(11) Número de Publicação: **PT 2220021 E**

(51) Classificação Internacional:
C07C 51/377 (2011.01) ***C07C 63/26*** (2011.01)
C07D 307/68 (2011.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2008.05.15**

(30) Prioridade(s): **2007.11.14 US 940097**

(43) Data de publicação do pedido: **2010.08.25**

(45) Data e BPI da concessão: **2012.08.15**
168/2012

(73) Titular(es):
BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.
501 WESTLAKE PARK BOULEVARD HOUSTON, TX 77079 **US**

(72) Inventor(es):
WILLIAM, H. GONG **US**

(74) Mandatário:
ANTÓNIO INFANTE DA CÂMARA TRIGUEIROS DE ARAGÃO
RUA DO PATROCÍNIO, Nº 94 1399-019 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO**

(57) Resumo:
O ÁCIDO TEREFTÁLICO É PREPARADO FAZENDO REAGIR UM 2,5-FURANODICARBOXILATO COM ETILENO NA PRESENÇA DE UM SOLVENTE PARA PRODUZIR UM ÉTER BICÍCLICO; E DEPOIS DESIDRATANDO O ÉTER BICÍCLICO. O PROCESSO DA PRESENTE INVENÇÃO PRODUZ EFICAZMENTE ÁCIDO TEREFTÁLICO, ENQUANTO REDUZ OU ELIMINA AS IMPUREZAS, CORPOS COLORIDOS E ÓXIDOS DE CARBONO PRODUZIDOS NA PRÁTICA COMERCIAL PELA OXIDAÇÃO DE FASE LÍQUIDA DE MATÉRIA PRIMAS DE BENZENO SUBSTITUÍDO COM METILO.

RESUMO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO"

O ácido tereftálico é preparado fazendo reagir um 2,5-furanodicarboxilato com etileno na presença de um solvente para produzir um éter bicíclico; e depois desidratando o éter bicíclico. O processo da presente invenção produz eficazmente ácido tereftálico, enquanto reduz ou elimina as impurezas, corpos coloridos e óxidos de carbono produzidos na prática comercial pela oxidação de fase líquida de matéria primas de benzeno substituído com metilo.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE ÁCIDO TEREFTÁLICO"

CAMPO DA INVENÇÃO

Esta invenção refere-se geralmente a ácido tereftálico e, mais particularmente, a um novo processo para a produção de ácido tereftálico a partir de um 2,5-furanodicarboxilato.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O ácido tereftálico e outros ácidos carboxílicos aromáticos são amplamente utilizados na preparação de poliésteres, normalmente por reacção com etilenoglicol, alquilenoglicóis superiores ou suas combinações, para conversão em fibra, filme, recipientes, frascos e outros materiais de empacotamento, e artigos moldados.

Na prática comercial, os ácidos carboxílicos aromáticos são normalmente preparados por oxidação em fase líquida num solvente aquoso de ácido acético das matérias-primas benzeno substituído com metilo e naftaleno, em que as posições dos substituintes metilo correspondem às posições dos grupos carboxilo no produto de ácido carboxílico aromático desejado, com ar ou outra fonte de oxigénio, que é normalmente gasoso, na presença de um catalisador promovido por bromo compreendendo iões cobalto e manganês, ver por exemplo, o documento WO2005/108340. A oxidação

é exotérmica e produz ácido carboxílico aromático em conjunto com produtos secundários de peso molecular elevado e baixo, incluindo produtos de oxidação parcial ou intermediária da matéria-prima aromática, e os produtos da reacção de decomposição de ácido acético, tais como metanol, acetato de metilo e brometo de metilo. É também produzida água como produto secundário. Os ácidos carboxílicos aromáticos, tipicamente acompanhados por produtos de oxidação das matérias-primas, são normalmente formados dissolvidos ou como sólidos suspensos na mistura de reacção de fase líquida e são normalmente recuperados por cristalização e técnicas de separação sólido-líquido.

