de los sólidos para desplazar el líquido libre después de que los sólidos se hayan lavado con un disolvente de lavado. En otra realización, la deshidratación se logra mediante fuerzas centrífugas en una centrífuga de cuba perforada o de cuba de sólidos. La corriente 630 generada en la zona 625 de separación sólido-líquido es una corriente de aguas madre que comprende disolvente de oxidación, catalizador y algunas impurezas y subproductos de oxidación. En una realización, una porción de la corriente 630 se dirige a una zona 235 de purga y una porción se devuelve a la zona 125 de oxidación primaria en donde una porción es al menos el 5 % en peso. La corriente 640 de aguas madre de lavado también se genera en la zona 625 de separación sólido-líquido y comprende una porción de las aguas madre presentes en la corriente 510 y disolvente de lavado en donde la relación entre la masa de aguas madre y la masa de disolvente de lavado es menor que 3 y preferiblemente menor que 2.

Etapa (f): comprende secar la corriente 610 de torta húmeda purificada en una zona 725 de secado para generar un ácido 710 carboxílico purificado seco y una corriente 720 de vapor. En una realización, 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 mediante cualquier medio conocido en la técnica que permita evaporar al menos el 10 % de los componentes volátiles que quedan en la corriente 610 de torta húmeda purificada para producir el ácido 710 carboxílico seco y purificado que comprende FDCA purificado y una corriente 720 de vapor. Por ejemplo, los secadores de contacto indirecto incluyen, entre otros, un secador de tubo de vaho giratorio, un secador PorcupineTM de eje único y un secador Bepex SolidairTM. Los secadores de contacto directo incluyen, entre otros, un secador de lecho fluidizado y el secado en una tubería de transporte se puede usar para secar y producir la corriente 710. El ácido 710 carboxílico seco y purificado que comprende FDCA purificado puede ser una composición de ácido carboxílico con menos del 8 % de humedad, preferiblemente menos del 5 % de humedad, y más preferiblemente menos del 1 % de humedad, e incluso más preferiblemente menos del 0.5 % y aún más preferiblemente menos del 0.1 %. En otra realización, si la porción líquida de la corriente 610 de torta húmeda purificada comprende agua y contiene menos del 0.1 % en peso de ácido acético, menos de 500 ppm en peso de ácido acético y preferiblemente menos de 200 ppm en peso, la corriente 610 se puede alimentar directamente a una zona de polimerización sin secarse primero.

En una realización, 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 en la salida del secador puede ser de 101 kPa a 53 kPa [1.01 bar a 0.53 bar (760 mmHg a 400 mmHg)], de 101 kPa a 80 kPa [1.01 bar a 0.80 bar (760 mmHg a 600 mmHg)], de 101 kPa a 93 kPa [1.01 bar a 0.93 bar (de 760 mmHg a aproximadamente mmHg)], de 101 kPa a 96 kPa [1.01 bar a 0.96 bar (de 760 mmHg a 720 mmHg)], y de 101 kPa a 99 kPa [1.01 bar a 0.99 bar (de 760 mmHg a 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 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 14 kPa [0.14 bar (2 psig)], dentro de 6 kPa [0.06 bar (0.8 psig)] y preferiblemente dentro de 3 kPa [0.03 bar (0.4 psig)].

En una realización de la invención, el ácido 710 carboxílico purificado y seco tiene un b^* menor que aproximadamente 9.0. En otra realización, el color b^* del ácido 710 carboxílico purificado y seco es menor que aproximadamente 6.0. En otra realización, el color b^* del ácido 710 carboxílico purificado y seco es menor que aproximadamente 5.0. En otra realización, el color b^* del ácido 710 carboxílico purificado y seco es menor que aproximadamente 4.0. En otra realización, el color b^* del ácido 710 carboxílico purificado y seco es menor que aproximadamente 3. El color b^* es uno de los atributos de tres colores medidos en un instrumento espectroscópico basado en reflectancia. Un instrumento Hunter Ultrascan XE en modo de reflectancia suele ser el dispositivo de medición. Las lecturas positivas significan el grado de amarillo (o absorbancia de azul), mientras que las lecturas negativas significan el grado de azul (o absorbancia de amarillo).

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

Etapa (g): es una etapa opcional que comprende decolorar el FDCA en este proceso 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 ciclohexanodiol, preferiblemente el isómero 1-4 de ciclohexanodiol. La decoloración del FDCA en este proceso o de un FDCA esterificado se puede lograr mediante 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 solución de ácido carboxílico decolorada o un producto éster decolorado.

Para la zona del reactor, no hay limitaciones especiales en la forma o construcción de esta, sujeta a una disposición que permita el suministro de hidrógeno para efectuar el contacto íntimo del ácido carboxílico o producto éster con el catalizador en la zona del reactor. Típicamente, el catalizador de hidrogenación suele ser 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 combinaciones de estos. La zona del reactor comprende un reactor de hidrogenación que opera a una temperatura y presión suficientes para hidrogenar una porción de los compuestos característicamente amarillos hasta obtener derivados incoloros.

Ejemplos

Esta invención se puede ilustrar mejor mediante los siguientes ejemplos de realizaciones de esta, aunque se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente con fines ilustrativos y no limitan 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 del catalizador en las 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. El cobalto, el manganeso y el bromo iónico se proporcionaron como acetato tetrahidratado de cobalto (II), acetato de manganeso (II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con alrededor de 350 kPa [3.5 bar (50 psig)] de nitrógeno y la mezcla homogénea se calentó hasta 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 solución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Se alimentó a la mezcla una solución de 5-HMF/5-AMF/5-EMF en ácido acético a una tasa 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 comienzo de la alimentación del sustrato, se introdujo 1.0 g de ácido peracético en 5.0 ml de ácido acético usando una caja de soplado para comenzar 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 se enfrió el autoclave 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 luego dos veces con 100 ml de agua desionizada. El FDCA bruto lavado se secó en una estufa a 110 °C al vacío durante la noche y luego se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases usando el método de derivatización BSTFA.

La descarga gaseosa se analizó en busca de CO y CO₂ por ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ mediante un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, modelo 1440).

Analítica

Método cromatográfico de gases. Las muestras del proceso se analizaron usando un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector dividido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0.32 mm de diámetro interior) recubierta con (6 % de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano con un espesor de película de 1.0 µm (tal como DB-1301 o equivalente). Se usó helio como gas portador con una presión inicial en la cabeza de la columna de 207 kPa [2.07 bar (29.5 psi)] y un flujo de columna inicial de 3.93 ml/min mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/s 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 fijó en 80 °C y se mantuvo durante 6 minutos, se incrementó la temperatura del horno hasta 150 °C a 4 °C/min y se mantuvo a 150 °C durante 0 minutos, se incrementó la temperatura del horno hasta 240 °C a 10 °C/min y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, luego se incrementó la temperatura del horno hasta 290 °C a 10 °C/min 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 solución de muestra preparada con una relación de división de 40:1. Se usó el *software* del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite para la adquisición y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se hizo pesando 0.1 g (con una precisión de 0.1 mg) de muestra en un vial de GC y añadiendo 200.0 µl de solución ISTD (1 % en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con TMSCI (trimetilclorosilano) al 1 % 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 solución de muestra preparada para el análisis por GC.

Medición de color. 1) Ensamble el troquel Carver Press como se indica en las instrucciones: coloque el troquel en la base y coloque el cilindro inferior de 40 mm con el lado pulido hacia arriba.

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

3) Llene el vaso con la muestra que hay que analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.

4) Coloque el cilindro superior de 40 mm con el lado pulido boca abajo sobre la muestra.

5) Inserte el émbolo en el troquel. No debe mostrarse ninguna «inclinación» en el troquel ensamblado.

6) Coloque el troquel en el Carver Press, asegurándose de que esté cerca del centro de la placa inferior. Cierre la puerta de seguridad.

7) Levante el troquel hasta que la placa superior haga contacto con el émbolo. Aplique >9072 kg [20 000 lb] de presión. Luego permita que el troquel permanezca bajo presión durante aproximadamente 3 minutos (el tiempo exacto no es crítico).

8) Libere la presión y baje la placa inferior que sostiene el troquel.

9) Desmonte el troquel y retire la copa. Coloque la copa en una bolsa de plástico etiquetada (Nasco Whirl-Pak 113 g [4 oz]).

