



República Federativa do Brasil
Ministério da Economia
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) BR 112014016185-2 B1



(22) Data do Depósito: 29/12/2011

(45) Data de Concessão: 12/02/2019

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE ÁCIDO 2,4-FURANDICARBOXÍLICO E ÁCIDO 2,5-FURANDICARBOXÍLICO

(51) Int.Cl.: C07D 307/68.

(73) Titular(es): BRASKEM S.A..

(72) Inventor(es): JACCO VAN HAVEREN; SHANMUGAM THIYAGARAJAN; AUGUSTO TERUO MORITA.

(86) Pedido PCT: PCT BR2011000502 de 29/12/2011

(87) Publicação PCT: WO 2013/096998 de 04/07/2013

(85) Data do Início da Fase Nacional: 30/06/2014

(57) Resumo: RESUMO Patente de Invenção: "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE ÁCIDO 2,4-FURANDICARBOXÍLICO E ÁCIDO 2,5-FURANDICARBOXÍLICO (FDCA) POR MEIO DE REAÇÃO DE DISMUTAÇÃO, MISTURA DE 2,4-FDCA E 2,5-FDCA OBTENÍVEL POR MEIO DESTA, 2,4-FDCA OBTENÍVEL POR MEIO DESTA E USO DE 2,4-FDCA". A presente invenção refere-se a um processo para a produção de uma mistura que compreende ácido 2,4-furandicarboxílico (2,4-FDCA) e ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA) através da rotina de dismutação, usando como produtos de oxidação de compostos de base de furfural. Esta invenção também se refere a um processo para a produção de 2,4-FDCA como um resultado de uma rotina de dismutação e ao uso de 2,4-FDCA como um monômero ou comonômero para sintetizar ésteres ou quaisquer compostos que podem gerar macromoléculas, tais como poliésteres.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE UMA MISTURA DE
ÁCIDO 2,4-FURANDICARBOXÍLICO E ÁCIDO 2,5-
FURANDICARBOXÍLICO".**

Campo da Invenção

[001] A presente invenção refere-se à produção de ácido 2,4-furandicarboxílico (2,4-FDCA) através da rotina de dismutação, usando como produtos de oxidação de compostos base de furfural. Esta invenção também se refere à mistura compreendendo 2,5-FDCA e 2,4-FDCA como um resultado de uma rotina de dismutação e ao uso de 2,4-FDCA como um monômero ou comonômero para produzir macomoléculas.

Técnica Anterior

[002] Existe um interesse imenso no uso de ácidos furandicarboxílicos como um monômero para produzir polímeros. Até aqui, isto foi completamente focado em ácido 2,5-furandicarboxílico (2,5-FDCA), o monômero para a produção de PEF (poli(etileno 2,5-furadicarboxilato)) e outros polímeros. Esta resina foi considerada como um dos substitutos potenciais para PET (polietileno tereftalato) por que ela oferece propriedades similares e pode ser produzida a partir de fontes renováveis. O potencial de ácido 2,4-furandicarboxílico até agora foi negligenciado por pesquisadores, apenas algumas rotinas de produção foram descritas.

[003] O artigo "Reaction of Vanillin and its Derived Compounds. XIV. 2,4-Furanedicarboxylic Acid from Vanillin" (Pearl *et al.*) menciona Feist *et al.*, onde a produção de 2,4-FDCA de metil coumalato foi explicada. Entretanto, tal precursor é muito mais caro do que os ácidos furoicos. O uso de vanilina é também analisado no papel, porém a

produção foi menor do que 3%. O meio de reação para a síntese de vanilina é muito complexo.

[004] Hachihama *et al.* descrevem, em "Syntheses of Poliesters containing Furan Ring", a síntese de 2,4-FDCA através de um processo de quatro etapas, partindo de 2 moles de ácido málico, por meio de metil coumalato, em uma produção total menor do que 15% e sem formação de subproduto valioso. O método partindo de ácido málico não apenas resulta em uma produção muito baixa, porém também compreende etapas que requerem reagentes estequiométricos como HBr e diversos sistemas de solvente complexos e diferentes como ácido sulfúrico, metanol e clorofórmio.

[005] O artigo também descreve um exemplo de um poliéster com base em 2,4-FDCA. O ponto de fusão de tal polímero é menor do que aquele de alguns com base em 2,5-FDCA, porém os dados fornecidos são excessivamente limitados para retirar qualquer conclusão acerca das propriedades potenciais de tal resina.