A reacção de oxidação exotérmica é normalmente conduzida num vaso reaccional adequado a temperatura e pressão elevadas. Uma mistura de reacção de fase líquida é mantida no recipiente e uma fase vapor formada como um resultado da oxidação exotérmica é evaporada a partir da fase líquida e removida a partir do reactor para controlar a temperatura da reacção. A fase vapor compreende vapor de água, solvente de reacção de ácido acético vaporizado e pequenas quantidades de produtos secundários da oxidação, incluindo produtos secundários de solvente e de matéria-prima. Contém também normalmente oxigénio gasoso não consumido na oxidação, quantidades menores de matéria-prima que não reagiu, óxidos de carbono e, quando a fonte de oxigénio para o processo é ar ou outra mistura gasosa contendo oxigénio, azoto e outros componentes gasosos inertes da fonte de gás.

A fase vapor a elevada temperatura e pressão produzida pela oxidação de fase líquida é uma fonte potencialmente valiosa de solvente de reacção de ácido acético recuperável, material inicial que não reagiu e produtos secundários de reacção, assim

como energia. No entanto, o seu substancial teor em água, elevada temperatura e pressão e natureza corrosiva devido a componentes, tais como brometo de metilo gasoso, solvente de ácido acético e água, colocam desafios técnicos e económicos para separar ou recuperar componentes para reciclar e recuperar o seu conteúdo em energia. Além disso, as impurezas que permanecem não separadas em correntes de processos de recuperação podem evitar a reutilização de correntes se as impurezas afectarem adversamente outros aspectos do processo ou qualidade do produto.

As formas purificadas de ácidos carboxílicos aromáticos são normalmente favorecidas para a preparação de poliésteres para aplicações importantes, tais como fibras e frascos, porque impurezas, tais como os produtos secundários produzidos a partir das matérias-primas aromáticas durante a oxidação e, mais geralmente, várias espécies aromáticas substituídas com carbonilo, são conhecidas por provocar ou correlacionar com formação de cor em poliésteres produzidos a partir dos ácidos e, por sua vez, sem cor nos produtos convertidos de poliéster.

As formas purificadas preferidas de ácido tereftálico e outros ácidos carboxílicos aromáticos com menores teores em impurezas, tal como ácido tereftálico purificado ou "PTA", são preparadas por hidrogenação catalítica de formas menos puras dos ácidos, tais como o produto bruto compreendendo o ácido carboxílico aromático e os produtos secundários produzidos pela oxidação de fase líquida da matéria-prima aromática ou os denominados produtos de pureza média, em solução a temperatura e pressão elevadas utilizando um catalisador de metal nobre. A purificação não remove apenas impurezas do meio em bruto e

produtos de pureza média, particularmente, a principal impureza, 4-carboibenzaldeído, mas também reduz o nível de corpos coloridos e a quantidade de metais, ácido acético e compostos de bromo. Na prática comercial, a oxidação de fase líquida de matérias-primas alquilaromáticas em ácido carboxílico aromático em bruto e a purificação do produto em bruto são frequentemente conduzidas em processos integrados contínuos em que o produto em bruto da oxidação de fase líquida é utilizado como o material de partida para purificação.

A redução ou eliminação da produção de impurezas, corpos coloridos e óxidos de carbono destes processos comerciais continua a ser um desafio permanente. Pode ser encontrada uma solução num processo alternativo para a preparação de ácidos carboxílicos aromáticos a partir de outras matérias-primas para além de materiais de benzeno substituído com metilo e naftaleno.

O Departamento de Energia ("DOE") dos EUA identificou recentemente 12 blocos de construção química de topo de processamento de biomassa, como reportado no Relatório de Biomassa para o DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy 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-furanodicarboxílico. O DOE tem solicitado propostas para a utilização de ácido 2,5-furanodicarboxílico na produção de químicos de valor acrescentado, tal como poliésteres.

É geralmente conhecido que os hidratos de carbono da biomassa podem ser enzimaticamente convertidos em frutose e

outros açúcares. Sob fáceis condições de desidratação, estes açúcares são depois convertidos em 5-hidroximetilfurfural, que é rapidamente oxidado em ácido 2,5-furanodicarboxílico. Foi reportado que de aproximadamente 200 biliões de toneladas de biomassa produzida por ano, 95% desta está na forma de hidratos de carbono, e apenas 3 a 4% do total de hidratos de carbono estão actualmente a ser utilizados para alimentação e outros propósitos. Deste modo, existe uma abundante fonte inexplorada de hidratos de carbono de biomassa, que podem ser potencialmente utilizados para a produção de químicos de alto valor acrescentado não à base de petróleo que são totalmente renováveis.