10) Usando un colorímetro HunterLab Colorquest XE, cree el siguiente método (*software* Hunterlab EasyQuest

QC, versión 3.6.2 o posterior)

Modo: RSIN-LAV (reflectancia especular incluida área de visión grande, por sus siglas en inglés)

Mediciones:

CIE L* a* b*

5 CIE XYZ

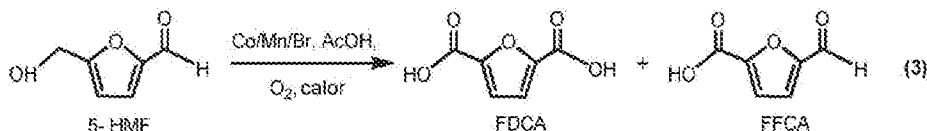
11) Estandarice el instrumento según lo indique el *software* usando el accesorio de trampa de luz y el accesorio de mosaico blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.

12) Ejecute un estándar de mosaico verde usando el mosaico blanco certificado y compare los valores CIE X, Y y Z obtenidos con los valores certificados del mosaico. Los valores obtenidos deberán ser de ± 0.15 unidades en cada escala de los valores indicados.

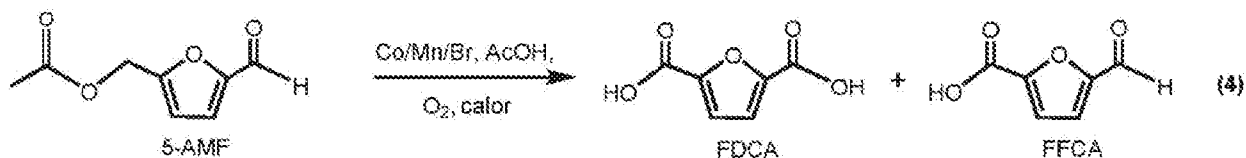
13) Analice la muestra en la bolsa presionándola contra el puerto de reflectancia y obteniendo el espectro y los valores L*, a*, b*. Obtenga lecturas por duplicado y promedie los valores para el informe.

Interpretación de resultados

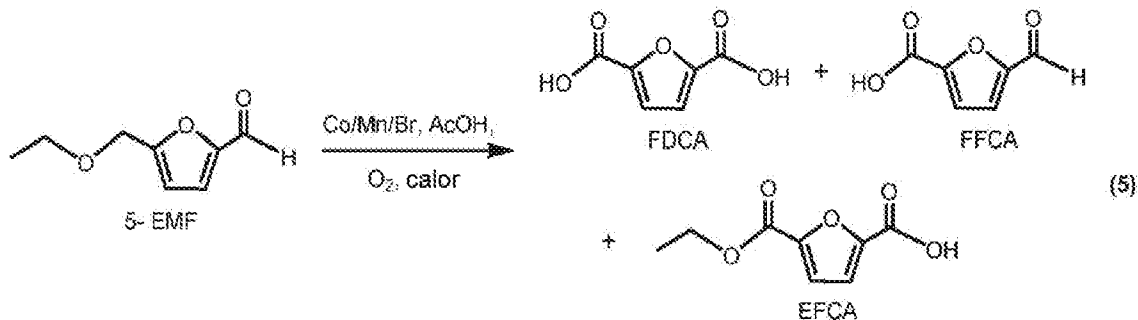
15 Durante la oxidación de 5-HMF a FDCA (comparativo), el sitio alcohol (ArCH_2OH) se convirtió en ácido carboxílico (ArCOOH) principalmente mediante aldehído (ArCHO), ecuación 3. Con los ejemplos 1a y 1b (Tabla 1) en que se usaron sistemas catalíticos que consisten en cobalto, manganeso y una fuente acuosa de ácido bromhídrico se produjo aproximadamente un 90 % de rendimiento de FDCA con >98 % de pureza de FDCA sólido bruto y con un b* de aproximadamente 6. El FDCA sólido bruto también contenía ácido 5-formilfuran-2-carboxílico (FFCA), solo los grupos hidroximetilo se oxidaron a grupos de ácido carboxílico, debido a una oxidación incompleta.



La oxidación de 5-AMF (según la invención), que contenía un éster oxidable y restos aldehído, produjo FDCA, FFCA y ácido acético, ecuación 4. Con los ejemplos 2a a 2b (Tabla-2) se demuestra que se puede lograr un mínimo del 99 % de pureza de FDCA sólido con un b* de aproximadamente 7 o menos usando un sistema catalítico acuoso de cobalto, manganeso y ácido bromhídrico.



La oxidación de 5-EMF (según la invención), que contenía un éter oxidable y restos aldehído, produjo FDCA, FFCA, ácido 5-(etoxycarbonil)furan-2-carboxílico (EFCA) y ácido acético, ecuaciones 5. Con los ejemplos 3a a 3d (Tabla-3) se demuestra que se puede lograr un mínimo de 96 % de pureza de FDCA sólido con un b* de aproximadamente 6 o menos usando un sistema catalítico acuoso de cobalto, manganeso y ácido bromhídrico.



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

Tabla 1. Resultados de reacciones semicontinuas realizadas como se describió antes usando alimentación de 5-HMF (comparativo)*

Ejemplo	Conc. de Co (ppm)	Conc. Mn (ppm)	Conc. Br (ppm)	Temp. (°C)	rend. de FDCA (%)	rend. de FFCA (%)	Composición sólidos		
							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 = 910 kPa [9.1 bar (130 psig)]

Tabla 2. Resultados de reacciones semicontinuas realizadas como se describió antes usando alimentación de 5-AMF (según la invención)*

Ejemplo	Conc. de Co (ppm)	Conc. Mn (ppm)	Conc. Br (ppm)	Temp. (°C)	rend. de FDCA (%)	rend. de FFCA (%)	Composición sólidos		
							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 = 910 kPa [9.1 bar (150 psig)]

Tabla 3. Resultados de reacciones semicontinuas realizadas como se describió antes usando alimentación de EMF (según la invención)*

Ejemplo	Conc. Co (ppm)	Conc. Mn (ppm)	Conc. Br (ppm)	Temp. (°C)	rend. FDCA (%)	rend. FFCA (%)	rend. EFCA (%)	Composición sólidos			
								FDCA	FFCA	EFCA	b*
3a	2500	116.8	2500	130	89.0	0.02	0.23	99.04	0.02	0.02	3.97
3b	2500	116.8	2500	130	87.4	0.42	1.31	98.08	0.42	0.04	2.74
3c	2000	93.5	3000	130	88.0	0.09	0.43	99.20	0.09	0.05	5.845
3d	2000	93.5	3000	105	86.0	2.92	1.40	96.22	2.90	0.15	0.98

*P = 910 kPa [9.1 bar (150 psig)]

Conjunto de ejemplos 2 (comparativo)

- 5 Se realizó la oxidación al aire de 5-HMF usando un sistema catalítico de cobalto, manganeso y 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 luego dos veces con agua desionizada. El FDCA bruto lavado se secó en una estufa a 110 °C al vacío durante la noche. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases usando el método de derivatización BSTFA. b* del sólido se midió usando un instrumento Hunter Ultrascan XE.
- 10 Como se muestra en la Tabla 4, se han encontrado condiciones que generan rendimientos de FDCA de hasta el 89.4 %, b* < 6 y baja combustión de carbono (<0.0006 mol/min de CO+CO₂).

Tabla 4 Resultados de reacciones semicontinuas *

Ejemplo	Fuente de bromo	Co. conc. (ppm)	Mn. conc. (ppm)	Dr. conc. (ppm)	rendimiento de FDCA (%)	rendimiento de FFCA (%)	CO moles totales	CO ₂ (moles totales)	CO _x (mol/min)	pH antes de la reacción	color (sl)
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	826	0.87	0.013	0.092	0.000675	-0.12	14.14
4c	HBr acuoso	2000	93.3	3000	89.4	0.98	0.008	0.061	0.000533	-1.03	5.845
4d	HBr acuoso	2000	93.3	3000	906	0.8	0.0037	0.061	0.000529	-1.03	6.175

* P= 910 kPa [9.1 bar (130 psig)], CO_x (mol/min) = CO (mol/min) + CO₂ (mol/min).

