

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0093902 (43) 공개일자 2012년08월23일
--	---

(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 307/68 (2006.01) B01J 27/08 (2006.01) B01J 23/75 (2006.01) B01J 23/34 (2006.01) (21) 출원번호 10-2012-7010785 (22) 출원일자(국제) 2010년10월06일 심사청구일자 없음 (85) 번역문제출일자 2012년04월26일 (86) 국제출원번호 PCT/NL2010/050654 (87) 국제공개번호 WO 2011/043661 국제공개일자 2011년04월14일 (30) 우선권주장 2003 606 2009년10월07일 네덜란드(NL) 61/249,395 2009년10월07일 미국(US)	(71) 출원인 퓨라닉스 테크놀로지스 비.브이. 네덜란드, 암스테르담 비브이 엔엘-1014, 제케린 그스트라트 29 (72) 발명자 뮈뇨즈 데 디에고, 세자르 네덜란드, 암스테르담 비브이 엔엘-1014, 제케린 그스트라트, 29 내 담, 마테우스 아드리아누스 네덜란드, 암스테르담 비브이 엔엘-1014, 제케린 그스트라트, 29 내 그루터, 헤라르뒤스 요하네스 마리아 네덜란드, 암스테르담 비브이 엔엘-1014, 제케린 그스트라트, 29 내 (74) 대리인 이원희
--	---

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 2,5-퓨란다이카르복시산 및 2,5-퓨란다이카르복시산의 다이알킬 에스테르의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 5-하이드록시메틸퍼퓨랄("HMF"), 5-하이드록시메틸퍼퓨랄의 에스테르, 5-메틸퍼퓨랄, 5-(클로로메틸)퍼퓨랄, 5-메틸푸로산, 5-(클로로메틸)푸로산, 2,5-다이메틸퓨란 및 둘 이상의 이들의 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 함유하는 피드(feed)와 산화제를 140℃ 보다 높은 온도에서 산화 촉매의 존재 하에 접촉시키는 단계를 포함하는 2,5-퓨란다이카르복시산의 제조방법을 개시한다.

특허청구의 범위

청구항 1

5-하이드록시메틸퍼퓨랄("HMF"), 5-하이드록시메틸퍼퓨랄의 에스테르, 5-메틸퍼퓨랄, 5-(클로로메틸)퍼퓨랄, 5-메틸푸로산, 5-(클로로메틸)푸로산, 2,5-다이메틸퓨란 및 둘 이상의 이들의 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 함유하는 피드(feed)와 산화제를 140℃ 보다 높은 온도에서 산화 촉매의 존재 하에 접촉시키는 단계를 포함하는 2,5-퓨란다이카르복시산의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 피드는 5-하이드록시메틸퍼퓨랄("HMF"), HMF의 에스테르, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

상기 산화 촉매는 Co 및 Mn으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 적어도 하나는 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항 또는 제 3항에 있어서,

상기 산화 촉매는 브롬 소스(source)를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 산화 촉매는 Co 및 Mn을 모두 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 산화 촉매는 적어도 하나의 추가 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 추가 금속은 Zr 및/또는 Ce인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 산화제는 산소, 공기 또는 산소를 포함하는 다른 가스들로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제 1항 내지 제 8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 온도는 140 내지 200℃, 가장 바람직하게는 160 내지 190℃인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제 1항 내지 제 9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매 또는 용매 혼합물은 바람직하게는 모노카르복시산 작용기를 함유하는 용매를 포함하며 존재하고, 더욱 바람직하게는 아세트산 또는 아세트산 및 물의 혼합물인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 피드는 알킬 카르복시산의 에스테르 부분을 포함하는 HMF의 에스테르를 포함하되, 상기 알킬기는 최대 6 탄소 원자, 바람직하게는 1 내지 5 탄소 원자를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

5-하이드록시메틸피푸랄("HMF"), 5-하이드록시메틸-피푸랄의 에스테르, 5-메틸피푸랄, 5-(클로로메틸)피푸랄, 5-메틸푸로산, 5-(클로로메틸)푸로산, 2,5-다이메틸퓨란, 및 둘 이상의 이들의 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 함유하는 피드와 산화제를 140℃ 보다 높은 온도에서 산화 촉매의 존재 하에 접촉시키고, 이에 따라 획득된 생성물을 에스테르화 하는 단계를 포함하는 2,5-퓨란 다이카르복시산의 다이알킬 에스테르의 제조과정.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 생성물은 C₁-C₅ 알킬 알코올과 함께 에스테르화 되는 것을 특징으로 하는 제조과정.