Consequentemente, será desejável proporcionar um processo para a produção de ácido tereftálico a partir de uma matéria-prima para além de uma matéria-prima alquilaromática convencional, tal como paraxileno, que não apenas reduz ou elimina a produção de impurezas, corpos coloridos e óxidos de carbono, mas também elimina a necessidade do passo de purificação em processos comerciais actuais. Deve ser também desejável se a matéria-prima alternativa utilizada no processo tiver sido derivada da biomassa.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

O processo da invenção, nas suas formas de realização e características, necessita da reacção de um 2,5-furanodicarboxilato com etileno na presença de um solvente a uma temperatura de 100 a 250 °C ou e uma pressão de 170,273 kPa a 13890,840 kPa (10 psig a 20000 psig) para produzir um éter

bicíclico; e depois desidratar o éter bicíclico a uma temperatura de 100 °C a 250 °C.

Em uma forma de realização da invenção, o 2,5-furanodicarboxilato é derivado de biomassa em que ocorre degradação enzimática ou microbiana de hidratos de carbono da biomassa para produzir frutose, sacarose e suas misturas, os açúcares são depois convertidos em 5-hidroximetilfurfural e o 5-hidroximetilfurfural é rapidamente oxidado em 2,5-furanodicarboxilato.

O processo inventivo produz eficientemente e eficazmente ácido tereftálico com pureza comparável à do PTA convencional purificado por hidrogenação do produto em bruto a partir de oxidação do paraxileno, enquanto se reduz ou elimina as impurezas resultantes, os corpos coloridos e os óxidos de carbono produzidos na prática comercial pela oxidação de fase líquida de matérias-primas de benzeno substituído com metilo.

É também divulgado uma composição de ácido tereftálico compreendendo uma quantidade menor de ácido 2,5-furanodicarboxílico, numa quantidade inferior a 25 ppm, como uma impureza em que o ácido tereftálico possui uma proporção de isótopo carbono-14 para isótopo de carbono-12 de cerca de $1,5x10^{-12}$ para 1.

É também divulgada uma composição de ácido tereftálico possuindo uma pureza suficiente para conversão directa por reacção com, pelo menos, um glicol em poliéster adequado para a preparação de fibra e filme sem purificação adicional

compreendendo menos do que 25 ppm de ácido 2,5-furanodicarboxílico como uma impureza.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

A presente invenção é dirigida para um processo para a produção de ácido tereftálico (TA) e para uma nova composição de TA. De acordo com esta invenção, um 2,5-furanodicarboxilato é feito reagir com etileno na presença de um solvente para produzir um éter bicíclico e, depois, o éter bicíclico é desidratado. O TA resultante possui uma pureza comparável a PTA convencional purificado por hidrogenação do produto em bruto a partir da oxidação do paraxileno e suficiente para a conversão directa em fibra e filme.

De acordo com uma forma de realização, o 2,5-furanodicarboxilato é derivado de biomassa. "Biomassa" é geralmente definida como material vegetal, vegetação ou desperdício de agricultura utilizado como uma fonte de combustível ou energia. A proporção do isótopo carbono-14 em isótopo carbono-12 para o carbono da biomassa é geralmente conhecida dos especialistas na técnica como sendo cerca de $2x10^{-12}$ para 1 com base na presente abundância natural de carbono-14 para carbono-12 como retirado das amostras de ar.

Quando o 2,5-furanodicarboxilato derivado de biomassa é utilizado na prática da invenção, o TA resultante terá uma proporção de isótopo carbono-14 em isótopo carbono-12 de $1,5x10^{-12}$ a 1, ou 12 desintegrações por minuto por grama de carbono, como medido num contador Geiger.

