



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I845552 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：108137685

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 10 月 18 日

(51)Int. Cl. : C07D307/68 (2006.01)

(30)優先權：2018/10/18 美國

62/747,333

2019/05/10 美國

16/408,547

(71)申請人：美商伊士曼化學公司 (美國) EASTMAN CHEMICAL COMPANY (US)
美國(72)發明人：弗堤諾 凱文 約翰 FONTENOT, KEVIN JOHN (US)；珍卡 梅斯芬 伊澤薩
JANKA, MESFIN EJERSSA (IN)；帕克 肯尼 蘭朵芬 PARKER, KENNY
RANDOLPH (US)；史艾可 阿時凡 沙哈納瓦茲 SHAIKH, ASHFAQ
SHAHANAWAZ (IN)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

US 2013/0345447A1

審查人員：王鼎瀚

申請專利範圍項數：20 項 圖式數：3 共 58 頁

(54)名稱

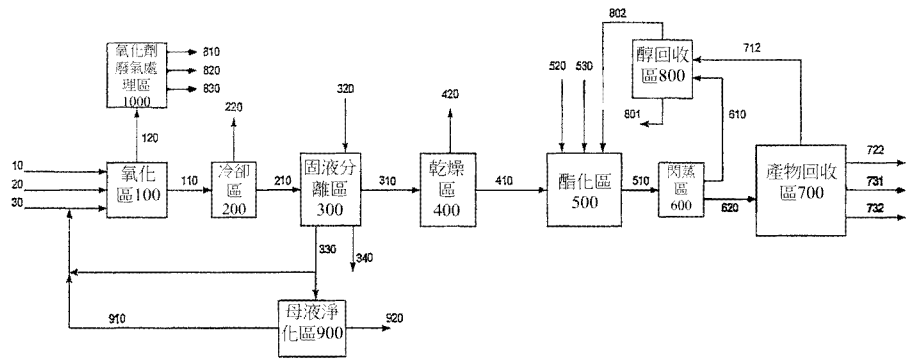
於改良之 DMT 設備中製造純化之呋喃-2,5-二羧酸二烷酯

(57)摘要

揭示一種製造包含呋喃-2,5-二羧酸二烷酯(DAFD)之純化蒸氣之方法。呋喃-2,5-二羧酸(FDCA)與醇在酯化區中產生含有呋喃二羧酸二烷酯(DAFD)、未反應之醇、5-(烷氧羰基)呋喃-2-羧酸(ACFC)及呋喃-2-羧酸烷酯(AFC)之粗二酯流。酯化區包含至少一個先前已在 DMT 方法中使用過之反應器。

Disclosed is a process to produce a purified vapor comprising dialkyl-furan-2,5-dicarboxylate (DAFD). Furan-2,5-dicarboxylic acid (FDCA) and an alcohol in an esterification zone to generate a crude diester stream containing dialkyl furan dicarboxylate (DAFD), unreacted alcohol, 5-(alkoxycarbonyl)furan-2-carboxylic acid (ACFC), and alkyl furan-2-carboxylate (AFC). The esterification zone comprises at least one reactor that has been previously used in an DMT process.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 10:氧氣流
- 20:可氧化物流
- 30:溶劑流
- 100:氧化區
- 110:粗二羧酸流/粗二羧酸組合物/粗羧酸漿料流
- 120:氧化劑廢氣流
- 200:冷卻區
- 210:粗二羧酸漿料流
- 220:第一溶劑蒸氣流
- 300:固液分離區
- 310:粗羧酸濕餅流
- 320:清洗溶劑流
- 330:母液流
- 340:洗液流
- 400:乾燥區
- 410:二羧酸組合物流/固體二羧酸組合物
- 420:蒸氣流
- 500:酯化區
- 510:粗二酯流/粗二酯組合物
- 520:醇組合物流
- 530:酯化催化劑系統
- 600:閃蒸區
- 610:蒸氣醇組合物流
- 620:第一液體 DAFC 增濃組合物流
- 700:產物回收區
- 712:第二醇組合物流/第二醇增濃流
- 722:AFC 增濃蒸氣組合物/AFC 增濃蒸氣流
- 731:液體 ACFC 塔底產物流/ACFC 液體塔底產物組合物

732:純化之 DAFD 蒸
氣組合物/純化之
DAFD 蒸氣流/DAFD
增濃蒸氣
800:醇回收區
801:水增濃流
802:純化醇組合物流/
醇再循環流/醇再循環
餾出物流
810:惰性氣體流
820:包含水之液體流
830:包含冷凝溶劑之回
收氧化溶劑流
900:淨化區
910:回收之溶劑流
920:淨化流
1000:氧化劑廢氣處理
區



