



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0820238-9 B1

(22) Data do Depósito: 15/05/2008

(45) Data de Concessão: 08/08/2017



(54) Título: PROCESSO DE PRODUÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO E RESPECTIVAS
COMPOSIÇÕES

(51) Int.Cl.: C07C 51/377; C07C 63/26; C07D 307/68

(30) Prioridade Unionista: 14/11/2007 US 11/940,097

(73) Titular(es): BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.

(72) Inventor(es): WILLIAM H. GONG

**“Processo de Produção de Ácido Tereftálico
e Respectivas Composições”**

Relatório Descritivo

Campo da Invenção

5 Esta invenção relaciona-se em geral com o ácido tereftálico e, mais particularmente, com uma nova composição de ácido tereftálico e um processo de produção de ácido tereftálico a partir de um de 2,5 furandicarboxilato.

Antecedentes da Invenção

10 O ácido tereftálico e outros ácidos carboxílicos aromáticos são extensamente usados no fabrico de poliésteres, comumente por reação com etilenoglicol, glicóis de alquilenos mais elevados ou combinações dos mesmos, para conversão para fibra, filme, recipientes, garrafas e outros materiais de embalagem e artigos moldados.

15 Na prática comercial, os ácidos carboxílicos aromáticos são comumente feitos por oxidação em fase líquida num solvente de ácido acético aquoso de benzeno substituído por metil e cargas de naftaleno, em que as posições dos substituintes de metila correspondem às posições de grupos carboxil no produto de ácido carboxílico
20 aromático desejado, com ar ou outra fonte de oxigênio, que é normalmente gasoso, na presença de um catalisador promovido por bromo compreendendo íons de cobalto e manganês. A oxidação é exotérmica e produz ácido carboxílico aromático e, em conjunto com subprodutos de alto e baixo peso molecular, incluindo produtos de oxidação parcial ou
25 intermediária da carga aromática, e produtos de reação da decomposição do ácido acético, tais como metanol, acetato de metila e brometo de metila. A água também é gerada como subproduto. Ácidos carboxílicos

aromáticos, tipicamente acompanhados por subprodutos de oxidação da carga, são comumente formados dissolvidos ou como sólidos suspensos na mistura de reação em fase líquida e comumente são recuperados por cristalização e técnicas de separação de sólidos e líquidos.

A reação de oxidação exotérmica é comumente conduzida num vaso de reação apropriado a temperatura e pressão elevadas. Uma mistura de reação em fase líquida é mantida no vaso e uma fase de vapor formada como resultado da oxidação exotérmica é evaporada a partir da fase líquida e removida a partir do reator para controlar a temperatura de reação. A fase de vapor compreende vapor da água, solvente vaporizado da reação do ácido acético e pequenas quantidades de subprodutos da oxidação, incluindo tanto o solvente como os subprodutos da carga. Normalmente também contém gás de oxigênio não consumido na oxidação, quantidades secundárias de carga não reagida, óxidos de carbono e, quando a fonte de oxigênio para o processo é ar ou outra mistura gasosa contendo oxigênio, nitrogênio e outros componentes gasosos inertes do gás de fonte.

A fase de vapor de temperatura e pressão elevadas gerada pela oxidação em fase líquida é uma fonte potencialmente valiosa de solvente recuperável da reação do ácido acético, material de alimentação de não reagido e subprodutos de reação, assim como também energia. Todavia, o seu conteúdo substancial de água, temperatura e pressão altas e natureza corrosiva devido a componentes tais como o brometo de metila gasoso, solvente do ácido acético e água levantam desafios técnicos e econômicos para separar ou recuperar componentes para reciclar e recuperar o seu conteúdo de energia. Além disso, impurezas que permanecem não separadas em fluxos do processo recuperados podem impedir a reutilização de fluxos, se as impurezas afetarem adversamente outros aspectos do processo ou a qualidade do

produto.

As formas purificadas de ácidos carboxílicos aromáticos são normalmente favorecidas para o fabrico de poliésteres para aplicações importantes, tais como fibras e garrafas, porque as impurezas, tais como os subprodutos gerados a partir das cargas aromáticas durante a oxidação e, mais geralmente, várias espécies aromáticas de carbonil substituído, são conhecidas ocasionarem ou correlacionar-se com a formação de cor em poliésteres feitos a partir dos ácidos e, por sua vez, sem cor em produtos convertidos de poliéster.