Além disso, ao contrário do PTA convencional produzido a partir de uma matéria-prima alquilaromática derivada de refinação de petróleo, a composição de TA derivada de biomassa de acordo com a presente invenção contém uma quantidade menor de ácido 2,5-furanodicarboxílico (FDCA) como uma impureza e está isenta de contaminantes, tais como 4-carboibenzaldeído e corpos coloridos. A quantidade de FDCA presente na composição de TA derivado de biomassa é tipicamente, pelo menos, cerca de 10 ppm, como determinado por cromatografia líquida de pressão elevada. A quantidade máxima de FDCA na composição de TA é, de um modo preferido, inferior a 25 ppm. É desejável limitar as impurezas nas composições de TA que são para ser utilizadas na preparação de poliéster para evitar a alteração das propriedades físicas ou mecânicas. Deste modo, se desejado, o nível de impureza FDCA pode ser reduzido por cristalização com um solvente, tal como água. A composição inventiva de TA, no entanto, possui uma pureza suficiente para a conversão directa por reacção com, pelo menos, um glicol em poliéster adequado para a preparação de fibra e filme sem a necessidade de qualquer purificação adicional.

Num aspecto da presente invenção, o 2,5-furanodicarboxilato que pode ser utilizado é FDCA. É geralmente conhecido dos especialistas na técnica que ocorre a degradação enzimática ou microbiana de biomassa para produzir uma mistura de frutose e sacarose. A biomassa pode também ser convertida em açúcares através de um processo de hidrólise de dois estágios como descrito na Patente U.S. N° 4427453. No primeiro estágio, a biomassa é esmagada e tratada com ácido mineral diluído a uma temperatura de 135 °C a 190 °C sob uma pressão suficiente para

manter uma mistura líquida durante 0,05 a 20 minutos. No primeiro estágio, principalmente hemicelulose e alguma celulose são hidrolisados a açúcares. O recipiente de reacção é depois rapidamente despressurizado para retirar o hidrolisado. A seguir, o resíduo é tratado de novo no segundo estágio com ácido mineral diluído, aquecido de 210 °C a 250 °C e pressurizado para manter uma fase líquida durante 0,05 a 20 minutos. O reactor é depois rapidamente despressurizado para eliminar o hidrolisado para produzir os açúcares.

Uma reacção destes açúcares com um catalisador ácido resulta depois em 5-hidroximetil-2-furfural (HMF) através de uma desidrociclização, como descrito em Zhao *et al.*, *Science*, Junho 15, 2007, 316, 1597 - 1600; e Bicker *et al.*, *Green Chemistry*, 2003, 5, 280 - 284. Em Zhao *et tal.*, o açúcar é tratado com um sal metálico, tal como cloreto de crómio (II) na presença de um líquido iónico a 100 °C, durante três horas, para resultar em 70% de rendimento de HMF. Em Bicker *et al.*, os açúcares são desidrociclisados em HMF através da acção de acetona sub- ou super-crítica como o solvente e ácido sulfúrico como o catalisador, a uma temperatura superior a 180 °C, durante cerca de dois minutos, para produzir HMF próximo dos 70% de selectividade.

O HMF é depois rapidamente oxidado em FDCA, como descrito por Merat *et al.* no documento FR 2669634. Em Merat *et al.*, é utilizado um catalisador de platina-chumbo na presença de oxigénio e as condições alcalinas aquosas para oxidar HMF em FDCA à temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) durante duas horas para conseguir uma conversão completa do HMF, e um

rendimento de FDCA após acidificação de 94%, com uma pureza de cerca de 99%.

Noutra forma de realização da invenção, o FDCA pode ser sintetizado por qualquer método convencional a partir de uma fonte não biomassa, tal como pela oxidação *in situ* de HMF como descrito em Kroger *et al.*, *Topics in Catalysis*, 2000, 13, 237-242; a oxidação por reagente de prata-cobre, como descrito na Patente U.S. Nº 3326944; e a oxidação electroquímica em FDCA, como discutido por Grabowski *et al.*, PL 161831. Esta fonte não-biomassa pode incluir, mas não é limitada a 2,5-dimetilfurano.

Os solventes adequados que podem ser utilizados na prática da invenção com FDCA incluem água, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois C_1 a C_{10}, cetonas C_2 a C_6, e ésteres C_2 a C_{10}. A água é o solvente preferido. Aditivos, tais como hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, podem também opcionalmente ser utilizados na água para converter o FDCA em mais sais solúveis em água e melhorar a reactividade do FDCA. Os hidróxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos adequados incluem hidróxidos de sódio, potássio e cálcio. A concentração de FDCA no solvente está tipicamente no intervalo de 5 a 20 porcento em peso de FDCA.

