

Union of Soviet
Socialist Republics



National Committee on
Inventions and Discoveries
of the USSR
Council of Ministers

Inventor's Certificate SPECIFICATION

(11) **448177**

(61) Supplemental to the Inv. Cert. –

(22) Filing date: **30-Oct-72** (21) **1842435/23-4**

with accession of Application No. _____

(23) Priority –

Publication date: **30-Oct-74**. Bulletin No. **40**

Specification publishing date: 29-May-75

(51) Int. Cl.³:
C 07d 5/26

(53) **UDK**
547.725 (088.8)

(72) Inventors: **V.A. Slavinskaya, D.R. Kreyle, S.A. Giller, L.Ya. Kruminya,
D.Ya. Eglite and A.K. Strautinya**
(71) Applicant: **Order of Red Banner of Labor
Institute of Organic Synthesis, Academy of Sciences of Latvia**

(54) A METHOD FOR PRODUCING 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID

VPTB
EXPERT FUND

1

2

The invention relates to the method for producing 2,5-Furandicarboxylic acid, which is widely used as a monomer in the process of synthesis of high-molecular weight compounds, as well as a half-product of the synthesis of physiologically active compounds.

The prior art discloses a method for producing 2,5-Furandicarboxylic acid by way of liquid-phase air oxidation of 5-Hydroxymethylfurfural or 5-Hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid in the presence of homogeneous or heterogeneous catalyst (Pt, Ag₂O – CuO or Pd) under conditions of heating and pressure.

The disadvantages of the disclosed method are low availability of the initial compounds and high cost of the catalyst.

The objective of the invention is to simplify the process technology.

This objective is achieved by subjecting 5-methylfurfural to liquid-phase air oxidation, typically conducted under 115-140°C and air pressure of 10-15 atm, and using as a catalyst

mixed valance metal salts, such as a mixture of cobalt acetate and manganese acetate, as well as bromine-containing compounds, such as ammonium bromide, in the aliphatic carboxylic acid solution.

The oxidation is conducted using a UOSUG-12M unit with Teflon reactor.

The amount of cobalt acetate



constitutes 0.1-0.2 mol, manganese acetate $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ – 0.001-0.002 mol, and ammonium bromide (NH₄Br) – 0.005-0.01 mol per 1 mol of oxidized substance (or per 1.67 l of acetic acid solution).

The proposed method has a number of advantages compared to prior art: it utilizes readily available and inexpensive reagents as the initial compound and catalysts; the method is a one-step process.

The overall conversion of 5-methylfurfural is 91-99%, and the yield of 2,5-Furandicarboxylic acid is 23-36%.

3

Example 1. A reactor is loaded with 6.60 g (0.06 mol) of 5-methylfurfural, 1.868 g (0.0075 mol) of cobalt acetate, 0.024 g (0.001 mol) of manganese acetate and 0.041 g (0.0004 mol) of ammonium bromide. After adding 100 ml of glacial acetic acid, the reaction is conducted for 4.5 h at 118°C and 20 atm of pressure. The flow rate of air is 2 l/min per 1 l of reaction mixture. Once the reaction time has been reached, the temperature is increased to 130°C, pressure – to 30 atm and air flow rate – to 5 l/min.

The process is conducted until oxygen consumption is completely stopped. The oxidate is cooled down, and the residue is filtered and dried at 100°C. The amount of unreacted 5-methylfurfural is 0.58 g.

The yield of 2,5-Furandicarboxylic acid is 3.26 g (36%), (m.p. > 320°C).

Example 2. Reactor is loaded with 3.31 g (0.03 mol) of 5-methylfurfural, 0.967 g (0.004 mol) of cobalt acetate, 0.012 g (0.0005 mol) of manganese acetate and 0.023 g (0.002 mol) of ammonium bromide. After adding 50 ml of glacial acetic acid, the reaction is conducted for 4 h at

4

116°C and 10 atm of pressure. The flow rate of air is 4 l/min per 1 l of reaction mixture. The oxidate is cooled down, and the residue is isolated and dried at 100°C.

The yield of 2,5-Furandicarboxylic acid is 1.32 g (29%).

Subject of the invention

1. A method for producing 2,5-Furandicarboxylic acid using the air oxidation reaction under condition of heating and pressure in the presence of a catalyst in the liquid phase, *wherein*, in order to simplify the process technology, 5-methylfurfural is subject to oxidation and mixed valance metal salts, such as a mixture of cobalt acetate and manganese acetate, as well as bromine-containing compounds, such as ammonium bromide, in the aliphatic carboxylic acid solution are used as a catalyst.

2. The method according to Claim 1, wherein said oxidation is conducted at the temperature of 115-140°C and air pressure of 10-50 atm.

Compiler: R. Karakhanov

Editor: N. Spiridonova

Technical editor: N. Kuklina

Corrector: V. Petrova

Order 944/19

Edition No. 1166

Circulation: 506

By subscription

Research and Development Institute of the State Committee on Inventions and Discoveries,

USSR State Committee On Science And Technology

113035, Moscow, Zh-35, 4/5 Raushskaya nab.

Publishing Center: 2, Sapunova pr.



County of New York
State of New York

Date: August 27, 2015

To whom it may concern:

This is to certify that the attached translation from Russian into English is an accurate representation of the documents received by this office.