청구항 14

상기 C₁-C₅ 알킬 알코올은 메탄올이고, 상기 다이알킬 에스테르는 2,5-퓨란 다이카르복시산의 다이메틸에스테르인 것을 특징으로 하는 제조과정.

청구항 15

탄수화물 소스가 알킬 카르복시산의 존재 하에서 HMF의 에스테르 및 선택적으로 5-하이드록시메틸 피푸랄을 포함하는 피드(feed)에서 분리된 HMF 에스테르 및 선택적으로 5-하이드록시메틸 피푸랄을 포함하는 생성물로 전환되며, 산화촉매, 바람직하게는 코발트 및 망간 및 브롬화물 함유 촉매 존재하에서 적절한 반응조건으로 산화제와 피드(feed)를 접촉시키는 다음 단계를 포함하는 2,5-퓨란다이카르복시산의 제조방법.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 5-하이드록시메틸퍼퓨랄(hydroxymethylfurfural)("HMF") 및/또는 이들의 유도체로부터 2,5-퓨란다이카르복시산(furandicarboxylic acid)("FDCA")을 제조하는 방법에 관한 것이다. FDCA는 특히, 예를 들어 아세톡시메틸퍼퓨랄(acetoxymethylfurfural)(AMF) 또는 하나 이상의 이들의 화합물의 혼합물과 HMF, 예를 들어 AMF 및 HMF의 혼합물로부터와 같은, HMF의 에스테르로부터 생산될 수 있다. 본 발명은 나아가 2,5-퓨란다이카르복시산의 다이알킬 에스테르(dialkyl ester)의 제조 과정에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 디하이드로뮤식산(dehydromucic acid)으로도 또한 알려진, 2,5-퓨란다이카르복시산은 퓨란 유도체이다. 이 유기 화합물은 피티그와 하이젤만(Fittig and Heinzelmann)에 의해 1876년 처음 획득되었다. 첫 논문은 헨리 힐(Henry Hill)에 의하여 1901년 출판되었다.(Am. Chem. Journ. 25, 439). FDCA는 125년도 더 지난 후에야 미국 에너지부에 의하여 미래의 "친환경" 화학 공업을 설립하기 위한 12가지 우선 화학 물질로써 지정되었다. 하지만, 현재까지, FDCA의 생산을 위한 상업적 진행은 존재하지 않는다. 연구실 규모 면에서는 FDCA는 5-하이드록시메틸퍼퓨랄(HMF)에서 합성될 수 있으며, HMF는 포도당, 과당, 및 녹말과 같은 소스를 포함하는 탄수화물에서 획득될 수 있다. 과당과 포도당으로부터 HMF는 3 물의 물의 산성 제거에 의하여 획득된다.
- [0003] HMF의 유도체들은 플라스틱 생산을 위한 잠재적이고 다목적성인 연료 성분 및 전구체로써 확인되었다. FDCA 다이메틸 다이에스테르와 에틸렌 글리콜로부터 폴리에스테르는 1946년 처음 보고되었다(GB 621,971).
- [0004] WO 01/72732에서는 HMF에서 FDCA로의 산화를 개시하고 있다. 보고된 최대 FDCA 수율은 59%이며 105℃에서 획득되었다. 백금기 촉매를 사용하여 액상 매질과 산소하에서 HMF의 산화는 US4977283에 개시되어있다. 타닝(Taarning) 등은. 금계 촉매를 사용한 HMF의 산화를 개시하고 있다(ChemSusChem. 2008, 1, 1-4).
- [0005] 파튼하이머 등은(Adv. Smith. Catal, 2001, 343, pp 102 - 111) 50 내지 125℃ 범위의 온도에서 아세트산 내의 Co/Mn/Br과 같은 금속/브롬화물 촉매와 함께 5-하이드록시메틸퍼퓨랄의 촉매 작용의 공기 산화를 통한 2,5-퓨란다이카르복시산의 합성을 개시하고 있다. Co/Mn/Br 촉매를 사용하여 획득할 수 있는 최대 FDCA 수율은 35.2%(표 3, 실험예 4)이다. 동일 논문의 103쪽에서, 표제 "형성된 생성물" 하에는 "부반응은 알코올의 에스테르화를 통하여 형성되는 더욱 산화력있는 안정 아세트산염..." 기술되고 있으며 이는 명백히 5-하이드록시메틸퍼퓨랄이 아세트산과 반응할 때 시작 물질의 손실이 일어난다. 나아가, 103쪽의 도 1의 반응표에서, 5-(아세톡시메틸)퍼퓨랄은 말단인 것이 표기되어 있다. 본 합성물은 FDCA와 더 이상의 추가 반응이 표기된 바가 없다.(중간 생성물 5-(아세톡시메틸)퓨란-2-카르복시산의 에스테르와는 상반됨). 즉, HMF와 아세트산 용매와의 반응에서 형성되는 5-(아세톡시메틸)퍼퓨랄(AMF)는 FDCA로 산화되지 않으며, 이의 형성은 따라서 수율 손실로 이어진다.
- [0006] 본 결과는 US 2009/0156841에서 확증되었다. US 2009/0156841에 따른 과정의 의도는 FDCA의 획득에 있었지만, 분리되고 FDCA로 잘못 간주된 이 생성물은 사실 시작 물질 아세톡시메틸퍼퓨랄(AMF)이다. 낮은 온도 조건(100℃) 하에 배치되었을 시, AMF는 상당히 안정적이며, 이는 이미 파튼하이머에 의하여 보고된 바있다(상술함).
- [0007] US 2009/0156841에서는 도 8에 ^1H NMR 스펙트럼을 보여주며 이것이 FDCA로 확인된 생성물의 스펙트럼이라 제안하고 있다. 하지만, 이는 틀렸다. 도 8에 보여지는 생성물의 ^1H NMR 스펙트럼은 도 6과 같으며 이는 시작 물질 AMF를 대표하고 있다. FDCA의 ^1H NMR 스펙트럼은 7.26 ppm에서 단일항의 변화를 보이고 있다. 또한, 생성물은