Formas purificadas preferidas de ácido tereftálico e outros ácidos carboxílicos aromáticos com conteúdo mais baixo de impurezas, tais como o ácido tereftálico purificado ou "PTA", são feitos hidrogenando cataliticamente formas menos puras dos ácidos, tais como produto bruto compreendendo ácido carboxílico aromático e subprodutos gerados pela oxidação em fase líquida da carga aromática ou os produtos assim chamados de pureza mediana, em solução a temperatura e pressão elevadas usando um catalisador de metal nobre. A purificação não só remove impurezas a partir dos produtos crus e de pureza mediana, particularmente a impureza mais importante, 4-carboxibenzaldeído, mas também reduz o nível de corpos de cor e a quantidade de metais, ácido acético e compostos de bromo. Na prática comercial, a oxidação em fase líquida de materiais de alimentação de alquil aromáticos em ácido carboxílico aromático bruto e a purificação do produto bruto são freqüentemente conduzidas em processos integrados contínuos em que produto bruto a partir da oxidação em fase líquida é usado como o material de partida para a purificação.

A redução ou eliminação da produção de impurezas, corpos de cor e óxidos de carbono a partir desses processos comerciais continua a ser um desafio contínuo. Uma solução pode ser encontrada num processo alternativo para o fabrico de ácidos carboxílicos aromáti-

co a partir de cargas diferentes de benzeno substituído por metil e materiais de carga de naftalenos.

O Departamento de Energia dos Estados Unidos (“DOE”) identificou recentemente 12 blocos de construção de ligantes químicos superiores a partir do processamento da biomassa, como reportado no Biomass Report para o Escritório DOE de Eficiência Energética e Energia Renovável intitulado *Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume 1 - Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas*, agosto de 2004. Entre os doze blocos de construção identificados pelo DOE está o ácido 2,5-furandicarboxílico. DOE solicitou propostas para o uso de ácido 2,5-furandicarboxílico na produção de substâncias químicas de *commodities*, tais como poliésteres.

É geralmente conhecido que os carboidratos de biomassa podem ser convertidos enzimaticamente em frutose e outros açúcares. Sob condições de desidratação flexíveis, estes açúcares são, então, convertidos em 5-hidroximetilfurfural, que é prontamente oxidado a ácido 2,5-furandicarboxílico. Foi reportado que das aproximadamente 200 bilhões toneladas de biomassa produzidas por ano, 95% dela são na forma de carboidratos e apenas de 3 a 4% dos carboidratos totais estão sendo atualmente usados para alimentação e outros propósitos. Deste modo, existe um suprimento abundante não afunilado de carboidratos de biomassa, que pode ser potencialmente usado para a produção de produtos químicos de *commodities* não com base no petróleo que são completamente renováveis. Conseqüentemente, seria desejável proporcionar um processo para a produção de ácido tereftálico a partir de uma carga diferente de um material de carga alquil aromática convencional, tal como para-xileno, o que não só reduz ou elimina a produção de impurezas, corpos de cor e óxidos de carbono, mas também elimina a necessidade da etapa de purificação nos processos

comerciais correntes. Também seria desejável se a carga alternativa utilizada no processo fosse derivada a partir da biomassa.

Sumário da Invenção

5 O processo da invenção, em suas modalidades e características, requer a reação de 2,5-furandicarboxilato com etileno na presença de um solvente para produzir um éter bicíclico; e, então, desidratar o éter bicíclico.

10 Numa modalidade da invenção, o 2,5-furandicarboxilato é derivado a partir de biomassa por meio da qual ocorre a degradação enzimática ou microbiana a partir de carboidratos de biomassa para produzir frutose, sacarose e misturas das mesmas, os açúcares são, então, convertidos em 5-hidroximetilfurfural e o 5-hidroximetilfurfural é prontamente oxidado a 2,5-furandicarboxilato.