Quando o FDCA é feito reagir com etileno na presença de um solvente, o intermediário, o éter bicíclico que é produzido é ácido 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxílico. O etileno pode ser espalhado ou borbulhado numa solução de FDCA. A quantidade de etileno pode estar em excesso em relação à quantidade de FDCA e, de um modo preferido, pelo menos, 2 moles de etileno por mole de FDCA.

Noutro aspecto da presente invenção, o 2,5-furanodicarboxilato que pode ser utilizado é dimetil-2,5-furanodicarboxilato (DM FDCA), *i. e.*, um derivado de éster de dimetilo de FDCA. Tipicamente, o DM FDCA pode ser derivado por uma reacção 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, depois, aquecido a aproximadamente 200 °C sob pressão para manter uma fase líquida durante cerca de seis horas.

Os solventes adequados que podem ser utilizados na prática da invenção com DM FDCA incluem hidrocarbonetos aromáticos, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois C_1 a C_{10}, cetonas C_2 a C_6, e ésteres C_2 a C_{10}. O tolueno é um solvente preferido. A actividade da reacção pode ser ainda melhorada pela adição de uma quantidade catalítica de ácidos de Lewis, tais como sais de alumínio, boro, zinco ou titânio, no intervalo de 5 ppm a 2000 ppm.

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

Noutro aspecto da presente invenção, o 2,5-furanodicarboxilato que pode ser utilizado é uma mistura de FDCA e DM FDCA. Solventes adequados que podem ser utilizados na prática da invenção com a mistura de FDCA e DM FDCA incluem água, hidrocarbonetos aromáticos, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois C_1 até C_{10}, cetonas C_2 até C_6, ésteres C_2 até C_{10}, e suas misturas.

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

Quando o intermediário, o éter bicíclico, é produzido, irá ocorrer uma reacção de desidratação espontânea do éter bicíclico se a temperatura da reacção de FDCA com etileno for mantida de modo a que o calor da reacção seja suficiente para conduzir a desidratação. Uma temperatura preferida à qual o sistema de reacção é mantido de modo a conduzir a desidratação é, pelo menos, de cerca de 100 °C e, de um modo mais preferido, cerca de 200 °C. Esta desidratação espontânea permite a produção de TA a partir do 2,5-furanodicarboxilato num passo, *i. e.*, o TA pode ser produzido num único reactor uma vez que a desidratação do éter bicíclico pode ser feita ocorrer automaticamente sem ter de isolar o éter bicíclico num recipiente separado.

Noutro aspecto da presente invenção, o éter bicíclico pode ser isolado através de qualquer método convencional, tal como filtração e, depois, desidratado através de uma reacção de desidratação catalisada por um ácido, através da dissolução do éter bicíclico num solvente, tal como ácido acético e aquecer até à fervura, para aumentar a facilidade de purificação do produto de TA final. A reacção de desidratação catalisada por um ácido é geralmente conhecida dos especialistas na técnica à qual 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 através de outros processos conhecidos.

A temperatura da reacção do 2,5-furanodicarboxilato com etileno e da desidratação do éter bicíclico é mantida no intervalo de 100 °C até 250 °C e, de um modo preferido, no intervalo de 180 °C até 210 °C. O etileno é feito reagir com o 2,5-furanodicarboxilato a uma pressão no intervalo de 170,273 kPa até 13890,840 kPa (10 libras por polegada quadrada de calibre (psig) até cerca de 2000 psig). De um modo mais preferido, a pressão de etileno está no intervalo de 446,063 kPa até 6996,082 kPa (50 psig até 1000 psig, sendo mais preferido 790,801 kPa até 2169,752 kPa (100 psig até 300 psig). O 2,5-furanodicarboxilato deve ser feito reagir durante 60 minutes até 480 minutos e, de um modo preferido, durante 90 minutos até 120 minutos.

O TA pode ser recuperado arrefecendo a mistura de reacção até à temperatura ambiente e, depois, filtrar os sólidos do sobrenadante.