[006] O artigo italiano "*Ricerche sulla migrazione del gruppo carbossilico nei sistemi eterociclici - Nota I. Sulla preparazione dell'acido 2-5-furandicarbossilico da acido furoico*" (Andrisano *et al.*) descreve a síntese de 2,5-FDCA através da rotina de dismutação.

[007] Andrisano *et al.*, reportaram que o sal de potássio de ácido furoico quando aquecido até 250 a 300°C em atmosfera de nitrogênio, sofre descarboxilação em furano com carboxilação simultânea na posição 5 em 2,5 furandicarboxilato de dipotássio.

[008] Esta reação de dismutação subseqüentemente foi negligenciada na recente atenção quanto ao desenvolvimento de rotinas para 2,5-FDCA. O que esta rotina deve ter é, contudo, claro a partir da dismutação ou recombinação térmica de sais alcalinos de carboxilatos aromáticos em dicarboxilatos aromáticos simétricos. Esta reação é conhecida como a reação de Henkel (também chamada de processo de

Raecke) e é geralmente realizada na presença de cádmio e outros sais de metal. Como mencionado anteriormente, este processo dicarboxilatos aromáticos simétricos (que podem ser acidificados para produzir ácidos dicarboxílicos). Desse modo, é altamente inesperado que a dismutação de K-furoato produz um composto assimétrico como o 2,4-FDCA.

[009] Portanto, considerando os problemas de baixa produção, número excessivo de etapas de processo, da presença de subprodutos indesejados e do custo dos reagentes, o objetivo desta invenção é fornecer uma rotina para sintetizar 2,4-FDCA em um processo de 2 etapas de biomassa econômica (produtos derivados de furfural), com produção elevada e ausência de subprodutos tóxicos. Aqui até agora, houve pouca pesquisa sobre as propriedades do poliéster com base em 2,4-FDCA, e virtualmente nenhum estudo analisando seu impacto como comonômero em PEF ou outros polímeros e produtos. A combinação daqueles monômeros de 2,5-FDCA e 2,4-FDCA pode gerar um efeito sinérgico tal como aquele de etileno tereftalato e etileno isoftalato na estrutura macromolecular e propriedades de PET tal como cristalização e ponto de fusão.

Sumário da Invenção

[0010] O objetivo desta invenção é fornecer um processo para produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA submetendo os sais de ácido furoico à reação de dismutação, catalisada por sais de metal, compreendendo as etapas de:

a) Oxidação de compostos de furfural na presença de catalisadores e solução alcalina a fim de obter sais de ácido furoico biobaseados;

b) Aquecimento de sais de ácido furoico sob agitação na presença de um catalisador com base em metal e resfriamento da mistura reacional até a temperatura ambiente;

c) Coleta do furano obtido no item (b) a fim de obter a mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA;

d) Opcionalmente, filtragem do material insolúvel preto da mistura reacional obtido no item (c) e acidificação da mistura reacional a fim de coletar a 2,5-FDCA;

e) Opcionalmente, submissão da mistura obtida no item 1 (c), a um método de extração ou outro de separação a fim de purificar 2,4-FDCA.

[0011] O objetivo desta invenção também compreende a mistura de 2,5-FDCA e 2,4-FDCA como um resultado de uma rotina de dismutação, o 2,4-FDCA obtido pelo processo de reação de dismutação e do uso de 2,4-FDCA para sintetizar compostos químicos que podem ser polimerizados tal como ésteres é também o objetivo desta invenção.

Breve Descrição das Figuras

[0012] Figura 1: Reação de dismutação suportada pela geração de K-furoato da mistura de precursores de ácidos dicarboxílicos (que serão também acidificados) e furano.

[0013] Figura 2: Análise de H RMN mostrando os três prótons para furoato em relação igual, sem qualquer outro sinal além do solvente de RMN, confirmando que o furfural foi convertido completamente e seletivamente em furoato de sódio.