황갈색 고체라 개시하고 있다. 선행 발명가들의 경험 상, AMF는 황갈색 고체이지만 FDCA는 흰색 고체이다. US 2008/0156841에 따른 실험에서는 FDCA가 획득되지 않다고 보여진다.

- [0008] US 2009/0156841의 조건 하에서 실험이 반복적으로 실행되었다. 이러한 비교 실험들은 US 2009/0156841의 조건 하에서의 낮은 AMF 반응도를 확증해준다. 그러므로, 본 기술에 숙련된 자는 따라서 US 2009/0156841에서 보고된 조건, 즉 아세트산에서의 Co/Mn/Br 촉매를 85 내지 110℃ 에서 100 내지 150분의 시간 범위의 조건에서는 AMF에서 흥미로운 만한 수율의 FDCA가 획득될 수 없다는 것을 결론지을 수 있다. US 2009/0156841의 실시예 7에서 50%를 조금 넘는 시작물질이 반응에서 분리된 유일한 생성물이었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명의 일측면에서는 5-하이드록시메틸퍼퓨랄("HMF"), 5-하이드록시메틸퍼퓨랄의 에스테르, 5-메틸퍼퓨랄, 5-(클로로메틸)퍼퓨랄, 5-메틸푸로산, 5-(클로로메틸)푸로산, 2,5-다이메틸퓨란 및 둘 이상의 이들의 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 함유하는 피드(feed)와 산화제를 140℃ 보다 높은 온도에서 산화 촉매의 존재 하에 접촉시키는 단계를 포함하는 2,5-퓨란다이카르복시산의 제조방법을 제공한다. 상기 피드는 선택적으로 5-하이드록시메틸퍼퓨랄을 추가 화합물로 포함할 수 있다.

- [0010] 하기에 서술할 본 발명은 피드에서 상술한 어떤 한 화합물들도 사용할 수 있다. 바람직한 HMF의 에스테르는 알킬 카르복시산의 에스테르 군을 포함하며, 여기서 알킬기는 최대 6개의 탄소원자, 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자, 즉 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 2-부틸, 테트-부틸, 펜틸, 2-펜틸, 네오펜틸, 및 3-펜틸을 포함한다. 특히 바람직한 알킬기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기이다. 메틸에 대한 선호도가 있으며 이는 (5-아세톡시메틸)퍼퓨랄을 제공한다. 따라서, 5-아세톡시메틸퍼퓨랄은 그 자체로서나 HMF와 조합되어, 바람직한 공급원이다.