O processo da presente invenção produz eficazmente TA sem a utilização de uma matéria-prima de alquilo aromático convencional, tal como paraxileno. Através da reacção de 2,5-furanodicarboxilato com etileno na presença de um solvente para produzir um éter bicíclico; e, depois, desidratar o éter bicíclico, a requerente verificou surpreendentemente que é produzida uma composição de TA de elevada pureza. De facto, a pureza do TA é comparável àquela de PTA convencional purificado por hidrogenação do produto em bruto da oxidação do paraxileno e é suficiente para a conversão directa por reacção com, pelo menos, um glicol em poliéster adequado para a preparação de fibra e película sem a necessidade de qualquer purificação adicional.

Também, o processo inventivo não produz produtos de oxidação parcial normalmente produzidos como produtos secundários em processos de oxidação do paraxileno convencionais. Estes produtos secundários incluem 4-carboxibenzaldeído e outros contaminantes, tais como ácido p-toluico, p-tolualdeído e ácido benzóico, sendo todos eles normalmente encontrados em processos de PTA comercial. Óxidos de carbono normalmente associados com a decomposição do ácido acético estão também substancialmente ausentes (*i. e.*, podem existir níveis vestigiais do dióxido de carbono produzido a partir de uma reacção de descarboxilação do 2,5-furanodicarboxilato) do processo actual, como o são os corpos coloridos produzidos durante a oxidação de fase líquida do paraxileno.

Além disso, utilizando um 2,5-furanodicarboxilato como uma matéria-prima alternativa na presente invenção permite a produção de TA sem a utilização de ácido acético, catalisadores ou oxigénio, sendo todos eles encontrados em processos de PTA convencionais. Deve ser sublinhado que, embora os catalisadores não sejam necessários na prática desta invenção, podem ser utilizados catalisadores não convencionais possuindo acidez de Lewis incluindo, mas não limitados a, 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 taxas de reacção. Para além disso, a utilização de um 2,5-furanodicarboxilato permite a utilização de uma matéria-prima renovável para a produção de TA.

Além disso, a composição de TA da presente invenção simplifica ou elimina os passos de purificação convencional que

utiliza tipicamente utilize catalisadores de paládio dispendiosos.

EXEMPLOS

Os exemplos seguintes pretendem ser ilustrativos da presente invenção e ensinar a um especialista na técnica como fazer e utilizar a invenção.

Exemplo 1

Foram combinados 5 gramas de FDCA (disponíveis a partir de Atlantic Chemical Company) e 100 gramas de água destilada e desionizada (D&D) numa autoclave e depois pressurizado com etileno e aquecido durante 120 minutos. Após o tempo de reacção ter decorrido, a unidade foi arrefecida e despressurizada, e a mistura de reacção (*i. e.*, uma mistura de sólidos coberta pelo solvente de reacção, que é conhecido como o "líquido mãe") foi recolhida. Esta mistura foi então separada por filtração para produzir um bolo filtrado (*i. e.*, sólidos) e o líquido mãe. Tanto o bolo filtrado como o líquido mãe foram analisados através de cromatografia líquida a pressão elevada (HPLC).

Como apresentado abaixo na Tabela 1, à medida que as condições de reacção se tornaram mais severas através do aumento da temperatura e da pressão, não apenas foi produzido TA num passo, *i. e.*, num recipiente de um único reactor, mas o seu rendimento também foi aumentado. Nas condições suaves do Exemplo Nº 1A, quando foi utilizado 790,801 kPa (100 psig) de etileno a

uma temperatura de 100 °C, não foi observado TA através de análise HPLC após 120 minutos. No Exemplo N° 1B, o aumento apenas da temperatura para 150 °C produziu uma concentração vestigial de TA no líquido mãe. Aumentando apenas a pressão de 790,801 para 1480,276 kPa (100 até 200 psig), enquanto se mantém a temperatura a 100 °C no Exemplo N° 1C, a concentração de TA no líquido mãe aumentou. Aumentando ainda mais a pressão do etileno e a temperatura no Exemplo N° 1D para 1480,276 kPa (200 psig) e 200 °C, respectivamente, verificou-se que o bolo filtrado contém um nível de TA mensurável de 372 ppmw. Por último, no Exemplo N° 1E, a carga do FDCA foi aumentada de 5 para 10 gramas e a pressão do etileno foi ainda mais aumentada para 1825,014 kPa (250 psig), enquanto se mantém a temperatura a 200 °C. Não foram observados sólidos insolúveis na mistura de reacção. Foi obtida uma amostra de material líquido homogéneo e deixada secar para deixar para trás os sólidos que tinham sido solúveis no líquido homogéneo. A concentração total de sólidos, que foi determinada pesando o resíduo da amostra evaporada, dividindo pelo peso total do líquido mãe e multiplicando por 100, foi 4,2785% em peso. Do resíduo evaporado, verificou-se conter 3504 ppmw de TA.