15 O processo inventivo produz eficiente e efetivamente ácido tereftálico com pureza comparável ao PTA convencional purificado por hidrogenação de produto bruto a partir da oxidação do para-xileno, ao mesmo tempo em que reduz ou elimina as impurezas resultantes, corpos de cor e óxidos de carbono produzidos na prática comercial pela oxidação em fase líquida de cargas de benzeno substituídas por metil.

20 Em outro aspecto, a invenção proporciona uma composição de ácido tereftálico compreendendo uma quantidade secundária de ácido 2,5-furandicarboxílico como impureza em que o ácido tereftálico tem uma relação de isótopo de carbono-14 para isótopo de carbono-12 de cerca de $1,5 \times 10^{-12}$ para 1.

25 A invenção também proporciona uma composição de ácido tereftálico tendo uma pureza suficiente para conversão direta por reação com pelo menos um glicol para poliéster apropriado para o fabrico de fibra e filme sem purificação adicional compreendendo menos

do que mais ou menos 25 ppm de ácido 2,5-furandicarboxílico como impureza.

Descrição Detalhada da Invenção

A presente invenção é direcionada para um processo de
5 produção de ácido tereftálico (TA) e para uma nova composição de TA.
De acordo com esta invenção, um 2,5-furandicarboxilato é feito reagir
com etileno na presença de um solvente para produzir um éter bicíclico
e, então, o éter bicíclico é desidratado. O TA resultante tem uma pureza
comparável ao PTA convencional purificado por hidrogenação de
10 produto bruto a partir da oxidação de para-xileno e suficiente para a
conversão direta para fibra e filme.

De acordo com uma modalidade, o 2,5-furandicarboxilato
é derivado a partir de biomassa. “Biomassa” é geralmente definido
como material de planta, vegetação ou desperdícios agrícolas usados
15 como combustível ou fonte de energia. A relação de isótopo de carbono-
14 para isótopo de carbono-12 para o carbono da biomassa é geralmen-
te conhecida daquelas pessoas qualificadas na técnica como sendo de
mais ou menos 2×10^{-12} a 1 com base na abundância natural corrente de
carbono-14 para carbono-12 conforme retirado de amostras de ar.

20 Quando o 2,5-furandicarboxilato derivado a partir de
biomassa é utilizado na prática da invenção, o TA resultante terá uma
relação de isótopo de carbono-14 para isótopo de carbono-12 de cerca
de 1.5×10^{-12} a 1 ou 12 desintegrações por minuto por grama de carbo-
no, conforme medido num contador Geiger.

25 Além disso, diferentemente do PTA convencional produzi-
do a partir de uma carga alquil aromática derivada a partir do refino do
petróleo, a composição de TA derivado a partir da biomassa de acordo
com a presente invenção, contém uma quantidade secundária de ácido

2,5-furandicarboxílico (FDCA) como impureza e é livre de contaminantes, tais como 4-carboxibenzaldeído, e corpos de cor. A quantidade de FDCA presentena composição de TA derivado a partir de biomassa é tipicamente pelo menos cerca de 10 ppm, conforme determinado por cromatografia líquida de alta pressão. A quantidade máxima de FDCA na composição de TA é de preferência menos do que aproximadamente 25 ppm. É desejável limitar impurezas em composições de TA que devam ser usadas no fabrico de poliéster para evitar alterar as propriedades físicas ou mecânicas. Deste modo, se desejado, o nível de impureza de FDCA pode ser reduzido por cristalização com um solvente tal como água. A composição inventiva de TA, porém, tem uma pureza suficiente para conversão direta por reação com pelo menos um glicol para poliéster apropriado para o fabrico de fibra e filme sem a necessidade de qualquer purificação adicional.