I845552

【發明摘要】

【中文發明名稱】

於改良之DMT設備中製造純化之呋喃-2,5-二羧酸二烷酯

【英文發明名稱】

PRODUCTION OF PURIFIED DIALKYL-FURAN-2,5-DICARBOXYLATE
(DAFD) IN A RETROFITTED DMT PLANT

【中文】

揭示一種製造包含呋喃-2,5-二羧酸二烷酯(DAFD)之純化蒸氣之方法。呋喃-2,5-二羧酸(FDCA)與醇在酯化區中產生含有呋喃二羧酸二烷酯(DAFD)、未反應之醇、5-(烷氧羰基)呋喃-2-羧酸(ACFC)及呋喃-2-羧酸烷酯(AFC)之粗二酯流。酯化區包含至少一個先前已在DMT方法中使用過之反應器。

【英文】

Disclosed is a process to produce a purified vapor comprising dialkyl-furan-2,5-dicarboxylate (DAFD). Furan-2,5-dicarboxylic acid (FDCA) and an alcohol in an esterification zone to generate a crude diester stream containing dialkyl furan dicarboxylate (DAFD), unreacted alcohol, 5-(alkoxycarbonyl)furan-2-carboxylic acid (ACFC), and alkyl furan-2-carboxylate (AFC). The esterification zone comprises at least one reactor that has been previously used in an DMT process.

【指定代表圖】

圖1

【代表圖之符號簡單說明】

10	氧氣流
20	可氧化物流
30	溶劑流
100	氧化區
110	粗二羧酸流/粗二羧酸組合物/粗羧酸漿料流
120	氧化劑廢氣流
200	冷卻區
210	粗二羧酸漿料流
220	第一溶劑蒸氣流
300	固液分離區
310	粗羧酸濕餅流
320	清洗溶劑流
330	母液流
340	洗液流
400	乾燥區
410	二羧酸組合物流/固體二羧酸組合物
420	蒸氣流
500	酯化區
510	粗二酯流/粗二酯組合物
520	醇組合物流
530	酯化催化劑系統
600	閃蒸區
610	蒸氣醇組合物流

620	第一液體DAFD增濃組合物物流
700	產物回收區
712	第二醇組合物物流/第二醇增濃流
722	AFC增濃蒸氣組合物/AFC增濃蒸氣流
731	液體ACFC塔底產物流/ACFC液體塔底產物組合物
732	純化之DAFD蒸氣組合物/純化之DAFD蒸氣流/DAFD增濃蒸氣
800	醇回收區
801	水增濃流
802	純化醇組合物物流/醇再循環流/醇再循環餾出物流
810	惰性氣體流
820	包含水之液體流
830	包含冷凝溶劑之回收氧化溶劑流
900	淨化區
910	回收之溶劑流
920	淨化流
1000	氧化劑廢氣處理區

【發明說明書】

【中文發明名稱】

於改良之DMT設備中製造純化之呋喃-2,5-二羧酸二烷酯

【英文發明名稱】

PRODUCTION OF PURIFIED DIALKYL-FURAN-2,5-DICARBOXYLATE
(DAFD) IN A RETROFITTED DMT PLANT

【技術領域】

【0001】 本發明係關於用於製造純化之呋喃-2,5-二羧酸二烷酯(DAFD)蒸氣之方法及由此製得之純化之DAFD組合物。本發明亦係關於製造包含PEF(聚呋喃酸乙二酯)之組合物。

【先前技術】

【0002】 芳族二羧酸，諸如對苯二甲酸及間苯二甲酸或其二酯，例如對苯二甲酸二甲酯，用於製造各種聚酯產物，其重要實例為聚(對苯二甲酸乙二酯)及其共聚物。芳族二羧酸係藉由催化氧化由諸如US 2006/0205977 A1中揭示之彼等之化石燃料獲得之相應二烷基芳族化合物來合成。已在US2010/0210867A1中揭示使用過量醇酯化該等二酸來產生相應二酯。對於使用可再生資源作為化學工業之原料愈加受到關注，主要係由於化石儲備逐步減少及其相關之環境影響。

【0003】 呋喃-2,5-二羧酸(「FDCA」)係一種多功能之中間物，被認為有希望作為對苯二甲酸及間苯二甲酸之最接近生物基之替代物。如Gandini, A.; Silvestre, A. J; Neto, C. P.; Sousa, A. F.; Gomes, M. J. Poly. Sci. A 2009, 47, 295中所揭示，如同芳族二酸，FDCA可與諸如乙二醇之二醇縮合來製造與聚對苯二甲酸乙二酯(PET)類似之聚酯樹脂。如在

US2003/0055271 A1 及 Partenheimer, W.; Grushin, V. V. Adv. Synth. Catal. 2001, 343, 102-111中所揭示，已藉由在空氣下使用均相催化劑氧化5-(羥甲基)糠醛(5-HMF)來製備FDCA。然而，已證明難以實現高產率。據報導使用Co/Mn/Br催化劑系統達成最大44.8%之產率，且使用Co/Mn/Br/Zr催化劑組合達成最大60.9%之產率。