Com base nestes resultados e na quantidade de FDCA carregado, foi estimado que o TA foi produzido num rendimento de 0,14 mol%. A presença de ácido 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxílico foi também observada por análise de HPLC. Assim, como demonstrado na Tabela 1, o processo inventivo produziu com sucesso TA a partir de FDCA. Além disso, porque não foi utilizado paraxileno, o TA foi produzido na ausência de 4-carboibenzaldeído e corpos coloridos normalmente associados com oxidação do paraxileno.

Tabela 1

Exemplo Nº	1A	1B	1C	1D	1E
Carga do reactor (g)					
FDCA	5	5	5	5	10
Água D&D	100	100	100	100	100
Etileno (psig)	(100) 790,801 kPa	(100) 790,801 kPa	(200) 1480,276 kPa	(200) 1480,276 kPa	(250) 1825,014 kPa
Temperatura (°C)	100	150	100	200	200
Tempo (min)	120	120	120	120	120
Equilíbrio de material (%)	88	82	81	103	94
Produtos (ppmw)					
TA (líquido mãe)	Nenhum	0,801	4,56	N/A	N/A
TA (bolo filtrado)	Nenhum	Nenhum	Nenhum	372	3 504

Exemplo 2

Foram aplicados 100 gramas de FDCA, 800 gramas de metanol, 9,41 gramas de ácido fosfórico (85%), e 1,26 gramas de água num reactor de pressão elevada equipado com uma entrada e uma saída de gás. O reactor foi selado, cheio e passado por azoto nove vezes. A entrada e a saída foram, depois, fechadas e a mistura de reacção foi agitada e aquecida até 200 °C durante nove horas. O reactor foi arrefecido, registado, e 878,95 gramas do conteúdo total do reactor foram recolhidas. Foi realizada uma análise por cromatografia gasosa nos sólidos para revelar as seguintes percentagens de área do pico de cromatografia gasosa: 63% DM FDCA, 21% FDCA monometilo e 14,9% de FDCA que não reagiu. Estimaram-se estarem presentes 1,1% de desconhecidos.

O DM FDCA foi separado dos outros componentes por filtração dos sólidos. Os sólidos foram lavados duas vezes com metanol fresco e, depois, seco a 60 °C sob um leve vácuo a 3,6 kPa (27 mmHg) para produzir cerca de 44,813 gramas de sólidos. Este

material foi depois analisado por cromatografia gasosa - espectrometria de massa para revelar as seguintes áreas normalizadas de picos: 95,0% de DM FDCA, 3,2% de FDCA de monometilo e 1,90% de FDCA.

Foram adicionadas 5 gramas de DM FDCA e 60,5 gramas de tolueno foram adicionadas num reactor de Parr. O reactor foi selado e pressurizado com etileno a 1825,014 kPa (250 psig). A mistura foi aquecida com agitação a 120 - 125 °C e, depois, mantida durante cerca de sete horas. O reactor foi arrefecido e despressurizado, e foram recolhidas 60,125 gramas do efluente total do reactor. A pasta foi filtrada e os sólidos foram inicialmente secos de um dia para o outro a 65 a 70 °C sob a pressão ambiente e, depois, seco a 100 °C e sob vácuo a 3,6 kPa (27 mmHg) durante 30 minutos. A análise dos sólidos filtrados revelou os seguintes componentes e as suas concentrações correspondentes em percentagem em peso: 39,7% de DM FDCA, 0,699% de FDCA monometilo, 0,011% de FDCA e 0,015% de TA.