Num aspecto da invenção corrente, o 2,5-furandicarboxilato que pode ser usado é FDCA. É geralmente conhecido daquelas pessoas qualificadas na técnica que a degradação enzimática ou microbiana ocorre a partir da biomassa para produzir uma mistura de frutose e sacarose. A biomassa pode ser também convertida em açúcares por um processo de hidrólise de dois estágios conforme descrito na Patente US 4.427.453, que é aqui incorporada por referência. No primeiro estágio, a biomassa é esmagada e tratada com ácido mineral diluído a uma temperatura de cerca de 135°C a 190°C sob uma pressão suficiente para manter uma mistura líquida durante mais ou menos 0,05 a 20 minutos. No primeiro estágio, principalmente a hemicelulose e alguma celulose são hidrolisadas a açúcares. O vaso de reação é, então, rapidamente despressurizado para liberar (flash off) o hidrolisato. A seguir, o resíduo é tratado novamente no segundo estágio com ácido mineral diluído, aquecido a mais ou menos 210°C a 250°C e pressurizado para manter uma fase líquida durante cerca de 0,05 a 20 minutos. O reator é, então, rapidamente despressurizado para liberar o

hidrolisato para produzir os açúcares.

Uma reação destes açúcares com um catalisador ácido, então, resulta em 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) via uma dehidrocicli-
zação, conforme descrito em Zhao e colaboradores, *Science*, 15 de junho
de 2007, **316**, 1597-1600; e Bicker e colaboradores, *Green Chemistry*,
5 **2003**, 5, 280-284, que são aqui incorporados por referência. Em Zhao
e colaboradores, o açúcar é tratado com um sal de metal tal como
cloreto de cromo (II) na presença de um líquido iônico a 100 °C por três
horas para resultar em 70% rendimento de HMF. Em Bicker e colabo-
10 radores, os açúcares são desidrociclicizados para HMF pela ação de
acetona sub ou super-crítica como solvente e o ácido sulfúrico como
catalisador, a uma temperatura maior do que 180°C durante mais ou
menos dois minutos para render HMF a quase 70% de seletividade.

O HMF é, então, prontamente oxidado a FDCA, como
15 descrito por Merat e colaboradores em FR 2669634, que é aqui incorpo-
rada por referência. Em Merat e colaboradores, é usado um catalisador
de chumbo-platina na presença de oxigênio e condições alcalinas
aquosas para oxidar HMF a FDCA à temperatura ambiente (aproxima-
damente 25°C) por duas horas para conseguir uma conversão completa
do HMF e um rendimento de FDCA depois da acidificação de 94%, com
20 uma pureza de cerca de 99%.

Em outra modalidade da invenção, o FDCA pode ser
sintetizado por qualquer método convencional a partir de uma fonte de
não biomassa, tal como pela oxidação *in situ* de HMF, conforme descrito
25 em Kroger e colaboradores, *Topics in Catalysis*, 2000, **13**, 237-242; a
oxidação por reativo de prata-cobre, conforme descrita na Patente US
3.326.944; e a oxidação eletroquímica a FDCA, como discutido por
Grabowski e colaboradores, PL 161831, que são aqui incorporados por
referência. Essa fonte de não biomassa pode incluir, mas, sem limita-
30 ção, 2,5-dimetilfurano.

Os solventes apropriados que podem ser usados na prática da invenção com FDCA incluem água, dimetilssulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆ e ésteres C₂ a C₁₀. A água é o solvente preferido. Aditivos, tais como hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, podem também ser opcionalmente usados na água para converter o FDCA em sais mais solúveis em água e intensificar a reatividade do FDCA. Hidróxidos apropriados de metais alcalino-terrosos incluem hidróxidos de sódio, potássio e cálcio. A concentração de FDCA no solvente é tipicamente na faixa de cerca de 5 até mais ou menos 20 por cento em peso de FDCA.

Quando o FDCA é feito reagir com etileno na presença de um solvente, o éter bicíclico intermediário que é produzido é 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-ácido dicarboxílico. O etileno pode ser aspergido ou borbulhado numa solução de FDCA. A quantidade de etileno deve ser em excesso da quantidade de FDCA e, de preferência, pelo menos 2 moles de etileno por mole de FDCA.

Em outro aspecto da presente invenção, o 2,5-furandicarboxilato que pode ser usado é dimetil 2,5-furandicarboxilato (DM FDCA), isto é, um dimetil éster derivado de FDCA. Tipicamente, o DM FDCA pode ser derivado por uma reação de FDCA e metanol na presença de um catalisador de ácido prótico, tal como ácido sulfúrico ou fosfórico concentrado. O FDCA é combinado com metanol e ácido fosfórico e, então, aquecido a aproximadamente 200°C sob pressão para manter uma fase líquida durante mais ou menos de seis a nove horas.