Conjunto de ejemplos 3 (comparativo)

- En los Ejemplos 5a-5h, el ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en la Tabla-5 se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. El cobalto, el manganeso y el bromo iónico se proporcionaron como acetato tetrahidratado de cobalto (II), acetato de manganeso(II) y bromuro de sodio y/o ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con alrededor de 350 kPa [3.5 bar (50 psig)] de nitrógeno y luego la mezcla homogénea se calentó hasta 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 solución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Se alimentó a la mezcla una solución de 5-HMF en ácido acético a una tasa 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 de 5-HMF, se introdujo 1.0 g de ácido peracético en 5.0 ml de ácido acético usando una caja de soplado 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 completado el tiempo de reacción, se detuvo el flujo de aire y se enfrió el autoclave 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 luego dos veces con 100 ml de agua desionizada. El FDCA bruto lavado se secó en una estufa a 110 °C al vacío durante la noche y luego se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases usando el método de derivatización BSTFA.
- La descarga gaseosa se analizó en busca de CO y CO₂ por ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ mediante un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, modelo 1440).

Analítica

- Método cromatográfico de gases. Las muestras del proceso se analizaron usando un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector dividido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0.32 mm de diámetro interior) recubierta con (6 % de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano con un espesor de película de 1.0 µm (tal como DB-1301 o equivalente). Se usó helio como gas portador con una presión inicial en la cabeza de la columna de 207 kPa [2.07 bar (29.5 psi)] y un flujo de columna inicial de 3.93 ml/min mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/s 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 fijó en 80 °C y se mantuvo durante 6 minutos, se aumentó la temperatura del horno hasta 150 °C a 4 °C/min y se mantuvo a 150 °C durante 0 minutos, se aumentó la temperatura del horno hasta 240 °C a 10 °C/min y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, luego se aumentó la temperatura del horno hasta 290 °C a 10 °C/min 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 solución de muestra preparada con una relación de división de 40:1. Se usó el *software* del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite para la adquisición y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se hizo pesando 0.1 g (con una precisión de 0.1 mg) de muestra en un vial de GC y añadiendo 200.0 µl de solución ISTD (1 % en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con TMSCI (trimetilclorosilano) al 1 % 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 solución de muestra preparada para el análisis por GC.
- Medición del pH. El electrodo para determinar el pH no acuoso y los milivoltios fue un electrodo de la serie Schott N6480-eth. La solución de llenado de LiCl/EtOH se reemplazó con (Et)₄N⁺ Br/etilenglicol. La respuesta del electrodo se siguió mediante el *software* Multi-T 2.2 a través de una caja de interfaz Sensolab serie cdv-70 de Jensen Systems. Los tampones (pH 4 y 7) se adquirieron de VWR y la solución de relleno de (Et)₄N⁺ Br/etilenglicol era de Metrohm.
- Para realizar las mediciones de pH, se calibró inicialmente un electrodo no acuoso usando tampones acuosos de 4 y 7, permitiendo que el electrodo se equilibrara con cada uno durante dos o tres minutos antes de calibrarlo al nivel respectivo. Una vez que el electrodo se calibró dentro del 97.5 % de la pendiente de 59.2 milivoltios, las muestras se dividieron (~15 ml) en viales más pequeños con minibarras agitadoras de teflón. Luego se colocaron las muestras en una placa de agitación y se introdujo el electrodo en la muestra. La profundidad del electrodo se ajustó a donde la muestra cubría aproximadamente la mitad del portaobjetos de unión. Una vez que la muestra y el electrodo estuvieron listos, se midió el pH no acuoso de la muestra 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 grado Millipore y se limpió con un Kimwipe. Los resultados se registraron en unidades de pH no acuosas. También se registraron los resultados en milivoltios.
- Medición de color. 1) Ensamble el troquel Carver Press como se indica en las instrucciones: coloque el troquel en la base y coloque el cilindro inferior de 40 mm con el lado pulido hacia arriba.

2) Coloque una copa de plástico de 40 mm (Chemplex Plasticup, 39.7 mm x 6.4 mm) en el troquel.

3) Llène la copa con la muestra que hay que analizar. La cantidad exacta de muestra añadida no es importante.

4) Coloque el cilindro superior de 40 mm con el lado pulido boca abajo sobre la muestra.

5) Inserte el émbolo en el troquel. No debe mostrarse ninguna «inclinación» en el troquel ensamblado.

6) Coloque el troquel en el Carver Press, asegurándose de que esté cerca del centro de la placa inferior. Cierre la puerta de seguridad.

5 7) Levante el troquel hasta que la placa superior haga contacto con el émbolo. Aplique >9072 kg [20 000 lb] de presión. Luego permita que el troquel permanezca bajo presión durante alrededor de 3 minutos (el tiempo exacto no es crítico).

8) Libere la presión y baje la placa inferior que sostiene el troquel.

10 9) Desmonte el troquel y retire la copa. Coloque la copa en una bolsa de plástico etiquetada (Nasco Whirl-Pak 113 g [4 oz]).

10) Usando un colorímetro HunterLab Colorquest XE, cree el siguiente método (*software* Hunterlab EasyQuest QC, versión 3.6.2 o posterior)

Modo: RSIN-LAV (reflectancia especular incluida área de visión grande)

Mediciones:

15 CIE L* a* b*

CIEXYZ

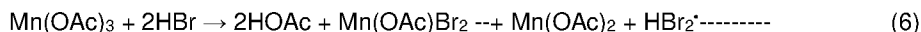
11) Estandarice el instrumento según lo indique el *software* usando el accesorio de trampa de luz y el accesorio de mosaico blanco certificado presionado contra el puerto de reflectancia.

20 12) Ejecute un estándar de mosaico verde usando el mosaico blanco certificado y compare los valores CIE X, Y y Z obtenidos con los valores certificados del mosaico. Los valores obtenidos deberán ser de ±0.15 unidades en cada escala de los valores indicados.

13) Analice la muestra en la bolsa presionándola contra el puerto de reflectancia y obteniendo el espectro y los valores L*, a*, b*. Obtenga lecturas por duplicado y promedie los valores para el informe.

Interpretación de resultados

25 En los ejemplos 5c, 5d, 5e y 5f (Tabla-5) en que se usan sistemas catalíticos que consisten en cobalto, manganeso y ácido bromhídrico acuoso o ácido bromhídrico acuoso y bromuro de sodio como fuente de bromuro produjeron aproximadamente un rendimiento del 90 % de FDCA, impurezas coloreadas mínimas (medidas por b*) y una concentración mínima de CO y CO₂ (CO_x, mol/min) en la descarga gaseosa. Una de las razones de las diferencias en la actividad entre el bromhidrato y el bromuro de sodio, en una reacción de un solo lote, se debe a una oxidación más rápida del HBr por el Mn(III), ecuación 6, que el bromuro de sodio (es aproximadamente 22 veces más rápida: 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 ácido trifílico, HCl, etc.).



35 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 proceso de oxidación para lograr un alto rendimiento de FDCA.

Es muy importante señalar que en un proceso continuo en las mismas condiciones que se describen en el informe de esta invención (realizado como un proceso por lotes) rendimiento superior al 90 % de FDCA esperado debido al suministro eficiente de oxígeno y la mezcla.

40

Tabla 5. Resultados de reacciones semicontinuas realizadas como se describió anteriormente.*

Ejemplo	Fuente de bromo	Con. de Co (ppm)	Con. de Mu (ppm)	Con. De B (ppm)	rendimiento de FFCA (%)	rendimiento de FFCA (%)	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	COx (molécula)	pH, antes de la reacción	color (u ^o)
5a	solid NaBr	2000	93.3	3000	81.3	0.81	0.013	0.078	0.030758	-0.12	13.91
5b	solid NaBr	2000	93.3	3000	826	0.87	0.013	0.092	0.030875	-0.12	14.14
5c	HBr acuoso	2000	93.3	3000	69.4	0.50	0.003	0.061	0.030533	-1.03	5.045
5d	HBr acuoso	2000	93.3	3000	88.3	0.3	0.0037	0.061	0.030539	-1.03	6.175
5e	HBr acuoso + NaBr solido	2000	93.3	3000	91.7	0.96	0.008	0.07	0.030650	-0.63	6.185
5f	HBr acuoso + NaBr solido	2000	93.3	3000	90.2	0.87	0.008	0.072	0.030657	-0.63	7.95
5g	HBr acuoso	2000	2003	3000	79.1	1.08	0.009	0.072	0.030675	-0.84	8.21
5h	HBr acuoso	2000	2003	3000	80.3	1.22	0.009	0.071	0.030637	-0.84	8.31

* T = 132 °C, P = 910 kPa [9.1 bar (130 psig)], CO_x (mol/min) = CO (mol/min) + CO₂ (mol/min). FFCA = ácido 5-formilfurar-2-carboxílico.