- [0011] 본 발명의 다른 일측면에서, 우리는 본 발명에 따른 조건 과정 하에서 다른 퓨란계 기질들의 산화를 조사하였다. 우리는 5-(클로로메틸)퍼퓨랄, 5-(클로로메틸)푸로산, 5-메틸퍼퓨랄, 5-메틸푸로산, 및 2,5-다이메틸퓨란을 모두 매우 흥미로운 수율로 FDCA로 전환시킬 수 있었다.

과제의 해결 수단

- [0012] 이를 위하여 본 발명은,
- [0013] 2,5-퓨란다이카르복시산의 제조방법을 제공하며, 여기서 탄수화물 소스(source)는 알킬 카르복시산의 존재 하에서 HMF 에스테르 및 선택적으로 5-하이드록시메틸 퍼퓨랄을 구성하는 생성물로 전환되며, 이로부터 HMF의 에스테르와 선택적으로 5-하이드록시메틸 퍼퓨랄을 포함하는 피드가 분리되고, 나아가 피드를 산화 촉매, 특히 코발트 및 망간 및 브롬을 포함하는 촉매의 존재와 적합한 반응 조건, 특히 140℃ 이상의 온도 하에서 산화제와 접촉시키는 후 단계들을 포함한다.

발명의 효과

- [0014] 코발트 및 망간 모두를 근간으로 하고 브롬화물을 포함하는 산화 촉매를 사용하여, 140℃ 보다 높은 온도에서, 예를 들면 5-(아세톡시메틸)퍼퓨랄(AMF)과 같은, HMF의 유도체를 및 특히 HMF와 선택적으로 조합된 HMF의 에스테르를 FDCA로 산화 시, 높은 수율로 산화된다는 것이 발견된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] WO 2007/104515와 WO 2009/030512에서는, 5-아세트옥시메틸퍼퓨랄(AMF)와 같은 HMF의 에스테르를 생물 자원에서부터 합성하는 것이 개시되어 있다. HMF보다 높은 HMF의 에스테르의 안정성과 향상된 생산 경로와 아세트산의 산화 시 아세트산에서 획득된 아세톡시 기능기가 아세트산으로 유리되는 것과 이러한 에스테르의 친환경 평판 때문에, 이들은 본 발명가들에 의해서 퓨란다이카르복시산계 폴리에스테르의 생산에 사용될 수 있는 퓨란계 단량체의 제조, 예를 들어 PET 또는 FDCA계 폴리아미드(나일론)의 대체안과 같은 경우의 흥미로운 시작점으로 고려되었다. PET를 생산하기 위한 가장 중요한 인습적, 유계 폴리에스테르 단량체는 고순도 텔레프탈산(PTA)와 이의 다이알킬 에스테르 다이메틸 텔레프탈레이트(DMT)이다.
- [0016] AMF는 WO 2007/104515와 WO 2009/030512에서 개시된 생물 자원에서 획득될 수 있다. 과정 조건에 따라서 이러한 참조의 과정에 따라서 획득된 생성물은 HMF를 포함할 수도 있다.
- [0017] 반응의 생성물인 FDCA는 FDCA 또는 이의 다이알킬 에스테르와 적합한 다이올의 반응에 의하여 폴리에스테르의 제조에 사용될 수 있다. 이러한 폴리에스테르 제조는 바람직하게는 에스테르 교환 반응에 의하여 행하여지며, 이에 의해 FDCA의 다이-메틸 에스테르 또는 다이-에틸 에스테르가 사용되며, 여기서 메틸 또는 에틸기들은 에스테르 교환 반응 도중 휘발성 알코올의 형태로 다이올과 교환된다.
- [0018] 산화 촉매제는 다양한 산화 촉매제들에서부터 선택될 수 있으나, 코발트 및 망간 및 적절하게는 브롬 소스(source), 바람직하게는 브롬화물에 기반을 둔 촉매제가 바람직하다.
- [0019] 브롬 소스(source)는 반응 혼합물에서 브롬 이온을 생산하는 모든 화합물이 될 수 있다. 이 화합물들은 브롬화수소, 브롬화 나트륨, 기본 브롬, 벤질브로마이드, 및 테트라브로모에탄(tetrabromoethane)을 포함한다. 또한 알칼리 또는 알칼리 토금속 브롬화물과 같은 다른 브롬화물염 또는 $ZnBr_2$ 과 같은 다른 금속 브롬화물이 사용될 수 있다. 브롬화수소산 또는 브롬화나트륨에 대한 선호도가 있다. 본 명세서에 언급된 브롬화물의 양은 코발트에 비례한 브롬의 양을 측정하는 것을 뜻한다.
- [0020] 본 발명의 전 과정에 사용된 적합한 금속 브롬화물 촉매는 코발트 합성물 및 망간 화합물 및 브롬을 포함하는 화합물로 구성된다. 이러한 화합물들은 반응 혼합물에서 용해되는 것이 바람직하다.
- [0021] 촉매는 Co 및 Mn을 모두 포함하는 것이 바람직하다. 금속 및 브롬화물 촉매는, 브롬화물에 더해서, Co 및 Mn 및 선택적으로 하나 이상의 추가 금속, 특히 Zr 및/또는 Ce를 포함한다. 대안 및 적합한 촉매는 W. 파튼하이머, Catalysis Today 23(2), 페이지 69 내지 158 (1995), 특히 페이지 89 내지 99에 개시되어 있으며, 본 명세서에 참조되었다.
- [0022] 각각의 금속 구성물들은 이들의 알려진 모든 이온 형태에 의해 제공될 수 있다. 금속 또는 금속들은 반응 용매에 용해 가능한 형태인 것이 바람직하다. 코발트 및 망간의 적합한 반대이온의 예로는 탄산염, 아세트산염, 아세테이트 테트라하이드레이트(acetate tetrahydrate), 및 브롬화물이 할로겐화물로 바람직한 할로겐화물을 포함하지만 이로써 제한되지 않는다.
- [0023] 파튼하이머, ibid, 페이지 86 내지 88에 개시되었듯이, 상기 개시된 본 발명의 과정에 사용되기 적합한 용매는 모노카르복시산 작용기를 포함하는 구성물을 적어도 하나는 갖는 것이 바람직하다. 용매는 또한 시약들 중 하나로써 작용할 수도 있다. 과정들은 산기를 포함하지 않는 용매 또는 용매 혼합물에서 진행될 수도 있다. 이 경우, 시약 중 하나는 모노카르복시산 작용기를 포함하지 않는 것이 바람직하다. 적합한 용매는 벤조산 및 이들