The documents are designated as:

- **Inventor's Certificate 448177 - A METHOD FOR PRODUCING 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID**

Mohammed H. Masab, Project Manager in this company, attests to the following:

"To the best of my knowledge, the aforementioned documents are a true, full and accurate translation of the specified documents."

Signature of Mohammed H. Masab



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Зависимое от авт. свидетельства —

(22) Заявлено 30.10.72 (21) 1842435/23-4

с присоединением заявки № —

(32) Приоритет —

Опубликовано 30.10.74. Бюллетень № 40

Дата опубликования описания 29.05.75

(11) 446177

(51) М. Кл. С 07d 5/26

(53) УДК 547.725(088.8)

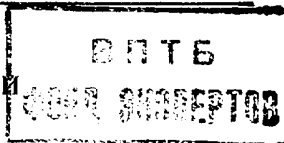
(72) Авторы
изобретения

В. А. Славинская, Д. Р. Крейле, С. А. Гиллер, Л. Я. Круминя,
Д. Я. Эглите и А. К. Страутиня

(71) Заявитель

Ордена Трудового Красного Знамени институт органического
синтеза АН Латвийской ССР

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,5-ФУРАНДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ



1

Изобретение относится к способу получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты, которая широко применяется в качестве мономера при синтезе высокомолекулярных соединений, а также как полупродукт синтеза физиологически активных соединений.

Известен способ получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты жидкофазным окислением 5-оксиметилфурфуrolа или 5-оксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты кислородом воздуха в присутствии гомогенного или гетерогенного катализатора (Pt, Ag₂O—CuO или Pd) при нагревании под давлением.

Недостатками известного способа являются труднодоступность исходных соединений и применение дорогостоящего катализатора.

Цель изобретения — упрощение технологии процесса.

Достигается это тем, что жидкофазному окислению кислородом воздуха, проводимому обычно при 115—140°C и давлении воздуха 10—15 атм, подвергают 5-метилфурфуrol и в качестве катализатора применяют соли металлов переменной валентности, например смесь ацетата кобальта и ацетата марганца, и бромсодержащих соединений, например бромистого аммония, в растворе алифатических карбоновых кислот.

Окисление проводят на установке марки УОСУГ-12М с тефлоновым реактором.

2

Количество ацетата кобальта



составляет 0,1—0,2 моль, ацетата марганца 5 $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0,001—0,002 моль и бромистого аммония (NH₄Br) 0,005—0,01 моль на 1 моль окисляемого вещества (или на 1,67 л раствора уксусной кислоты).

Предложенный способ имеет ряд преимуществ по сравнению с известными: в качестве исходного вещества и катализаторов использованы доступные и дешевые реагенты; способ одностадийный.

Общая конверсия 5-метил-фурфуrolа 15 99%, выход 2,5-фурандикарбоновой кислоты 23—36%.

Пример 1. В реактор загружают 6,60 г (0,06 моль) 5-метилфурфуrolа, 1,868 г (0,0075 моль) ацетата кобальта, 0,024 г (0,001 моль) ацетата марганца и 0,041 г (0,0004 моль) бромистого аммония, добавляют 100 мл ледяной уксусной кислоты и проводят реакцию в течение 4,5 час при температуре 118°C и давлении 20 атм; расход воздуха 2 л/мин на 1 л реакционной смеси. По истечении этого времени температуру повышают до 130°C, давление до 30 атм, расход воздуха до 5 л/мин.

Процесс проводят до полного прекращения 30 поглощения кислорода (1,5 час). Оксидат ох-

лаждают, осадок отфильтровывают и сушат при 100°C. Количество непрореагировавшего 5-метилфурфуrolа 0,58 г.

Выход 2,5-фурандигарбоновой кислоты 3,26 г (36%), (т. пл. > 320°C).

Пример 2. В реактор загружают 3,31 г (0,03 моль) 5-метилфурфуrolа, 0,967 г (0,004 моль) ацетата кобальта, 0,012 г (0,00005 моль) ацетата марганца и 0,023 г (0,002 моль) бромистого аммония, добавляют 50 мл ледяной уксусной кислоты и проводят реакцию в течение 4 час при температуре 116°C, давлении 10 атм и расходе воздуха 4 л/мин на 1 л реакционной смеси. Оксидат охлаждают, осадок отделяют и сушат при 100°C.

Выход 2,5-фурандигарбоновой кислоты 1,32 г (29%).

1. Способ получения 2,5-фурандигарбоновой кислоты с применением реакции окисления кислородом воздуха при нагревании под давлением в присутствии катализатора в жидкой фазе, отличающийся тем, что, с целью упрощения технологии процесса, окислению подвергают 5-метилфурфуrol и в качестве катализатора применяют соли металлов переменной валентности, например смесь ацетата кобальта и ацетата марганца, и бромсодержащих соединений, например бромистого аммония, в растворе алифатических карбоновых кислот.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что окисление проводят при температуре 115—140°C и давлении воздуха 10—50 атм.

Составитель Р. Караханов

Редактор Н. Спиридонова

Техред Н. Куклина

Корректоры: В. Петрова
и О. Данишева

Заказ 944/19

Изд. № 1166

Тираж 506

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета Совета Министров СССР
по делам изобретений и открытий
Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Типография, пр. Сапунова, 2