[0014] Figura 3: Espectro de H RMN de 85 % de 2,4-FDCA puro (o sinal a 4,7 ppm é HDO)

Descrição Detalhada da Invenção

[0015] O objetivo desta invenção é fornecer um processo para produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA submetendo-se os sais de ácido furoico à reação de dismutação (veja a figura 1), catalisado por sais de metal, compreendendo as etapas de:

a) Oxidação de compostos de furfural na presença de catalisadores e solução alcalina a fim de obter sais de ácido furoico bioba-

seados;

b) Aquecimento de sais de ácido furoico sob agitação na presença de um catalisador com base em metal e resfriamento da mistura reacional até a temperatura ambiente;

c) Coleta do furano obtido no item (b) a fim de obter a mistura de 2,4 FDCA e 2,5-FDCA;

d) Opcionalmente, filtragem do material insolúvel preto da mistura reacional obtido no item (c) e acidificação da mistura reacional a fim de coletar a 2,5-FDCA;

e) Opcionalmente, submissão da mistura obtido no item 1 (c), ao método de extração ou outro de separação a fim de purificar 2,4-FDCA.

[0016] A oxidação de furfural da primeira etapa é feita na presença de catalisador de Au/TiO₂. O Au/TiO₂ é otimizado para esta reação. Furfural, Au/TiO₂ e NaOH em água foram carregados no reator e pressurizados com oxigênio (3×10^5 Pa de O₂) e agitados a 600rpm e a 50°C durante 3 a 5 horas. O produto de ácido furoico é também convertido em um sal de ácido furoico, que pode ser potássio, sódio, céσιο e preferivelmente potássio. Outras fontes renováveis podem ser usadas para produzir os furoatos.

[0017] O sal de ácido furoico e um catalisador de sal de metal são em seguida aquecidos sob agitação durante um intervalo variando de 1 hora a 5,5 horas, preferivelmente 5 horas. A temperatura do sistema varia de 220 °C a 280 °C, preferivelmente 260 °C (temperatura de banho de sal, não a temperatura interna.) O catalisador é escolhido de sais de metal de transição, sais de metal alcalino terroso, preferivelmente FeCl₂, CdI₂, Zn(OTf)₂ ou ZnCl₂. Quando o catalisador de FeCl₂ é usado, a mistura reativa é colocada sob um fluxo leve de N₂. Entre a ampla faixa catalisadores usados, ZnCl₂ (20 % em mole) foi constatado ser ativo (melhor) e os resultados obtidos são comparáveis ou ain-

da melhores do que o catalisador de CdI_2 que foi analisado como o melhor catalisador por Andrisano quanto à reação de dismutação de K-Furoato.

[0018] A reação foi interrompida após o tempo especificado e resfriada para temperatura ambiente em 2 horas. O furano é coletado por meio de uma armadilha Dean-Stark e um banho de CO_2 -acetona-gelo. Após resfriamento, água é adicionada e o material insolúvel preto é filtrado e sob acidificação o 2,5-FDCA foi coletado. HCl a 12 N é usado para acidificar a mistura reacional até alcançar o pH 1. 2,5-FDCA é precipitado imediatamente da mistura reacional. Análise de RMN mostra que existe um grau elevado de conversão de K-furoato que permite precisar a quantidade de 2,4-FDCA na mistura do produto.

[0019] O uso do processo descrito aqui permite a produção de 2,4-FDCA de pelo menos 7 % por peso, preferivelmente pelo menos 15 a 20 % por peso, mais preferivelmente 32 % por peso pelo menos (a fração restante dos produtos é basicamente 2,5-FDCA). Além disso, a presente invenção representa as seguintes vantagens:

- a produção de 2,4-FDCA de furoatos derivados de alimentador de matéria-prima renovável e barato, por exemplo, furfural

- a produção de 2,4-FDCA através de um processo de 2 etapas simples que não produz nenhum subproduto nocivo, tóxico ou indesejável (o principal subproduto, furano, tem realmente aplicações altamente interessantes)

- o uso de um catalisador de ferro, mais econômico do que os catalisadores de metais usuais e ambientalmente mais benignos.

[0020] O diácido obtido com a presente invenção pode ser útil para produzir compostos químicos que podem ser monômeros úteis para a indústria de polímero e outras indústrias, tais como indústrias de solventes, lubrificantes, plastificantes. Além disso, estes compostos com base em 2,4-FDCA podem ser usados para produzir poliésteres.

[0021] Os seguintes exemplos ilustram a presente invenção, entretanto, não limitam o escopo da invenção.