Conjunto de ejemplo 4 (comparativo)

En los Ejemplos 1-34, 72, 73, 85, 86, 91, 92 y 93, se transfirieron ácido acético glacial y los componentes del catalizador en concentraciones descritas en las Tablas 6 y 7 a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. El cobalto, el manganeso y el bromo iónico se proporcionaron como acetato tetrahidratado de cobalto (II), acetato de manganeso(II) y bromuro de sodio / ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con alrededor de 350 kPa [3.5 bar (50 psig)] de nitrógeno y luego la mezcla homogénea se calentó hasta 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 solución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Se alimentó a la mezcla una solución de 5-HMF en ácido acético 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 de 5-HMF, se introdujo 1.0 g de ácido peracético en 5.0 ml de ácido acético usando una caja de soplado 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 completado el tiempo de reacción, se detuvo el flujo de aire y se enfrió el autoclave 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 luego dos veces con 100 ml de agua desionizada. El FDCA bruto lavado se secó en un horno a 110 °C al vacío durante la noche y luego se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases usando el método de derivatización BSTFA. En la figura 2 se muestra un cromatograma de GC típico para una muestra bruta aislada de FDCA. La pureza de este sólido se confirmó por espectroscopia de RMN, Figuras 3 y 4.

La descarga gaseosa se analizó en busca de CO y CO₂ por ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ mediante un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, modelo 1440).

Analítica

Método cromatográfico de gases. La muestra del proceso se analizó usando un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector dividido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0.32 mm de diámetro interior) recubierta con (6 % de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano con un espesor de película de 1.0 µm (tal como DB-1301 o equivalente). Se usó helio como gas portador con una presión inicial en la cabeza de la columna de 207 kPa [2.07 bar (29.5 psi)] y un flujo de columna inicial de 3.93 ml/min mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/s 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 fijó en 80 °C y se mantuvo durante 6 minutos, se aumentó la temperatura del horno hasta 150 °C a 4 °C/min y se mantuvo a 150 °C durante 0 minutos, se aumentó la temperatura del horno hasta 240 °C a 10 °C/min y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, luego se aumentó la temperatura del horno hasta 290 °C a 10 °C/min 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 solución de muestra preparada con una relación de división de 40:1. Se usó el *software* del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite para la adquisición y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se hizo pesando 0.1 g (con una precisión de 0.1 mg) de muestra en un vial de GC y añadiendo 200.0 µl de solución ISTD (1 % en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N, O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con TMSCI (trimetilclorosilano) al 1 % 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 solución de muestra preparada para el análisis por GC.

Interpretación de resultados

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

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

Los datos presentados en la Tabla 6 se usó para desarrollar un modelo polinómico teórico para predecir el rendimiento de FDCA en diferentes condiciones, ecuación 7. En la Tabla 7 se proporcionan ejemplos de los rendimientos de FDCA usando este modelo. Los experimentos n.º 72, 73, 85 y 86, Tabla 7, se realizaron en las condiciones previstas. Como puede verse en los resultados, concuerdan bien con los valores predichos dentro del error experimental.

$$\begin{aligned} \% \text{ rend. de FDCA} = & -91.469 + 2.83 \cdot T - 0.01 \cdot P - 0.02 \cdot [\text{Co}] + 0.003 \cdot [\text{Br}] - 0.01 \cdot T^2 \\ & + 3.9 \cdot 10^{-6} \cdot [\text{Co}]^2 \end{aligned} \quad (7)$$

Los ejemplos 91-93, Tabla 8, se realizaron con las condiciones de las Solicitudes de Patente de EE. UU.

(US2003/0055271 A1) usando nuestra configuración. Como se puede ver a partir de las Tablas 6, 7 y 8, las condiciones de la Solicitud de Patente dieron un rendimiento de FDCA muy inferior al de la invención actual.

Tabla 6. Resultados de reacciones semicontinuas realizadas como se describió antes.*

*Relación en peso de cobalto a manganeso = 21 para todos los experimentos (1 psi = 0.07 bar [7 kPa])

Ejecución	A: Temp. ratura deg. C	B: Presión psi	C: conc. Co	D: conc. Br	% conversión	% rend. de FDCA	% rend. de FFCA	CO ₂ (total mol)	CO ₂ (total mol)	CO ₂ (mol/mol)
1	130	200	4000	1500	98.26	75.7	1.1	0.011	0.068	0.00263
2	155	450	3000	2250	99.1	87.3	0.08	0.032	0.163	0.00163
3	180	200	4000	3000	100	88.7	0.037	0.049	0.161	0.00175
4	180	700	2000	3000	98.57	57.3	0.0046	0.044	0.17	0.00178
5	180	200	3000	1500	94.47	48.3	0.96	0.044	0.125	0.00141
6	155	450	3000	2250	99.07	57.2	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	0.00289
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	0.166	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	76	0.02	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	98.57	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	0.58	0.02	0.13	0.00125
19	180	200	2000	3000	99.5	58.4	0.464	0.056	0.093	0.00064
20	180	700	2000	1500	100	54.3	0.55	0.063	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	0.00268
24	200	450	3000	2250	100	23.8	0	0.155	0.286	0.00252
25	155	450	3000	2250	99.69	98.2	0.143	0.028	0.154	0.00152
26	155	50	3000	2250	99.05	78	0.075	0.019	0.109	0.00107
27	155	450	3000	1500	98.14	67.4	0.19	0.032	0.15	0.00152
28	155	950	3000	2250	99.94	82.8	0.118	0.034	0.164	0.00165
29	155	450	3000	2250	99.81	88.9	0.093	0.027	0.152	0.00149
30	155	450	3000	2250	99.12	86.9	3.56	0.013	0.099	0.00093
31	155	450	4000	2250	99.92	86.4	0.06	0.032	0.158	0.00158
32	155	450	3000	3750	100	88.8	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 previstos de FDCA. 72, 73, 74, 85 y 86 son resultados experimentales.*

Número	Temperatura	Presión	Conc. Co	Conc. Br	rendim. de FDCA	rendim. de FFCA
35	139	50	3999	3000	85.1504	0.447749
36	139	50	4000	2981	85.0945	0.442835
37	138	70	4000	3000	85.0502	0.469564
38	138	74	4000	3000	85.0244	0.473723
39	138	83	3988	3000	84.9913	0.463436
40	139	50	3999	2946	84.976	0.435265
41	139	50	4000	2936	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	2598	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	2186	82.2022	0.446345
59	136	50	4000	2152	82.1354	0.433632
60	131	81	2000	3000	81.8774	1.49331
61	131	59	2002	2993	81.8506	1.4836
62	131	58	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	88	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	1.33936
72. Resultado experimental*	132	130	2000	3000	81.5	0.79
73. Resultado experimental*	132	130	2000	3000	81.6	0.81
74. Resultado experimental*	132	130	2000	3000	81.6	0.81
75	132	50	2144	3000	81.1813	1.21129
76	131	50	2146	2993	81.1115	1.22154
77	132	50	2160	3000	81.1035	1.18214
78	132	50	2001	2739	81.0004	1.30911
79	132	50	2000	2681	80.7904	1.28011
80	133	50	2228	2993	80.7581	1.06473
81	133	52	2000	2563	80.3266	1.22742
82	133	50	2000	2484	80.0491	1.2075
83	130	51	3138	3000	79.8341	0.591352
84	133	50	4000	1542	79.8127	0.750216
85	135	50	3068	3000	79.7967	0.503153
85. Resultado experimental*	135	50	3068	3000	85.3	0.86
86. Resultado experimental*	135	50	3068	3000	83.2	0.86
87	134	50	4000	1527	79.7531	0.668935
88	135	206	2262	3000	78.9815	0.792438
89	132	50	2000	2052	78.3528	1.25619
90	137	627	2000	3000	75.8366	0.489432

*Relación en peso de cobalto a manganeso = 21 para todos los experimentos.

Tabla 2. Reacciones realizadas usando las condiciones de la Solicitud de Patente (US2003/0355271A1)^a

Ejecución	A: Temperatura	B: Presión	C: Conc. Co	D: Conc. Br	% de conversión	% de rendimiento de FDCA	% de rendimiento de FFCA	CO (moles totales)	CO ₂ (moles totales)	CO _x (mol/min)
Patente (US2003/0355271A1)	125	950	406	1102	44.7	2.4				
	91 ^b	125	950	406	1102	98.42	40.1	2.3	0.128	0.00132
Patente (US2003/0355271A1)	100	950	406	1102		44.8	3.3			
	92 ^b	100	950	406	1102	60.51	0.5	4.4	0.005	0.00028
	93 ^b	100	950	406	1102	64.33	0.9	2.7	0.005	0.00030

^a Relación Co a Mn = 1. ^b Picos descomponidos en la GC.