Os solventes apropriados que podem ser usados na prática da invenção com DM FDCA incluem hidrocarbonetos aromáticos, dimetilssulfóxido, N-metil-2 pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois de C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆ e ésteres C₂ a C₁₀. O tolueno é um solvente preferido. A atividade da reação pode ser ainda intensificada pela adição de uma quantidade catalítica de ácidos de Lewis, tais como

alumínio, boro, zinco ou sais de titânio, na faixa de cerca de 5 ppm a mais ou menos 2.000 ppm.

Quando o DM FDCA é feito reagir com etileno na presença de um solvente, o éter bicíclico intermediário que é produzido
5 é dimetil 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxilato.

Em outro aspecto da presente invenção, o 2,5-furandi-carboxilato que pode ser usado é uma mistura de FDCA e DM FDCA. Os solventes apropriados que podem ser usados na prática da invenção com a mistura de FDCA e DM FDCA inclui água, hidrocarbonetos
10 aromáticos, dimetilssulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois C₁ a C₁₀, cetonas C₂ a C₆, ésteres C₂ a C₁₀ e misturas dos mesmos.

A combinação de 2,5-furandicarboxilato e etileno na presença de um solvente promove uma reação de Diels Alder para
15 produzir o éter bicíclico intermediário. O éter bicíclico intermediário é 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4 -dicarboxilato.

Quando é produzido o éter bicíclico intermediário, ocorrerá uma reação de desidratação espontânea do éter bicíclico, se a temperatura a partir da reação de FDCA com o etileno for mantida de
20 forma que o calor de reação seja suficiente para acionar a desidratação. Uma temperatura preferida em que o sistema de reação é mantida a fim de acionar a desidratação é de pelo menos cerca de 100°C e, com maior preferência, mais ou menos 200°C. Esta desidratação espontânea permite a produção de TA a partir do 2,5-furandicarboxilato numa
25 etapa, isto é, o TA pode ser produzido num único reator, visto que a desidratação do éter bicíclico pode ser feita acontecer automaticamente sem ter de isolar o éter bicíclico num vaso separado.

Em outro aspecto da presente invenção, o éter bicíclico

pode ser isolado por qualquer método convencional, tal como filtração, e, então, desidratado via uma reação de desidratação catalisada por ácido dissolvendo o éter bicíclico num solvente tal como ácido acético e aquecendo à fervura, para intensificar a facilidade de purificação do produto de TA final. A reação de desidratação catalisada por ácido é
5 geralmente conhecida daqueles que têm capacidade ordinária na técnica a que esta invenção pertence. A purificação pode ser realizada por recristalização a partir de um solvente, tal como água, em que o TA é solúvel, assim como também por outros procedimentos conhecidos.

10 A temperatura tanto da reação do 2,5-furandicarboxilato com etileno como a desidratação do éter bicíclico devem ser mantidas na faixa de cerca de 100°C até mais ou menos 250°C e, de preferência, na faixa de cerca de 180°C até aproximadamente 210°C. O etileno é feito reagir com o 2,5-furandicarboxilato a uma pressão na faixa de
15 cerca de 10 libras por polegada quadrada – 0,7 kgcm⁻² – a cerca de 2.000 libras por polegada quadrada (psig) – 140 kgcm⁻². Com maior preferência, a pressão de etileno está na faixa de cerca de 50 psig – 3,5 kgcm⁻² - até mais ou menos 1.000 psig – 70 kgcm⁻² - com mais ou menos 100 psig – 7 kgcm⁻² até cerca de 300 psig – 21 kgcm⁻² sendo de
20 maior preferência. O 2,5-furandicarboxilato deve ser feito reagir durante mais ou menos 60 minutos até cerca de 480 minutos e, de preferência, durante aproximadamente 90 minutos até mais ou menos 120 minutos.

O TA pode ser recuperado arrefecendo a mistura de reação à temperatura ambiente e, então, filtrando os sólidos a partir dos
25 sobrenadantes.