Exemplo 1: Procedimento para preparação de ácido furoico de furfural:

Oxidação de furfural

[0022] Furfural (3,00 gramas, 31,22 mmol) foi dissolvido em 40 ml de água. Um equivalente (31,75 mmol; 1,02 eq) de base (NaOH) e 0,012 gramas de catalisador Au/TiO₂ (ex-Strem-Autek; 1,2 % por peso de Au, tamanho de partícula de Au 2 a 3 nm) foram adicionados à solução de furfural em água. O vaso de reação de 100 ml (*glasuster picoclave* Buchi) foi fechado e agitação suspensa foi aplicada. Pressão de oxigênio (303974,99 Pa de O₂) foi aplicada à mistura reacional. A mistura reacional foi colocada a 50 °C. Após uma hora de reação, a pressão caiu aproximadamente em uma atmosfera e o vaso de reação foi repressurizado para 303974,99 Pa de O₂ e subsequentemente agitado durante a noite. Após agitação durante a noite, a agitação da reação foi interrompida e o catalisador foi filtrado. O solvente (água) foi removido por um evaporador giratório e aplicação de vácuo. A produção de furoato de sódio foi de 94,9 %.

[0023] O uso de catalisadores de ouro na reação acima, frequentemente é um pouco mais seletivo do que outros catalisadores com base em metal, tal como Pt ou Pd e sob as circunstâncias usadas na reação, a combinação de um catalisador heterogêneo que age sob as mesmas condições básicas requeridas para a reação de dismutação subsequente é vantajosa.

[0024] A análise de H RMN (veja figura 2) mostrou os três prótons para furoato em relação igual, sem qualquer outro sinal, além do solvente de RMN, confirmando que o furfural foi completamente convertido e seletivamente em furoato de sódio. Na ausência de base nenhuma reação ocorre.

[0025] Esta reação demonstra a eficiência na obtenção de sais de

furoato a partir de furfural, que podem servir com entrada para a subsequente reação de dismutação.

Exemplo 2: Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA

[0026] 6,00 gramas de K-furoato (39,95 mmol) e 2,20 gramas de CdI_2 (6,01 moles) foram bem moídos juntos e carregados em um vaso de reação flange de 3 gargalos. A mistura foi em seguida aquecida em um banho de sal a 265°C com agitação usando um agitador suspenso mecânico sob fluxo contínuo (muito lento) de nitrogênio. Durante o curso da reação, o furano formado foi coletado por meio de uma armadilha Dean-Stark e um banho gelado de CO_2 /acetona (-78°C), produzindo furano de 1,35 gramas (95 % da quantidade teórica). Após 4 horas, a reação foi interrompida e deixada resfriar em temperatura ambiente durante 1 hora. Desse modo, a substância sólida, dura, preta, obtida foi dissolvida em água (50 mL). Uma quantidade residual de material preto insolúvel em água foi filtrada e o filtrado de cor amarelo profundo foi acidificado usando HCl a 12 N (até o pH:1). 2,5-FDCA foi precipitado e filtrado. 60,9 % da quantidade teórica de 2,5-FDCA foram isolados. Análise de RMN da mistura reacional após filtragem do material preto insolúvel mostrou que o K-furoato foi convertido acima de 90 % e que existe uma mistura estando presente de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA, em uma relação de 0,32:0,68. Com base nisto e nos 60,9 % de 2,5-FDCA isolado, pode-se calcular que o K-furoato foi dismutado em uma mistura de ácidos furandicarboxílicos em 89 % da produção teórica.

Exemplo 3: Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA seguido por isolamento de 2,5-FDCA

[0027] 5,3 gramas de K-furoato (35,4 moles) e 0,97 gramas (7,65 moles) de catalisador de FeCl_2 foram bem moídos juntamente e carregados em um vaso de reação flange plano de 3 gargalos. A mistura foi

em seguida aquecida em um banho de sal a 250 °C com agitação usando um agitador suspenso mecânico sob fluxo contínuo (muito lento) de nitrogênio. Durante o curso da reação, o furano formado foi coletado por meio de uma armadilha Dean-Stark e um banho gelado de CO₂-acetona (-78°C). Após 5,5 horas, a reação foi interrompida e deixada resfriar em temperatura ambiente durante 1 hora. Desse modo, as substâncias sólidas, duras, pretas obtidas foram dissolvidas em água (45 mL). Uma quantidade residual de material preto insolúvel em água foi filtrada e o resíduo de cor amarelo profundo foi acidificado usando HCl a 12 N (até o pH:1). 2,5 FDA foram precipitados e filtrados. 60,9 % da quantidade teórica de 2,5 FDA foram isolados. A análise de RMN da mistura reacional após filtragem do material preto insolúvel mostrou que o K-furoato foi dismutado acima de 81 % e que existe uma mistura estando presente de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA, em uma relação de 0.21: 0,79. Com base nisto e os 60,9 % de 2,5-FDCA isolado, pode-se calcular que o K-furoato foi dismutado em uma mistura de ácidos furandicarboxílicos em 75 % da produção teórica.