의 유도체와 같은 방향성 산들일 수도 있다. 바람직한 용매는 아세트산, 프로피온 산, n-부티르산, 이소부틸산, n-발레르산, 트라이메틸아세트산(trimethylacetic acid), 및 카프로산 및 이들의 혼합물과 같은 사슬 모양의 C₂-C₆-모노카르복시산이다. 상기 혼합물들은 또한 벤젠, 아세토니트릴, 헵탄, 아세트산 무수물, 클로로벤젠, o-다이클로로벤젠, 및 물을 포함할 수 있다. 가장 바람직한 용매는 아세트산("AcOH")이다.

[0024] 본 발명의 과정에서의 산화제는 공기 및 산소가 풍부한 공기과 같은, 하지만 이로써 제한되지 않는 산소를 포함하는 가스 또는 가스 혼합물이 바람직하다. 산소 단독으로 또한 바람직한 산화제이다.

[0025] 상기 개시된 본 발명의 과정은 포괄적, 반-연속적, 연속적 형식으로 진행될 수 있다. 특히 FDCA의 공정에서, 특정 시간에서의 온도 증가, 특정 시간에서의 압력 증가, 반응 초기의 다양한 촉매 농도, 및 반응 중 다양한 촉매 구성을 갖는 포괄적 형식이 바람직하다. 예를 들어, 반응 중 다양한 촉매 구성은 특정 시간에서의 코발트 및/또는 망간 및/또는 지르코늄, 및/또는 세륨, 및/또는 브롬화물 첨가로 인하여 수행될 수 있다.