O processo da presente invenção produz efetivamente o TA sem o uso de uma carga alquil-aromática convencional, tal como para-xileno. Fazendo reagir um 2,5-furandicarboxilato com etileno na presença de um solvente para produzir um éter bicíclico; e, então,
30 desidratando o éter bicíclico, o inventor constatou surpreendentemente

que é produzida uma composição de TA de alta pureza. De fato, a pureza do TA é comparável àquela do PTA convencional purificado por hidrogenação de produto bruto a partir da oxidação do para-xileno e é suficiente para a conversão direta por reação com pelo menos um glicol a poliéster apropriado para o fabrico de fibra e filme sem a necessidade de nenhuma purificação adicional. Também o processo inventivo não produz produtos de oxidação parciais comumente gerados como subprodutos em processos convencionais de oxidação do para-xileno. Estes subprodutos incluem 4-carboxibenzaldeído e outros contaminantes, tais como o ácido p-toluico, p-tolualdeído e ácido benzóico, todos os quais são comumente encontrados nos processos de PTA comercial. Os óxidos de carbono normalmente associados à decomposição do ácido acético estão também substancialmente ausentes (isto é, pode haver níveis de traços de gás carbônico produzido a partir de uma reação de descarboxilação do 2,5-furandicarboxilato) a partir do processo corrente, tal como são os corpos de cor produzidos durante a oxidação em fase líquida do para-xileno.

Adicionalmente, utilizar um 2,5-furandicarboxilato como carga alternativa na presente invenção permite a produção de TA sem o uso de ácido acético, catalisadores nem oxigênio, todos os quais são encontrados nos processos de PTA convencionais. Deve ser notado que, embora não sejam exigidos catalisadores na prática desta invenção, podem ser usados catalisadores não convencionais tendo acidez de Lewis incluindo, mas sem limitação, sais de zinco (II), tais como acetato ou brometo de zinco (II), e sais de ferro (III), tais como acetato de ferro (III), para melhorar as velocidades de reação. Além disso, utilizar um 2,5-furandicarboxilato permite o uso de uma carga renovável para a produção de TA.

Além disso, a composição de TA da presente invenção simplifica ou elimina as etapas de purificação convencional que tipica-

mente utilizam dispendiosos catalisadores de paládio.

Exemplos

Os exemplos seguintes pretendem ser ilustrativos da presente invenção e ensinam uma das capacidades ordinárias sobre
5 como fazer e usar a invenção. Não se pretende que estes exemplos limitem a invenção nem a sua proteção de nenhuma forma.

Exemplo 1

5 gramas de FDCA (disponível a partir de Atlantic
Chemical Company) e 100 gramas de água destilada e desionizada
10 (D&D) foram combinados numa autoclave e, então, pressurizados com etileno e aquecidos por 120 minutos. Depois que decorreu o tempo de reação, a unidade foi arrefecida e despressurizada e a mistura de reação (isto é, uma mistura de sólidos cobertos pelo solvente de reação, que é conhecida como “licor mãe”) foi coletada. Esta mistura foi, então,
15 separada por filtração para produzir um bolo filtrado (isto é, sólidos) e licor mãe. Tanto o bolo como o licor mãe filtrado foram analisados por cromatografia líquida de alta pressão (HPLC).

Como mostrado abaixo na Tabela 1, à medida que as condições de reação foram tornadas mais severas aumentando a
20 temperatura e a pressão, não só o TA foi produzido numa etapa, isto é, num vaso de reator único, mas o seu rendimento também foi aumentado. Sob condições suaves do Exemplo 1A, onde foi usado etileno a 100 psig – 7 kgcm⁻² – a uma temperatura de 100°C, nenhum TA foi observado por análise de HPLC depois de 120 minutos. No Exemplo 1B, o
25 aumento apenas da temperatura para 150°C produziu uma concentração de traços de TA no licor mãe. Aumentando apenas a pressão de 100 – 7 para 200 psig – 14 kgcm⁻² – ao mesmo tempo em que se mantinha a temperatura a 100 °C no Exemplo 1C, a concentração de