Conjunto de ejemplos 5 (según la invención)

En los Ejemplos 9a-11b, el ácido acético glacial y los componentes del catalizador en las concentraciones descritas en las Tablas 9, 10 y 11 se transfirieron a un autoclave de titanio de 300 ml equipado con un condensador de alta presión, un deflector y una bomba Isco. El cobalto, el manganeso y el bromo iónico se proporcionaron como acetato tetrahidratado de cobalto (II), acetato de manganeso(II) y ácido bromhídrico acuoso, respectivamente. El autoclave se presurizó con alrededor de 350 kPa [3.5 bar (50 psig)] de nitrógeno y la mezcla homogénea se calentó hasta 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 solución y la presión de reacción se ajustó a la presión deseada. Se alimentó a la mezcla una solución de 5-MF/5-AMF/5-EMF en ácido acético a una tasa 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 usando una caja de soplado para iniciar la reacción. La alimentación se detuvo después de 1 h y la reacción continuó durante una hora más 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 se enfrió el autoclave 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 luego dos veces con 100 ml de agua desionizada. El FDCA bruto lavado se secó en una estufa a 110 °C al vacío durante la noche y luego se pesó. El sólido y el filtrado se analizaron mediante cromatografía de gases usando el método de derivatización BSTFA.

La descarga gaseosa se analizó en busca de CO y CO₂ por ND-1R (ABB, Advanced Optima) y O₂ mediante un sistema de detección de paramagnetismo (Servomex, modelo 1440).

Analítica

Método cromatográfico de gases. Las muestras del proceso se analizaron usando un cromatógrafo de gases Shimadzu modelo 2010 (o equivalente) equipado con un inyector dividido/calentado (300 °C) y un detector de ionización de llama (300 °C). Se empleó una columna capilar (60 metros x 0.32 mm de diámetro interior) recubierta con (6 % de cianopropilfenil)-metilpolisiloxano con un espesor de película de 1.0 µm (tal como DB-1301 o equivalente). Se usó helio como gas portador con una presión inicial en la cabeza de la columna de 207 kPa [2.07 bar (29.5 psi)] y un flujo de columna inicial de 3.93 ml/min mientras que la velocidad lineal del gas portador de 45 cm/s 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 fijó en 80 °C y se mantuvo durante 6 minutos, se aumentó la temperatura del horno hasta 150 °C a 4 °C/min y se mantuvo a 150 °C durante 0 minutos, se aumentó la temperatura del horno hasta 240 °C a 10 °C/min y se mantuvo a 240 °C durante 5 minutos, luego se aumentó la temperatura del horno hasta 290 °C a 10 °C/min 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 solución de muestra preparada con una relación de división de 40:1. Se usó el *software* del sistema de datos de cromatografía EZ-Chrom Elite para la adquisición y el procesamiento de datos. La preparación de la muestra se hizo pesando 0.1 g (con una precisión de 0.1 mg) de muestra en un vial de GC y añadiendo 200.0 µl de solución ISTD (1 % en volumen de decano en piridina) y 1000 µl de BSTFA (N,O-bis(trimetilsilil)trifluoroacetamida) con TMSCI (trimetilclorosilano) al 1 % 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 solución de muestra preparada para el análisis por GC.

Interpretación de resultados

Estudios de alimentación de 5-AMF

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

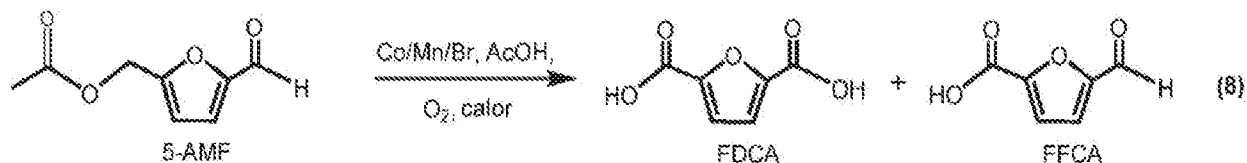


Tabla 9. Resultados de reacciones semicontinuas realizadas como se describió anteriormente usando alimentación de 5-AMF*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2
Funcionamiento	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Conc. de cobalto (ppmp)	Conc. Br (ppmp)	% de 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
9 h	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

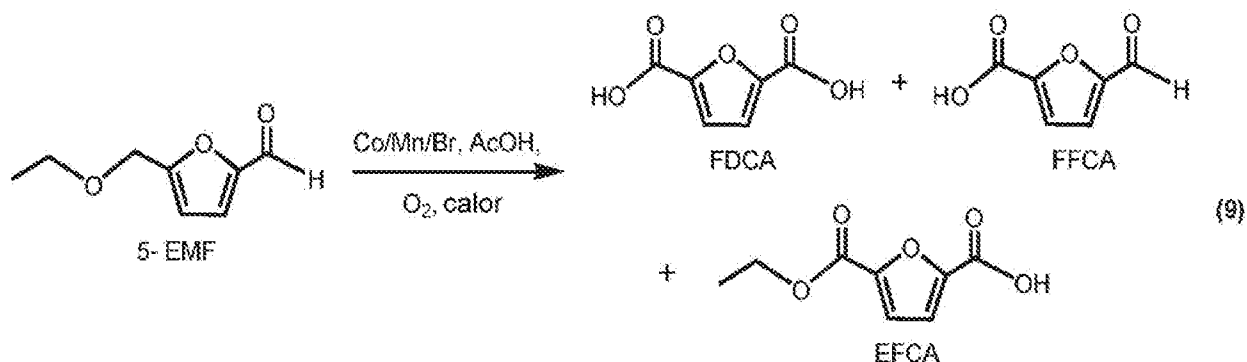
* Relación en peso de cobalto a manganeso = 21 para todos los experimentos; P = 910 kPa [9.1 bares (130 psig)]

- 5 Como se puede ver a partir de la Figura 6, con 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 señalar que el rendimiento puede aumentar al aumentar las concentraciones de cobalto y bromo.

Es importante señalar que se puede obtener el mismo rendimiento y selectividad con materiales de partida mixtos de 5-HMF y 5-AMF con relaciones variables de los dos componentes.

Estudio de alimentación de 5-EMF

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



Se llevaron a cabo los experimentos 10a-10k, Tabla 10, variando la temperatura y las concentraciones de cobalto y

bromo para determinar las condiciones óptimas y las composiciones del catalizador que producen un rendimiento muy alto de FDCA con una cantidad mínima de combustión de carbono. De manera similar a la oxidación de 5-AMF descrita anteriormente, la relación en peso de cobalto a manganeso se mantuvo deliberadamente muy alta (es decir, 21) en todas las reacciones para evitar el efecto inhibitor del exceso de manganeso, especialmente por debajo de 160 °C.

5 Tabla 10. Resultados de reacciones semicontinuas realizadas como se describió anteriormente usando alimentación de 5-EMF.*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3
Ejecución	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Conc. de cobalto (ppmp)	Conc. de Br (ppmp)	% de 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

* Relación en peso de cobalto a manganeso = 21 para todos los experimentos; P = 910 kPa [9.1 bar (130 psig)]

10 Como se puede ver a partir de la Figura 7, con 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 señalar que se puede obtener el mismo rendimiento y selectividad con materiales de partida mixtos de 5-HMF y 5-EMF con diferentes relaciones de los dos componentes.

Estudio de alimentación de 5-MF

15 La oxidación de 5-MF, que contiene restos metilo y aldehído oxidables, produjo FDCA y FFCA eq 10. Los experimentos 11a y 11b, Tabla 11, demuestran que se puede obtener un rendimiento moderado de FDCA con alta pureza usando 5-MF como material de partida.