[0026] 통상적 산화 과정에서의 압력은 넓은 범위에서 차이가 있을 수 있다. 희석제의 존재시, 특히 아세트산이 희석제로 사용될 시, 이러한 과정에서의 온도와 압력은 독립적이지 않다. 압력은 일정한 온도에서의 용매(예를 들어 아세트산) 압력에 의하여 결정된다. 반응 혼합물의 압력은 용매가 주로 액상이 되도록 선택되는 것이 바람직하다. 실제로 이는 10 내지 80 bar의 압력이 바람직하며 5 내지 100 bar의 압력이 사용될 수 있음을 뜻한다. 산화제가 공기과 같은 산소를 포함하는 가스일 경우, 가스는 반응기에서 연속적으로 주입 및 제거될 수 있으며, 또는 반응 시초에 모두 공급될 수 있다. 후자의 경우, 시스템의 압력은 공간부분(headspace)의 부피 및 시작 물질 전환에 필요한 가스의 양에 의존한다. 후자의 경우에는 명백하듯이, 시스템의 압력은 가스가 연속적으로 주입 및 제거되는 과정의 압력보다 확연히 높다. 반응기에서부터 및 반응기로의 산화 가스의 연속적 주입 및 제거의 경우, 산소 분압은 적절히 1 내지 30 bar 또는 바람직하게 1 내지 10 bar이다.

[0027] 반응 혼합물의 온도는 적어도 140℃이며, 바람직하게는 140 내지 200℃, 가장 바람직하게는 160 내지 190℃이다. 180℃ 이상의 온도는 탈카르복시화 및 다른 감성 생성물로 이끌 수 있다. FDCA에 대한 좋은 결과는 180℃에서 획득되었다.

[0028] 코발트 대 망간의 몰비(Co/Mn)은 일반적으로 1/1000 내지 100/1, 바람직하게는 1/100 내지 10/1, 더욱 바람직하게는 1/10 내지 4/1이다.

[0029] 브롬 대 금속의 몰비(예를 들어 Br/(Co+Mn))은 일반적으로 0.001 내지 5.00, 바람직하게는 0.01 내지 2.00, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 0.9이다.

[0030] 촉매 농도(Co+Mn)는 일반적으로 0.1 내지 10 몰%이며, 기질에 상대적으로 2 내지 6 몰%의 농도가 바람직하다. 좋은 결과는 일반적으로 4 몰%의 촉매 농도에서 획득된다.

[0031] FDCA의 생산을 위한 시작물질은 상기 개시된 바와 같이 탄수화물에서 생길 수 있다. 이러한 내용의 실시예들은 WO 2007/104515와 WO 2009/030512이다. 따라서, 본 발명은 2,5-퓨란다이카르복시산의 제조방법 또한 제공하며, 여기서 탄수화물 소스(source)는 알킬 카르복시산의 존재 하에서 HMF 에스테르 및 선택적으로 5-하이드록시메틸 퍼퓨랄을 구성하는 생성물로 전환되며, 이로부터 HMF의 에스테르와 선택적으로 5-하이드록시메틸 퍼퓨랄을 포함하는 피드가 분리되고, 본 방법은 나아가 피드를 산화 촉매, 특히 코발트 및 망간 및 브롬을 포함하는 촉매의 존재와 적합한 반응 조건, 특히 140℃ 이상의 온도 하에서 산화제와 접촉시키는 추후 단계를 포함한다.