TA no licor mãe foi aumentada. Além disso, aumentando a pressão e a temperatura do etileno no Exemplo 1D para 200 psig – 14 kgcm⁻² - e 200 °C, respectivamente, o bolo filtrado foi constatado conter um nível de TA mensurável de 372 ppmp. Por último, no Exemplo 1E, a carga de FDCA foi aumentada de 5 para 10 gramas e a pressão de etileno foi, além disso, aumentada para 250 psig – 17,5 kgcm⁻² - ao mesmo tempo em que se mantinha a temperatura em 200°C. Nenhum sólido insolúvel foi observado na mistura de reação. Uma amostra do material líquido homogêneo foi obtida e deixada secar deixando atrás de sólidos que tinham sido uma vez solúveis no líquido homogêneo. A concentração de sólidos totais, que foi determinada pesando o resíduo da amostra evaporada, dividindo pelo peso total do licor mãe e multiplicando por 100, foi de 4,785% em peso. Do resíduo evaporado, foi constatado conter 3.504 ppmp de TA.

Com base nestes resultados e na quantidade de FDCA na carga, foi estimado que o TA foi feito em rendimento de 0,14 % molar. A presença de ácido 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4 dicarboxílico também foi observada por análise de HPLC. Deste modo, como demonstrado na Tabela 1, o processo inventivo produziu com sucesso TA a partir de FDCA. Além disso, como não foi usado o para-xileno, o TA foi produzido na ausência de 4-carboxibenzaldeído e corpos de cor normalmente associados à oxidação do para-xileno.

Tabela 1

Exemplo n°	1A	1B	1C	1D	1E
Carga do Reator (g)					
FDCA	5	5	5	5	10
Água D&D	100	100	100	100	100
Etileno (kgcm ⁻²)	7	7	14	14	17,5
Temperatura (°C)	100	150	100	200	200
Tempo (minutos)	120	120	120	120	120
Balanço material (%)	88	82	81	103	94
Produtos (ppmp)	Nenhum	0,801	4,56	N/d	N/d
	Nenhum	Nenhum	Nenhum	372	3.504

Exemplo 2

100 gramas de FDCA, 800 gramas de metanol, 9,41 gramas de ácido fosfórico (85%) e 1,26 gramas da água foram carregados num reator de alta pressão equipado com uma entrada e uma saída de gás. O reator foi fechado hermeticamente, cheio e esvaziado com nitrogênio nove vezes. A entrada e a saída foram, então, fechadas e a mistura de reação foi agitada e aquecida a 200°C durante nove horas.

O reator foi arrefecido, ventilado e foram coletados 878,95 gramas do conteúdo total do reator. Uma análise cromatográfica do gás foi conduzida sobre os sólidos para revelar as seguintes porcentagens de

áreas de picos cromatográficos do gás: 63% de DM FDCA, 21% de monometil FDCA e 14,9% de FDCA não reagida. Existiram 1,1% desconhecidos estimados como estando presentes.

O DM FDCA foi separado a partir dos outros componen-
5 tes por filtração dos sólidos. Os sólidos foram lavados duas vezes com metanol fresco e, então, secos a 60°C num vácuo leve a 27 mm Hg para produzir mais ou menos 44,813 gramas de sólidos. Este material foi, então, analisado por cromatografia de gás - espectrometria de massa para revelar as seguintes áreas de picos normalizados: 95,0% de DM
10 FDCA, 3,2% de monometil FDCA e 1,90% de FDCA.

5 gramas de DM FDCA e 60,5 gramas de tolueno foram adicionados num reator de Parr. O reator foi fechado hermeticamente e pressurizado com etileno a 250 psig - 17,5 kgcm⁻². A mistura foi aquecida com agitação a 120 - 125°C e, então, mantida durante mais
15 ou menos sete horas. O reator foi arrefecido e despressurizado e foram coletados 60,125 gramas de efluente total do reator. A pasta foi filtrada e os sólidos foram inicialmente secos durante a noite a 65 a 70°C sob pressão ambiente e, depois, secos a 100°C e sob vácuo a 27 mm Hg por 30 minutos. A análise dos sólidos filtrados revelou os seguintes
20 componentes e suas concentrações correspondentes em peso percentual: 39,7% de DM FDCA, 0,699% de monometil FDCA, 0,011% de FDCA e 0,015% de TA.

Este procedimento foi repetido, exceto que a temperatura foi fixada em 190 - 195°C por aproximadamente cinco horas. A análise
25 dos sólidos revelou as seguintes concentrações em peso percentual: 39,1% de DM FDCA, 0,547% de monometil FDCA, 0,21% de FDCA e 0,021% de TA.