Este procedimento foi repetido, excepto que a temperatura foi fixada a 190-195 °C durante aproximadamente cinco horas. A análise dos sólidos revelou as seguintes concentrações de percentagem em peso: 39,1% de DM FDCA, 0,47% de monometilo de FDCA, 0,21% de FDCA e 0,021% de TA.

Com base nestes resultados, o processo inventivo produziu com sucesso TA a partir de DM FDCA e, surpreendentemente, não foi produzido tereftalato de dimetilo. Um especialista na técnica teria esperado que o éster de dimetilo permanecesse como parte da molécula através da sequência da reacção. Além disso, porque o DM FDCA foi utilizado como a matéria-prima, em vez de

um alquilo aromático convencional, o TA foi produzido na ausência de óxidos de carbono normalmente associados com a decomposição do solvente, impurezas e corpos coloridos. Além disso, estas observações revelaram que o FDCA pode ser utilizado directamente ou como um derivado de éster para produzir o produto desejado, TA.

Lisboa, 24 de Agosto de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de ácido tereftálico compreendendo:

    a. fazer reagir um 2,5-furanodicarboxilato com etileno na presença de um solvente a uma temperatura de 100 °C a 250 °C e uma pressão de 170,273 kPa a 13890,840 kPa (10 psig a 2000 psig), para produzir um éter bicíclico; e

    b. desidratação do éter bicíclico a uma temperatura de 100 °C a 250 °C.

2. Processo da reivindicação 1, em que o 2,5-furanodicarboxilato é derivado de biomassa.

3. Processo da reivindicação 2, em que o 2,5-furanodicarboxilato é derivado de biomassa através dos passos compreendendo:

    a. conversão da biomassa num açúcar compreendendo frutose, sacarose e suas misturas;

    b. conversão do açúcar em 5-hidroximetilfurfural; e

    c. oxidação do 5-hidroximetilfurfural em 2,5-furanodicarboxilato.

4. Processo da reivindicação 1, em que o 2,5-furanodicarboxilato é ácido 2,5-furanodicarboxílico.

5. Processo da reivindicação 4, em que o solvente é seleccionado do grupo consistindo em água, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois C_1 a C_{10}, cetonas C_2 a C_6, e ésteres C_2 a C_{10}.

6. Processo da reivindicação 5, em que o solvente é água.

7. Processo da reivindicação 4, em que o éter bicíclico é ácido 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxílico.

8. Processo da reivindicação 1, em que o 2,5-furanodicarboxilato é 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo.

9. Processo da reivindicação 8, em que o solvente é seleccionado do grupo consistindo em hidrocarbonetos aromáticos, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois C_1 a C_{10}, cetonas C_2 a C_8 e ésteres C_2 a C_{10}.

10. Processo da reivindicação 9, em que o solvente é tolueno.

11. Processo da reivindicação 8, em que o éter bicíclico é 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-2-eno-1,4-dicarboxilato de dimetilo.

12. Processo da reivindicação 1, em que o 2,5-furanodicarboxilato é uma mistura de ácido 2,5-furanodicarboxílico e 2,5-furanodicarboxilato de dimetilo.

13. Processo da reivindicação 12, em que o solvente é seleccionado do grupo consistindo em água, hidrocarbonetos aromáticos, dimetilsulfóxido, N-metil-2-pirrolidinona, N,N-dimetilformamida, álcoois C_1 a C_{10}, cetonas C_2 a C_8, e ésteres C_2 a C_{10}, e suas misturas.

14. Processo da reivindicação 1, em que o éter bicíclico é desidratado quando o éter bicíclico é produzido.

15. Processo da reivindicação 1, em que o éter bicíclico é isolado antes do éter bicíclico ser desidratado.

16. Processo da reivindicação 1, em que o 2,5-furanodicarboxilato é feito reagir com etileno e o éter bicíclico é desidratado a uma temperatura no intervalo de 180 °C a 250 °C.

17. Processo da reivindicação 1, em que o 2,5-furanodicarboxilato é feito reagir com etileno a uma pressão no intervalo de 770,801 kPa a 1389,840 kPa (100 psig a 2000 psig).

18. Processo da reivindicação 1, em que o 2,5-furanodicarboxilato é feito reagir durante 60 minutos a 480 minutos.

Lisboa, 24 de Agosto de 2012