- [0032] 다른 일측면에서, 본 발명의 과정에 따라 획득된 FDCA는 시작 물질을 적합한 조건 하에서 적절한 알코올과 접촉 시킴으로써 에스테르화 반응을 사용하여 다이에스테르로 변형시킬 수 있다. 따라서, 일측면에서, 본 발명은 FDCA의 다이메틸 에스테르의 제조를 위하여 FDCA와 C₁-C₅ 알킬 알코올, 바람직하게는 메탄올과의 반응에 의한 2,5-다이카르복시산의 다이알킬에스테르의 제조에서 본 발명의 과정에 따라 획득된 FDCA의 사용과도 연관되어 있다.
- [0033] 따라서, 본 발명은 또한 5-하이드록시메틸퍼퓨랄("HMF"), 5-하이드록시메틸-퍼퓨랄의 에스테르, 5-메틸퍼퓨랄, 5-(클로로메틸)퍼퓨랄, 5- 메틸푸로산, 5-(클로로메틸)푸로산, 2,5-다이메틸퓨란, 및 둘 이상의 이들의 화합물의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 화합물을 함유하는 피드와 산화제를 140℃ 보다 높은 온도에서 산화 촉매의 존재 하에 접촉시키고, 이에 따라 획득된 생성물을 에스테르화 하는 단계를 포함하는 2,5-퓨란 다이카르복시산의 다이알킬 에스테르의 제조과정을 제공한다. 바람직하게는, 상기 생성물은 적절하게는 1 내지 5개의 탄소 원자를 갖는 알킬알콜에 의하여 에스테르화된다.
- [0034] 2,5-퓨란 다이카르복시산의 에스테르화는 알려져 있다. 이러한 에스테르의 공정의 구체적인 실시예로써, US 2673860이 참조되는데, 여기서 다이에스테르는 술폰산의 존재하에서 다른 다이카르복시산 에스테르의 에스테르 교환 반응에 의하여 획득된다. 다이카르복시산의 에스테르화에 대한 더욱 전반적인 서술은 US 2628249에 나와있다.
- [0035] 본 발명의 추가적인 일측면에서, 다이-메틸에스테르는 다이올과의 반응에 의해 폴리에스테르 중합체의 제조에 사용된다. 다이-메틸에스테르를 다이올과 반응시키면 곧바로 증발하는 메탄올이 형성되는 결과를 낳는다. 1946년에 FDCA 다이메틸 에스테르와 에틸렌 글리콜의 중합 반응이 이러한 중합 반응의 첫 실시예로써 GB 621,971에 개시되었다.
- [0036] 실제로, 폴리에스테르는 일반적으로 단량체 단위의 다이올(예를들어 에틸렌 글리콜(EG))과 다이카르복시산 간의 결합 에스테르화/중축합 반응에 의하여 만들어진다. 촉매 및 안정제와 같은 첨가제들은 과정의 촉진 및 폴리에스테르를 열화로부터 안정시키기 위하여 첨가된다.
- [0037] 실시예:
- [0038] 실험은 병렬 8ml 자기 교반 스테인레스 배치 반응기에서 행하여졌다. 반응기는 12개의 배치 반응기를 포함하는 블록으로 그룹화된다. 모든 반응의 표준 프로토콜은 다음과 같다:
- [0039] 0.5 mol의 출발물질 원료 용액이 함유된 아세트산(0.78 mmol/ml)이 테프론 삽입물이 구비된 반응기에 첨가되었다. 아세트산의 촉매 원료 용액 1ml는 그 후 반응기에 첨가 되었다. 일반적인 실험에서, 상대적으로 1-x-y 비율의 촉매 혼합물 Co/Mn/Br 에서, Co(OAc)₂·4H₂O의 농도는 차이가 있었다. Mn 소스(source)로써, Mn(OAc)₂·4H₂O가 사용되었으며, 브롬 소스(source)로는 NaBr이 사용되었다. 반응기들은 고무 격막에 의하여 밀봉되었고, 그 후 20 내지 60bar 범위의 바람직한 기압으로 가압되었다. 가압 후, 12개의 반응기들로 구성된 블록은 100 내지 200° C 범위의 바람직한 온도로 예열된 실험 유닛에 배치되었다. 0.5 내지 24 시간 범위의 바람직한 반응시간 후, 블록은 20분 동안 열음 욕조에 배치된다. 블록이 냉각된 후, 이는 감압되었다. 밀봉을 연 후에, HPLC 샘플이 준비되었다. DMSO의 사카린 용액의 첫 5ml(11.04mg/ml)는 각각의 반응기에 첨가되었고, 혼합물은 5분간 교반 처리 되었다. 이 후, 상기 혼합물의 10 나노리터는 HPLC 약병에서 1000 나노리터의 물과 희석되었다. 샘플들은 HPLC를 사용하여 분석되었다.
- [0040] 실시예 1

[0041] 실시예 1은 2.7 몰% Co 촉매(기질에 비례하여), 및 5.4 몰%의 촉매 농도(Co+Mn)를 갖는 1/1 몰비의 Co/Mn 각각과 함께 HMF/AMF 3/2 혼합물, HMF/AMF 2/3 혼합물 및 AMF의 산화에서 FDCA의 선택성을 나타낸다. 180℃, 20 bar 기압에서 1시간일 때 0.26M 기질 농도의 아세트산에서 Br/(Co+Mn)의 몰비는 1.0; 0.7; 0.4; 및 0.1이다. 산소의 양은 기질 몰 당 2.69 몰의 산소였다. 이러한 조건 하에서, 더 높은 Br 양은 더 높은 수율을 낳지만 Br/(Co+Mn)>1일 시, 통상적 규모에서는 부식이 문제가 될 수 있다. 한시간의 반응 시간 후 HMF는 AMF보다 약간 높은 수율을 낳는다. 실험들의 결과들은 하기 표1에 표기되었다.