Com base nestes resultados, o processo inventivo produziu TA com sucesso a partir de DM FDCA e, surpreendentemente,

nenhum dimetil tereftalato foi produzido. Uma pessoa qualificada na técnica teria esperado que o dimetil éster permanecesse como parte da molécula ao longo da seqüência de reação. Além disso, como o DM FDCA foi usado como carga, em lugar de um alquil aromático convencional, o TA foi produzido na ausência de óxidos de carbono normalmente associados com a decomposição do solvente, impurezas e corpos de cor. Além disso, estes achados revelaram que o FDCA pode ser usado diretamente ou como um derivado de éster para produzir o produto desejado, TA.

10 Embora a presente invenção seja descrita acima com relação a modalidades preferidas ou ilustrativas, não se pretende que estas modalidades sejam exaustivas nem limitativas da invenção. Em vez disso, pretende-se que a invenção cubra todas as alternativas, modificações e equivalentes incluídos em seu espírito e escopo, conforme definido pelas Reivindicações anexadas.

15

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, caracterizado por que compreendendo:

a. fazer reagir um 2,5-furandicarboxilato com etileno na presença de um solvente para produzir um éter bicíclico; e

b. desidratar o éter bicíclico.

2. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o 2,5-furandicarboxilato é derivado a partir de biomassa.

3. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 2, **caracterizado** por que o 2,5-furandicarboxilato é derivado a partir de biomassa pelas etapas que compreendem:

a. converter a biomassa num açúcar compreendendo frutose, sacarose e misturas das mesmas;

b. converter o açúcar em 5-hidroximetilfurfural; e

c. oxidar o 5-hidroximetilfurfural a 2,5-furandicarboxilato.

4. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o 2,5-furandicarboxilato é ácido 2,5-furandicarboxílico.

5. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 4, **caracterizado** por que o solvente é selecionado a partir do grupo que consiste em água, dimetilssulfóxido, N-metil-2-pirrolidiona, N,N-dimetilformamida, álcoois de C₁ a C₁₀, cetonas de C₂ a C₆ e ésteres de C₂ a C₁₀.

6. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 5, **caracterizado** por que o solvente é água.

7. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 4, **caracterizado** por que o éter bicíclico é o ácido 7-oxabicyclo [2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxílico.

8. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o 2,5-furandicarboxilato é dimetil 2,5-furandicarboxilato.

9. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 8, **caracterizado** por que o solvente é selecionado a partir do grupo que consiste em hidrocarbonetos aromáticos, dimetilssulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois de C₁ a C₁₀, cetonas de C₂ a C₆ e ésteres de C₂ a C₁₀.

10. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 9, **caracterizado** por que o solvente é tolueno.

11. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 8, **caracterizado** por que o éter bicíclico é dimetil 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxilato.

12. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o 2,5-furandicarboxilato é uma mistura de ácido 2,5-furandicarboxílico e dimetil 2,5-furandicarboxilato.

13. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 12, **caracterizado** por que o solvente é selecionado a partir do grupo que consiste em água, hidrocarbonetos aromáticos, dimetilssulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois de C₁ a C₁₀, cetonas de C₂ a C₆, ésteres de C₂ a C₁₀ e misturas

dos mesmos.

14. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o éter bicíclico é desidratado, quando for produzido éter bicíclico.

15. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o éter bicíclico é isolado antes que o éter bicíclico seja desidratado.

16. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o 2,5-furandicarboxilato é feito reagir com etileno e o éter bicíclico é desidratado a uma temperatura na faixa de cerca de 100°C até mais ou menos 250°C.

17. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o 2,5-furandicarboxilato é feito reagir com etileno a uma pressão na faixa de cerca de 10 psig – 0,7 kgcm⁻² – até mais ou menos 2.000 psig – 140 kgcm⁻².

18. Processo de Produção de Ácido Tereftálico, de acordo com a Reivindicação 1, **caracterizado** por que o 2,5-furandicarboxilato é feito reagir durante mais ou menos 60 minutos até cerca de 480 minutos.