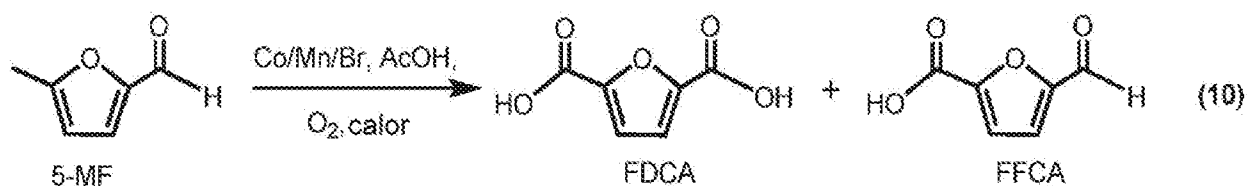


Tabla 11. Resultados de reacciones semicontinuas realizadas como se describió anteriormente usando alimentación de 5-MF.*

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4	Respuesta 1	Respuesta 2	Respuesta 3
Ejecución	Temperatura (°C)	Presión (psig)	Conc. de Co (ppmp)	Br Conc (ppmp)	% de conversión	% de rendimiento de FDCA	% rendimiento de FFCA
		psi	ppm	ppm			
11 a	130	130	2000	3000	100	61.3	0.082
11b	130	400	2500	2500	100	61.8	0.083
*Relación en peso de cobalto a manganeso = 21. [910 kPa (130 psi = 9.1 bar)]; [280 kPa (400 psi = 28 bar)]							

- 5 Es muy importante señalar que en un proceso continuo con las mismas condiciones que se describen en el informe de esta invención (que se realizó como un proceso por lotes) con diferentes materiales de partida se esperan rendimientos aún mayores de FDCA bruto debido a una mezcla eficiente, concentraciones relativamente bajas de compuestos intermedios reactivos y otras razones familiares para los expertos en la técnica.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir ácido furan-2,5-dicarboxílico (FDCA), comprendiendo dicho proceso:

5 oxidar en una zona de oxidación primaria al menos un compuesto oxidable en una corriente de materia prima oxidable en presencia de una corriente de disolvente que comprende ácido acético con o sin presencia de agua y un sistema catalítico que comprende cobalto, manganeso y bromo, a una temperatura de 110 °C a 160 °C para producir dicho FDCA,

en donde la corriente de materia prima oxidable comprende 5-(acetoximetil)furfural (5-AMF), 5-(etoximetil)furfural (5-EMF), 5-metilfurfural (5-MF), 5-AMF y 5-(hidroximetil)furfural (5-HMF), 5-EMF y 5-HMF, 5-MF y 5-HMF, o 5-AMF, 5-EMF y 5-HMF,

10 en donde la relación en peso de cobalto a manganeso en la mezcla de reacción es de 10 a 400 y la relación en peso de cobalto a bromo es de 0.7 a 3.5,

en donde dicho sistema catalítico comprende cobalto en una cantidad entre 500 ppm y 6000 ppm, manganeso en una cantidad de 2 ppm a 600 ppm y bromo en una cantidad de 300 ppm a 4500 ppm con respecto al peso total del líquido en el medio de reacción.

15 2. El proceso según la reivindicación 1, en donde el FDCA se obtiene mediante oxidación en fase líquida de 5-HMF, 5-AMF y 5-EMF con oxígeno molecular en un disolvente de ácido acético.

3. El proceso según la reivindicación 2, en donde después de la oxidación del 5-HMF/5-AMF/5-EMF en presencia de ácido acético, el FDCA precipita de la solución.

20 4. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; los sólidos se obtienen con un mínimo del 90 % de contenido en peso de FDCA.

5. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; los sólidos se obtienen con un mínimo del 92 % de contenido en peso de FDCA.

6. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; los sólidos se obtienen con un mínimo del 94 % de contenido en peso de FDCA.

25 7. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; los sólidos se obtienen con un mínimo del 96 % de contenido en peso de FDCA.

8. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; se obtuvieron sólidos con un mínimo del 96 % de contenido de FDCA y un b* máximo de 20.

30 9. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; se obtuvieron sólidos con un mínimo del 96 % de contenido de FDCA y un b* máximo de 19.

10. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; se obtuvieron sólidos con un mínimo del 96 % de contenido de FDCA y un b* máximo de 18.

11. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; se obtuvieron sólidos con un mínimo del 96 % de contenido de FDCA y un b* máximo de 17.

35 12. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; se obtuvieron sólidos con un mínimo del 96 % de contenido de FDCA y un b* máximo de 16.

13. El proceso según la reivindicación 3, en donde después de la filtración, se lava con ácido acético y luego con agua, y se seca; se obtuvieron sólidos con un mínimo del 96 % de contenido de FDCA y un b* máximo de 15.

14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la fuente de bromo es ácido bromhídrico.

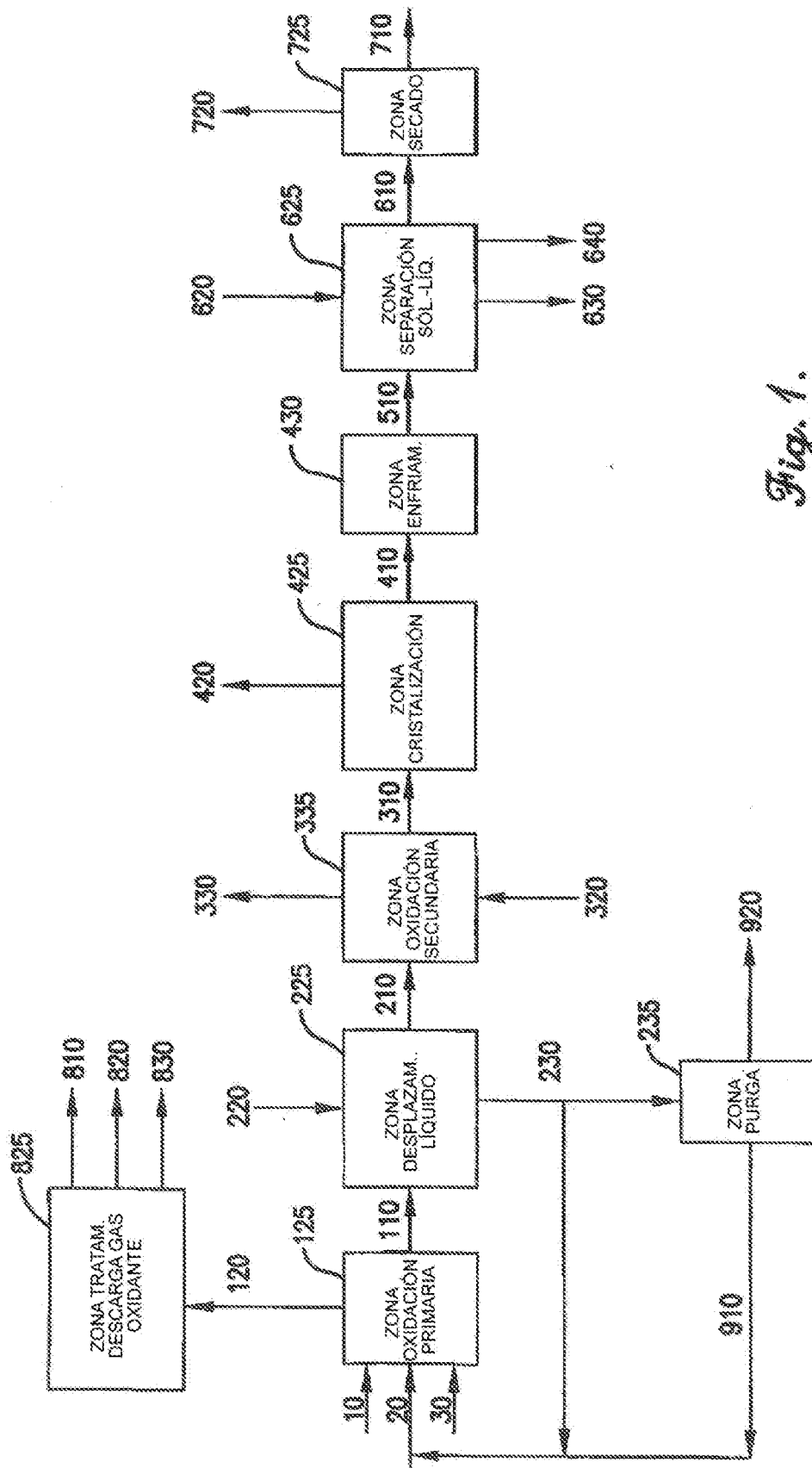


Fig. 1.