[0042] 실시예 2

[0043] 실시예 2는 실시예 1에서의 AMF 산화에서 FDCA의 선택성과 함께 US 2009/0156841에 개시된 실험 조건에 기반을 둔 비교예를 같이 보여준다. 비교예들(2a와 2b)에서 아세트 산의 10 wt/wt% AMF는 1.75 와 2.65 몰%의 Co 촉매, 및 1.0의 고정 Br/(Co+Mn) 비율, 및 1.0의 Co/Mn 몰비에 의해 100℃에서 30 bar로 2시간동안 산화되었다. 산소의 양은 기질 몰 당 2.88 몰의 산소였다. 이러한 조건 하에서, FDCA의 수율을 US 2009/0156841에서 제의된 결과보다 낮았으며 또한 더 높은 온도에서 획득된 결과보다도 낮았다. 실험들의 결과들은 표 2에 표기되었다.

[0044] 실시예 3

[0045] 실시예 3은 180℃에서 2.7 몰%의 Co 촉매(기질에 비례하여), 및 1/1의 Co/Mn 비율, 그에 따른 5.4 몰%의 촉매 농도(Co+Mn)에서의 5-메틸피루발(5MF)과 2,5-다이메틸피루발(DMF)의 산화에서 FDCA의 수율을 보여준다. 아세트 산에서 기질 농도는 0.26 M이었다. 반응 온도는 180℃이며 반응은 50 bar에서 진행되었다. 산소 양은 기질 몰 당 6.4 몰의 산소였다. 이러한 조건 하에서, 더 높은 Br 양은 더 높은 수율을 낳지만 Br/(Co+Mn)>1일 시, 통상적 규모에서 부식이 문제가 될 수 있다. 5-MF와의 반응은 DMF와의 반응보다 높은 수율을 낳는다. 실험들의 결과들 또한 표 3에 표기되었다.

[0046] [표 1]

실험 번호	기질 HMF/AMF 몰 비율		Br/ (Co+Mn)	기질 농도 [wt %]	전환률 [%]	FDCA 선택성 [%]
	HMF	AMF				
1a	1	0	1	3.3	100.00	76.66
1b	3	2	1	3.8	100.00	71.19
1c	2	3	1	4.0	100.00	77.66
1d	0	1	1	4.4	100.00	64.82
1e	1	0	0.7	3.3	100.00	78.08
1f	3	2	0.7	3.8	100.00	66.96
1g	2	3	0.7	4.0	100.00	75.14
1h	0	1	0.7	4.4	100.00	60.64
1i	1	0	0.4	3.3	100.00	73.27
1j	3	2	0.4	3.8	100.00	65.67
1k	2	3	0.4	4.0	100.00	73.21
1l	0	1	0.4	4.4	100.00	57.36
1m	1	0	0.1	3.3	100.00	67.92
1n	3	2	0.1	3.8	100.00	60.92
1o	2	3	0.1	4.0	100.00	69.64
1p	0	1	0.1	4.4	100.00	46.85

[0047]

[0048] [표 2]

실험 번호	온도 [° C]	반응 기간 [시간]	축매 농도 [(Co + Mn) 몰 %]	Mn/Co	Br/ (Co+Mn)	O ₂ /기질 [mol/mol]	기질 농도 [wt %]	전환률 [%]	FDCA 선택성 [%]
1d	180	1	5.4	1	1	2.69	4.4	100.00	64.82
1h	180	1	5.4	1	0.7	2.69	4.4	100.00	60.64
1l	180	1	5.4	1	0.4	2.69	4.4	100.00	57.36
1p	180	1	5.4	1	0.1	2.69	4.4	100.00	46.85
2a	100	2	3.5	1	1	2.88	10.0	100.00	23.48
2b	100	2	5.3	1	1	2.88	10.0	100.00	29.05

[0049]

[0050] [표 3]

실험 번호	기질	반응 기간 [시간]	Br/ (Co+Mn)	O ₂ /기질 [mol/mol]	기질 농도 [wt %]	전환률 [%]	FDCA 선택성 [%]
3a	5-MF	1	1	6.7	2.9	100.00	42.62
3b	5-MF	1	0.7	6.7	2.9	100.00	39.94
3c	DMF	1	1	6.7	2.5	100.00	16.17
3d	DMF	1	0.7	6.7	2.5	100.00	14.09
3e	DMF	1	0.4	6.7	2.5	100.00	11.30
3f	DMF	1	0.1	6.7	2.5	100.00	7.19

[0051]