Exemplo 4 - Procedimento para Purificação de ácido 2,4-furandicarboxílico:

[0028] A mistura bruta reacional (2,4-FDCA, 2,5-FDCA, ácido 2-Furoico e Cdl₂) foi submetida à extração *soxhlet* usando acetona durante 8 horas. Após resfriamento para temperatura ambiente, o pó cristalino branco insolúvel em acetona foi analisado por RMN que não mostrou nenhum sinal de próton. A parte solúvel em acetona foi recuperada e o solvente foi evaporado sob pressão reduzida no evaporador giratório. A análise de RMN mostrou a presença de 2,4-FDCA, 2,5-FDCA e ácido 2-furoico na mistura bruta. A mistura foi em seguida vigorosamente agitada com clorofórmio durante 10 minutos em temperatura ambiente e filtrada. Este processo foi repetido até o ácido 2-furoico ser completamente removido da mistura. O produto foi em se-

guida secado em um forno a vácuo a 40°C durante 12 horas. Visto que a diferença de solubilidade de 2,4-FDCA foi comparativamente elevada em acetona em temperatura ambiente, a mesma técnica (adaptada com clorofórmio previamente) foi repetida com acetona para separar o 2,4-FDCA de 2,5-FDCA. Desse modo, a parte solúvel em acetona foi separada, combinada entre si e evaporada sob pressão reduzida em um evaporador giratório produzindo 2,4-FDCA, que não foi 100 % qualitativo, porém menos do que 85 % de pureza (de RMN, veja a figura 3) e a investigação está em progresso para encontrar o meio mais preciso para obter um composto 100% puro de 2,4-FDCA.

Exemplo 5 – Síntese e purificação de Metilésteres de FDCA

[0029] 1,0 g de mistura reacional bruta (consistindo principalmente em 2,4-FDCA, 2,5-FDCA, ácido 2-furoico e uma quantidade de traço de 3,4-FDCA) foi refluxada em HCl metanoico (1,2 M) (10 ml) a 75 °C durante 3 horas. Após conclusão da reação, o solvente foi evaporado em um evaporador giratório sob pressão reduzida. O óleo viscoso amarelo foi dissolvido em etil acetato e lavado com água (15 ml x 2), secado sobre sulfato de magnésio, filtrado e o solvente evaporado. Metil éster de ácido 2,4-furan dicarboxílico altamente purificado e metil éster 2,5-furan dicarboxílico foram obtidos usando separação por cromatografia de coluna usando 6 % de acetato de etila e éter de petróleo como eluentes. Os ésteres foram também recristalizados.

[0030] Embora o anterior tenha sido descrito em alguns detalhes por meio de ilustração para propósitos de clareza e entendimento, será evidente que várias mudanças e modificações podem ser praticadas no escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA por uma rotina desproporcionada, caracterizado pelo fato de compreender as seguintes etapas de:

a) oxidação de compostos de furfural na presença de catalisadores e solução alcalina, em que os catalisadores são selecionados de um grupo consistindo de Au/TiO₂, Au/C, Au/ZnO, Au/Fe₂O₃ ou outros de Au;

b) aquecimento de sais de ácido furoico obtido no item (a) sob agitação na presença de um catalisador com base em metal selecionado dentre sais de metal de transição e/ou sais de metal alcalino terroso, em que a temperatura de aquecimento varia de 220° a 280°C e

resfriamento da mistura reacional até a temperatura ambiente;

c) coleta do furano obtido no item (b);

d) opcionalmente, filtragem do material insolúvel preto da mistura reacional obtido no item (c) e acidificação da mistura reacional;

e

e) opcionalmente, submissão da mistura obtida no item 1 (c), a um método de extração ou outro de separação.

2. Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA por rotina de dismutação de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da quantidade de pressão de oxigênio usada na etapa 1 (a) compreender de 10⁵ a 5x10⁵ Pa.

3. Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA por rotina de dismutação de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da solução alcalina usada na etapa 1 (a) ser escolhida de NaOH, KOH, LiOH, K₂CO₃ ou outra solução alcalina.

4. Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA

e 2,5-FDCA por rotina de dismutação de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da oxidação da etapa 1 (a) ser realizada na temperatura de 0 a 50°C durante 1 a 5 horas;

5. Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA por rotina de dismutação de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato dos sais de ácido furoico convertidos obtidos na etapa 1 (a) compreenderem potássio, sódio, lítio ou césio.

6. Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA por rotina de dismutação de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da temperatura de aquecimento da etapa 1 (b) variar de 220° a 280°C durante 1 a 5,5 horas.

7. Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA por rotina de dismutação de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato do catalisador com base em metal usado na etapa 1 (b) ser escolhido de FeCl_2 ou CdI_2 ou $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ou ZnCl_2 ou ZnI_2 ou misturas dos mesmos.

8. Processo para a produção de uma mistura de 2,4-FDCA e 2,5-FDCA por rotina de dismutação de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato da solução furoica filtrada da etapa 1 (d) ser acidificada com HCl até alcançar o pH 1 a 3.

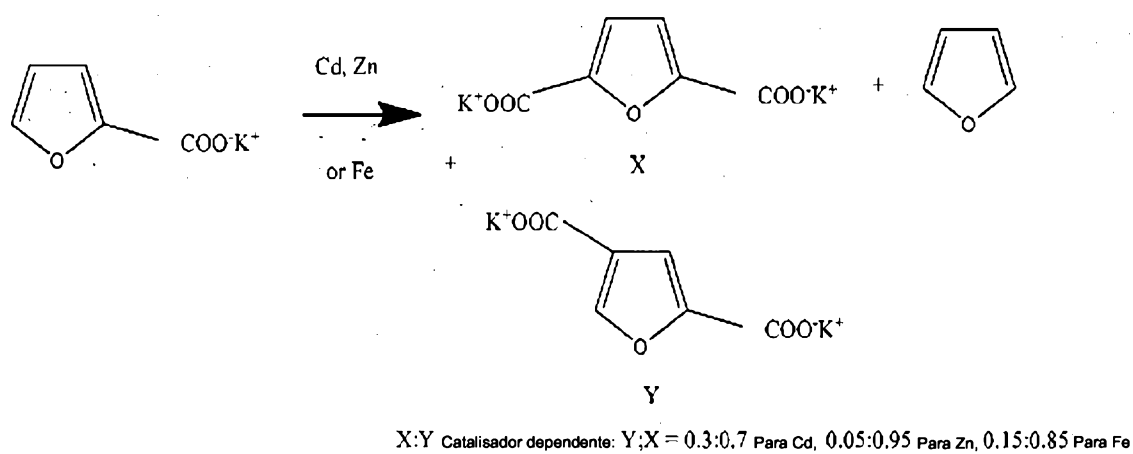


Fig. 1

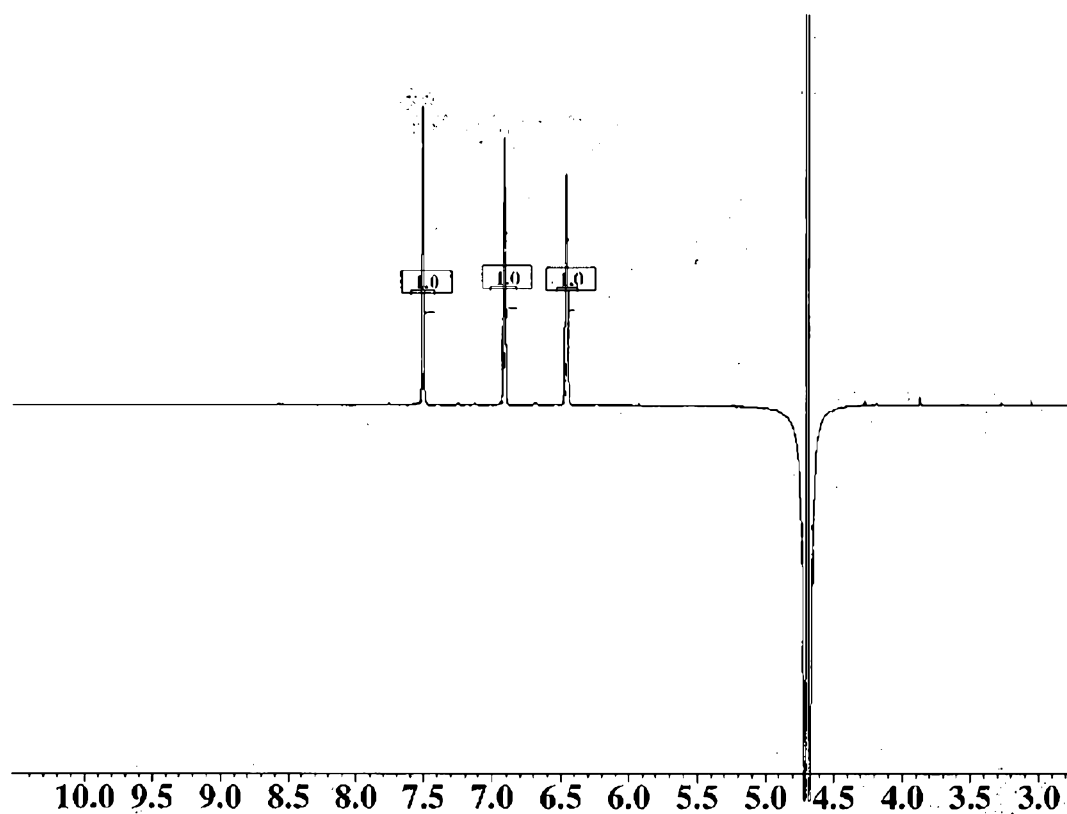


Fig. 2

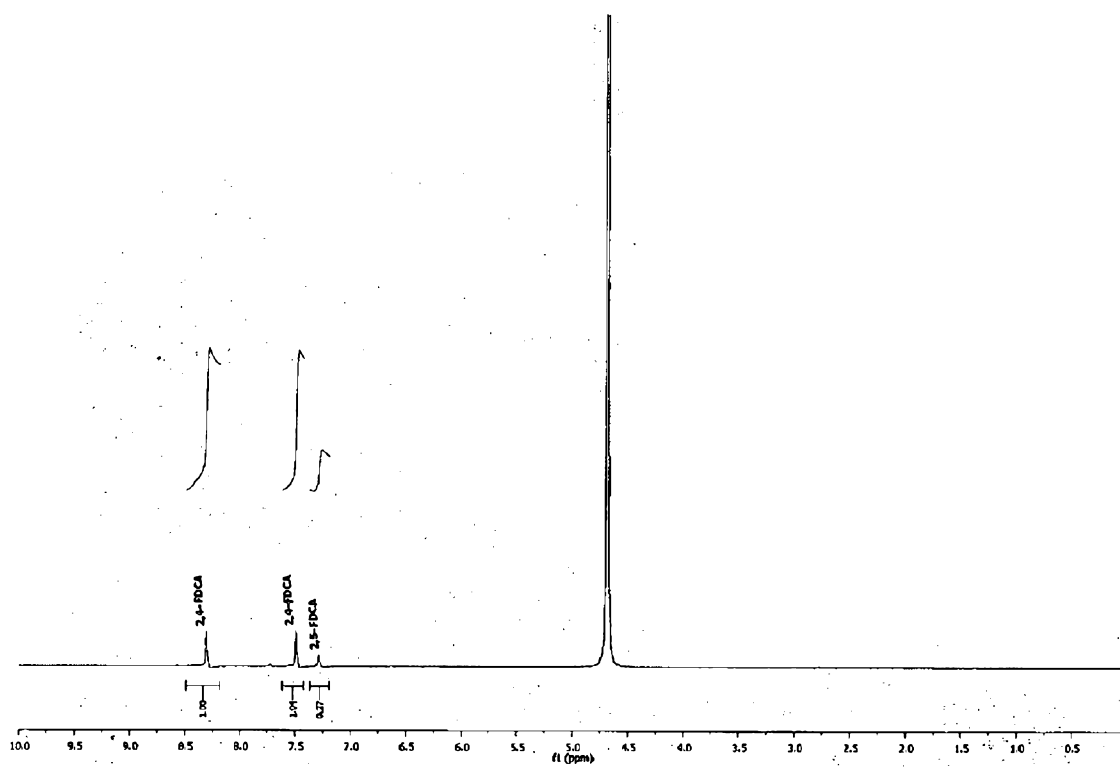


Fig. 3