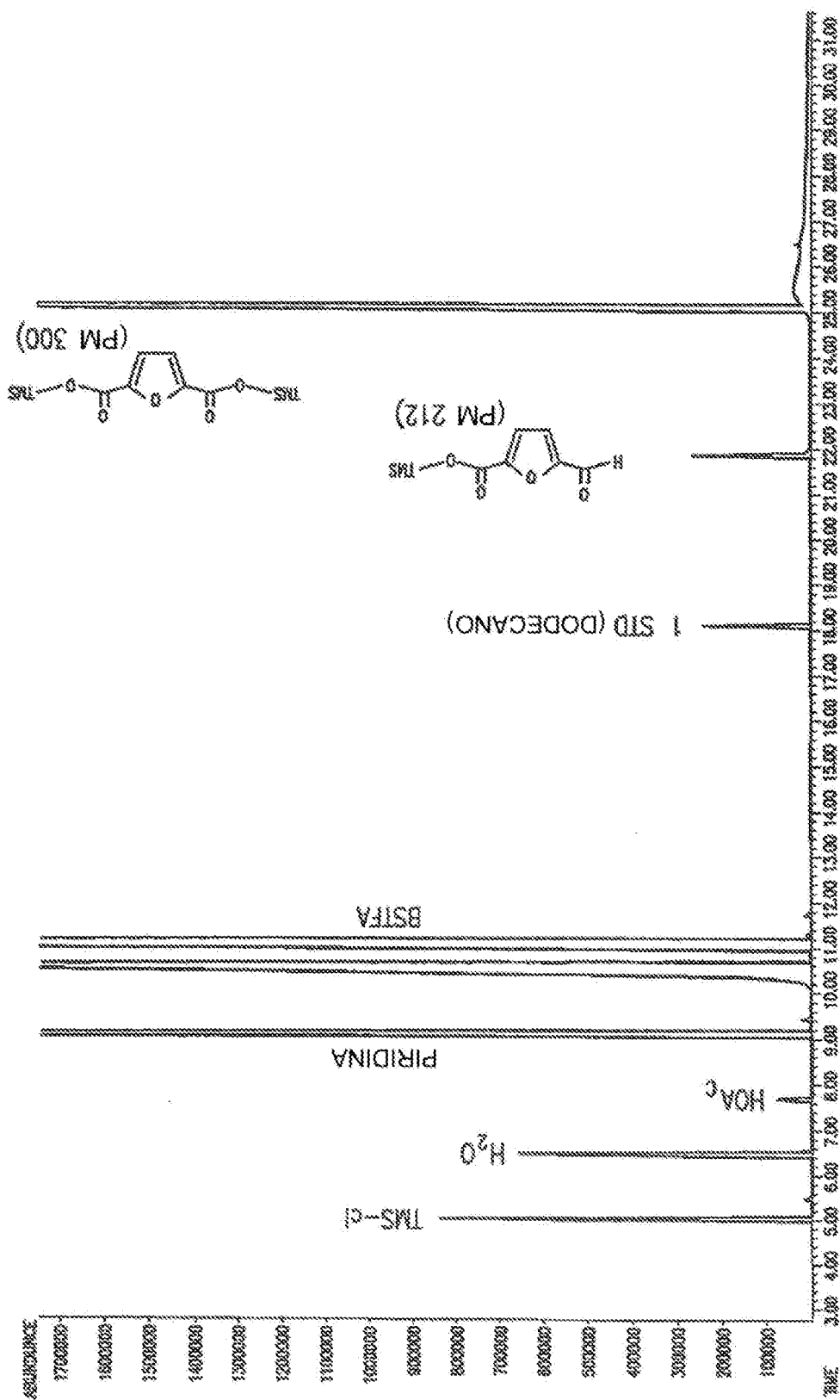


Fig. 2.

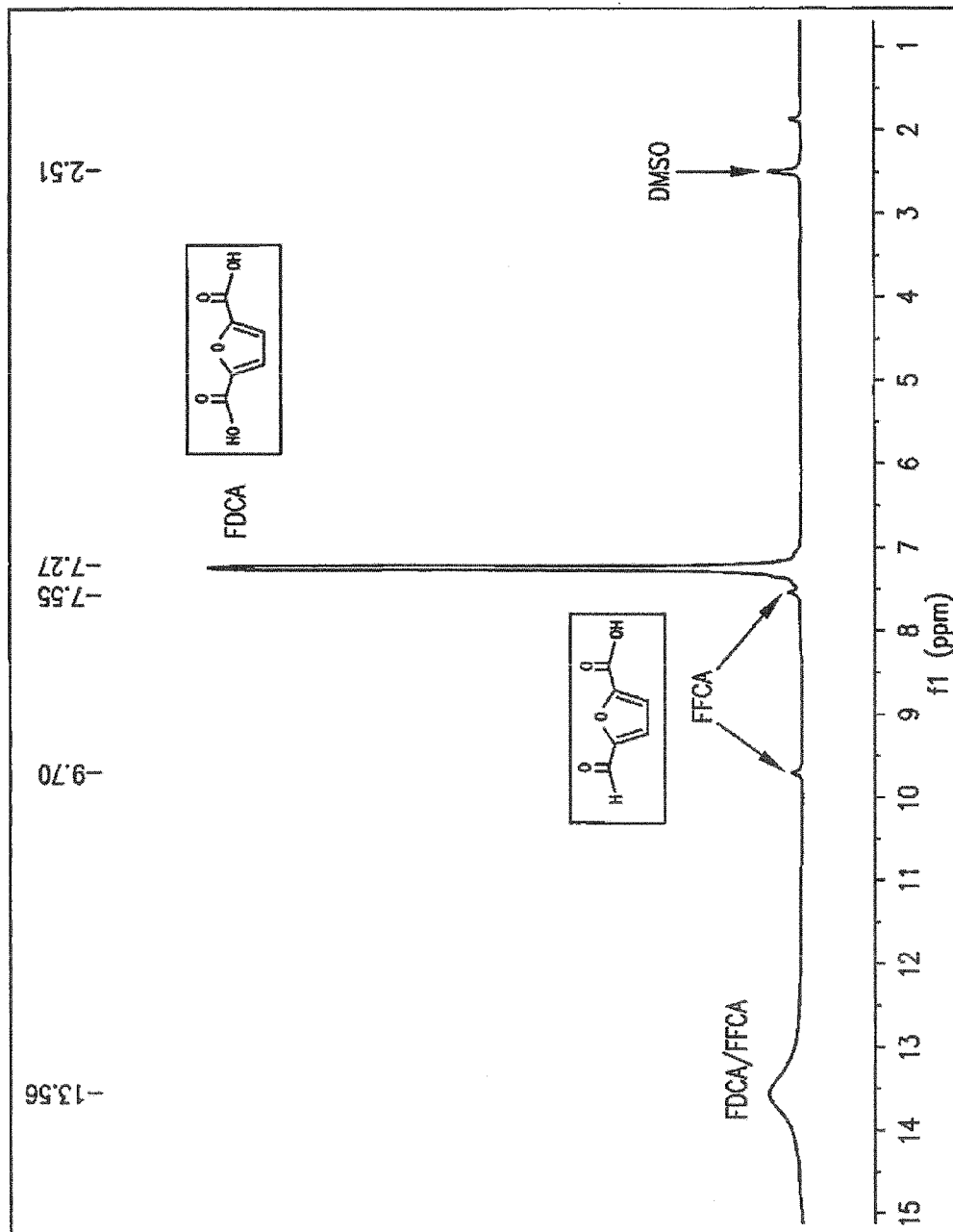


Fig. 3.

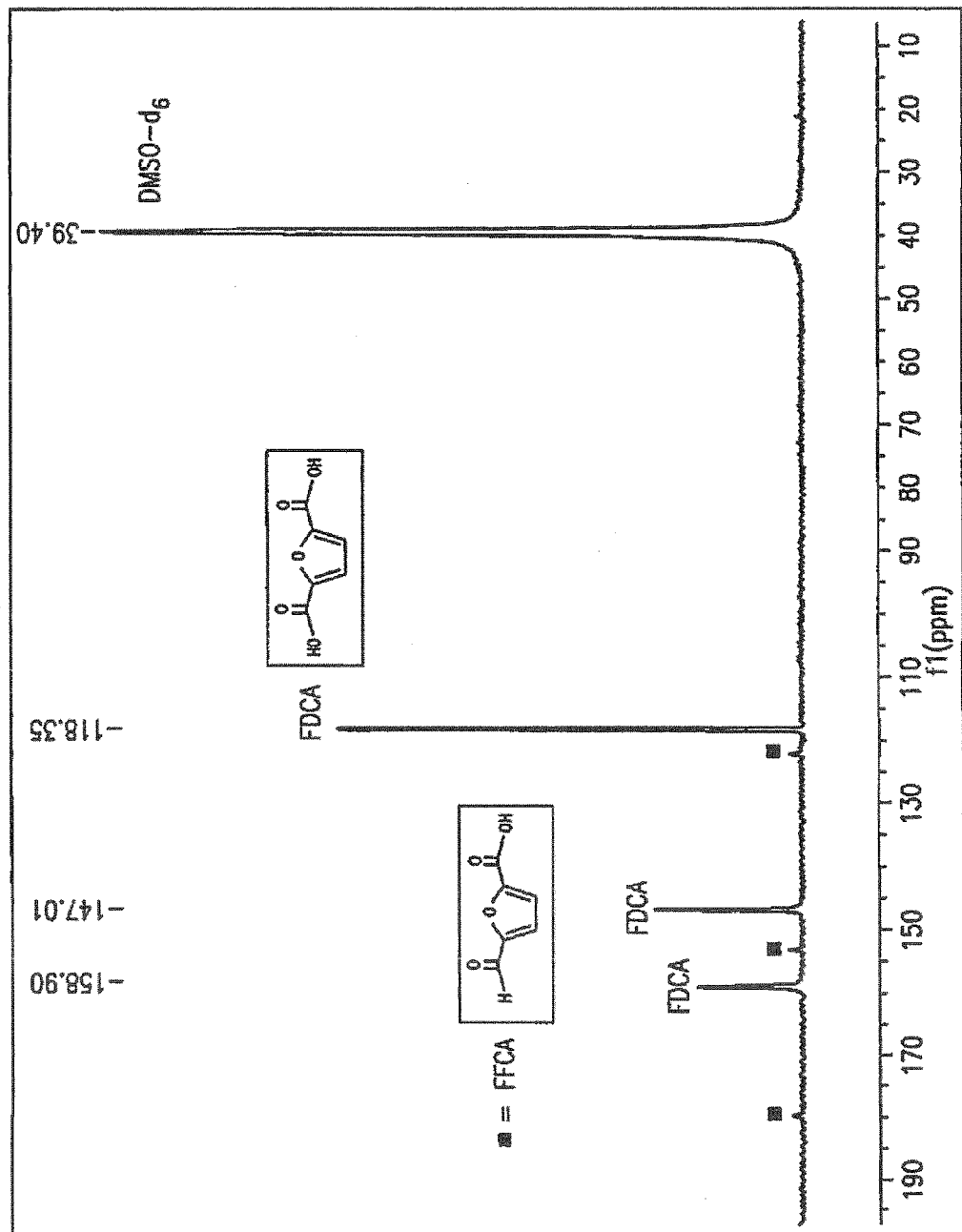


Fig. 4.

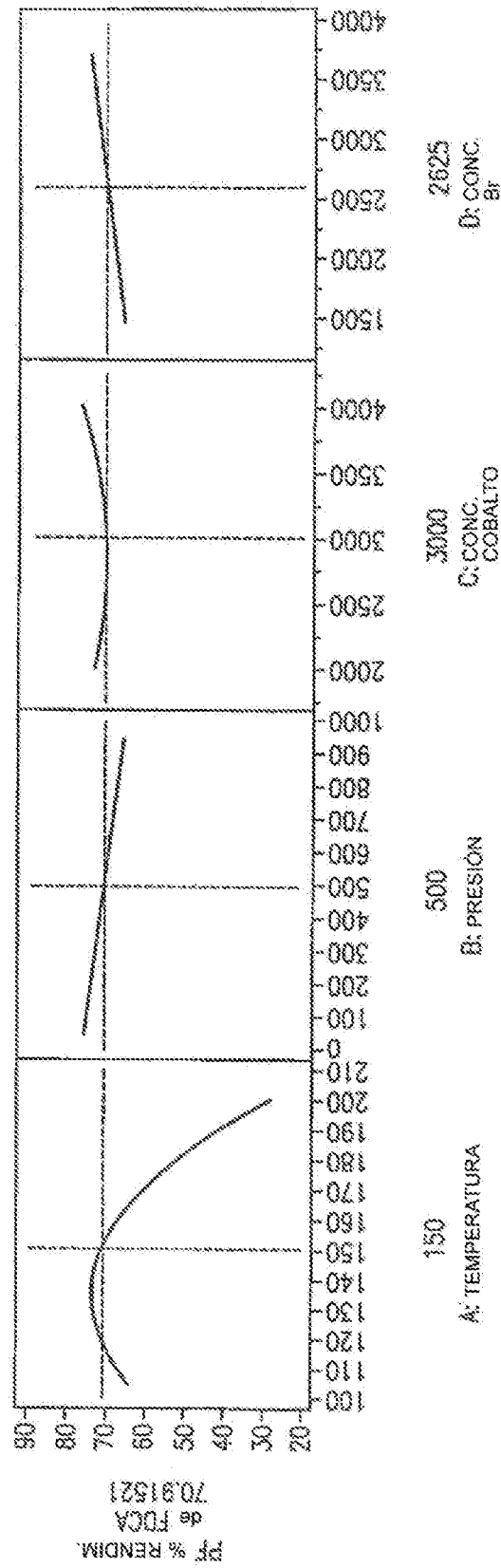


Fig. 5.

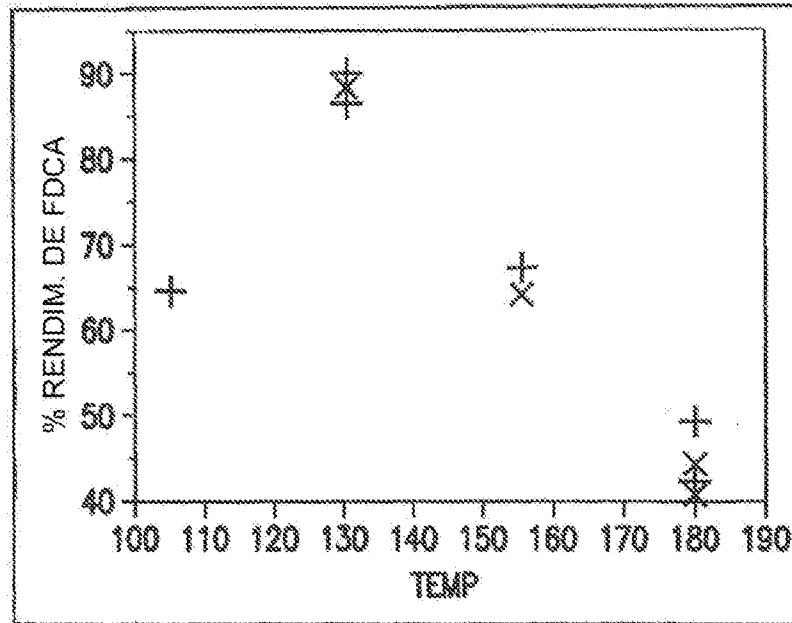


Fig. 6.

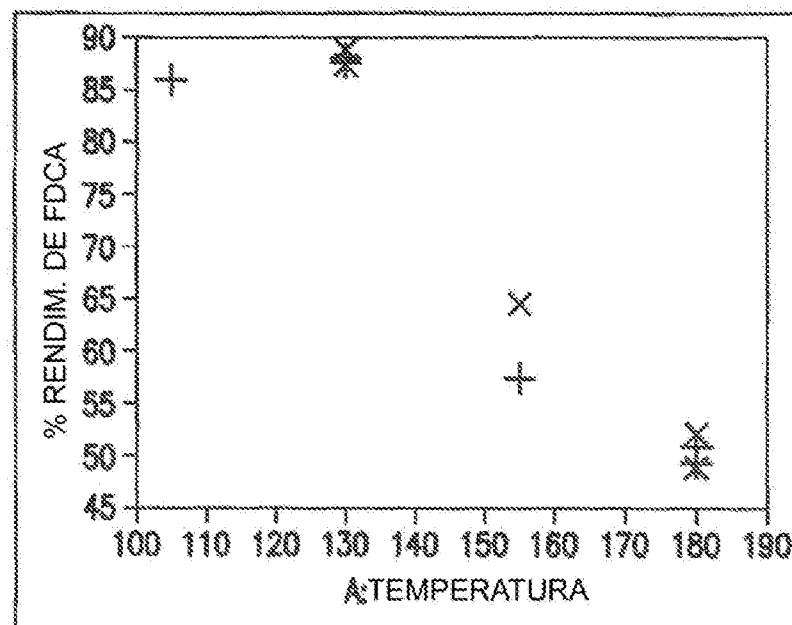


Fig. 7.