【0004】 藉由氧化方法獲得之粗FDCA在其適用於最終用途應用之前必須經純化。日本專利申請JP209-242312A揭示使用氫氧化鈉/次氯酸鈉及/或過氧化氫，繼而對二鈉鹽進行酸處理來獲得純FDCA之粗FDCA純化方法。此多步驟純化方法產生浪費之副產物。

【0005】 因此，需要一種廉價且高產率之方法來純化粗FDCA，將產生之額外廢產物降至最低且使其本身進入有效之分離步驟。

【發明內容】

【0006】 現提供一種製造DAFD蒸氣之方法，其包含：

一種製造DAFD蒸氣之方法，其包含：

- a. 將呋喃-2,5-二羧酸(「FDCA」)組合物饋送至酯化反應區；及
- b. 在醇化合物之存在下，在酯化反應區中進行酯化反應使FDCA與該醇化合物反應以形成包含呋喃-2,5-二羧酸二烷酯(「DAFD」)、醇化合物、5-(烷氧羰基)呋喃-2-羧酸(ACFC)、呋喃-2-羧酸烷酯(AFC)及5-甲醯基呋喃-2-羧酸烷酯(AFFC)之粗二酯組合物；且其中該酯化反應區包含至少一個反應器，其中該反應器先前已在對苯二甲酸二甲酯(DMT)方法中使用過。

【圖式簡單說明】

【0007】 圖1係製造FDCA與純化之DAFD之方法之流程圖。

【0008】圖2係說明將原材料饋送至混合區，之後將漿料饋送至酯化反應器之流程圖。

【0009】圖3係描繪使用分離區之組合製造純化之DAFD蒸氣組合物之方法的流程圖。

【實施方式】

【0010】應瞭解，下文不欲為定義術語之排他性清單。前文描述中可提供其他定義，諸如在上下文中附有使用所定義之術語時。

【0011】如本文中所用，術語「一(a/an)」及「該(the)」意謂一或多個。

【0012】如本文中所用，術語「包含 (comprising/comprises/comprise)」係用於由該術語前引用之對象過渡至該術語後引用之一或多個要素之開放性過渡術語，其中該過渡術語後列舉之要素並非必然為構成該對象之唯一要素。

【0013】如本文中所用，術語「含有 (containing)」及「具有 (having/has/have)」具有與上文提供之「包含」相同之開放性含義。

【0014】如本文中所用，術語「包括 (including/includes/include)」具有與上文提供之「包含」相同之開放性含義。

【0015】本發明之[實施方式]使用數值範圍來定量與本發明相關之某些參數。應瞭解，當提供數值範圍時，該等範圍應解釋為對僅引用該範圍下限值之主張限值以及僅引用該範圍上限值之主張限值提供文字支持。舉例而言，揭示之10至100之數值範圍對引用「大於10」(無上限約束)之主張及引用「小於10」(無下限約束)之主張提供文字支持。

【0016】本發明之[實施方式]使用特定數值範圍來定量與本發明相

關之某些參數其中特定數值並非數值範圍內之明確部分。應瞭解，本文提供之每個特定數值均應解釋為對寬範圍、中間範圍及窄範圍提供文字支持。與每個特定數值相關之寬範圍係在該數值正負60%之數值，四捨五入為兩個有效數位。與每個特定數值相關之中間範圍係在該數值正負30%之數值，四捨五入為兩個有效數位。與每個特定數值相關之窄範圍係在該數值正負15%之數值，四捨五入為兩個有效數位。舉例而言，若說明書中描述62°F之特定溫度，則該描述對25°F至99°F (62°F +/- 37°F)之寬數值範圍、43°F至81°F (62°F +/- 19°F)之中間數值範圍及53°F至71°F (62°F +/- 9°F)之窄數值範圍提供文字支持。該等寬、中間及窄數值範圍均應不僅適用於特定值、亦應適用於該等特定值之間之差值。因此，若說明書描述110 psia之第一壓力及48 psia之第二壓力(62 psia之差值)，則該兩種流之間之壓力差之寬、中間及窄範圍將分別為25 psia至99 psia、43 psia至81 psia及53 psia至71 psia。

【0017】 關於組合物之詞彙「增濃」意謂所提及成分在組合物中之濃度以重量計高於同一成分在饋送至分離區之原料組合物中之濃度。舉例而言，液體DAFD增濃組合物意謂DAFD在液體DAFD增濃組合物中之濃度大於DAFD在饋送至分離區之流(在此情形下為粗二酯組合物)中之濃度。

【0018】 除非另外規定，否則所有量均以重量計。所有提及ppm均係基於質量。

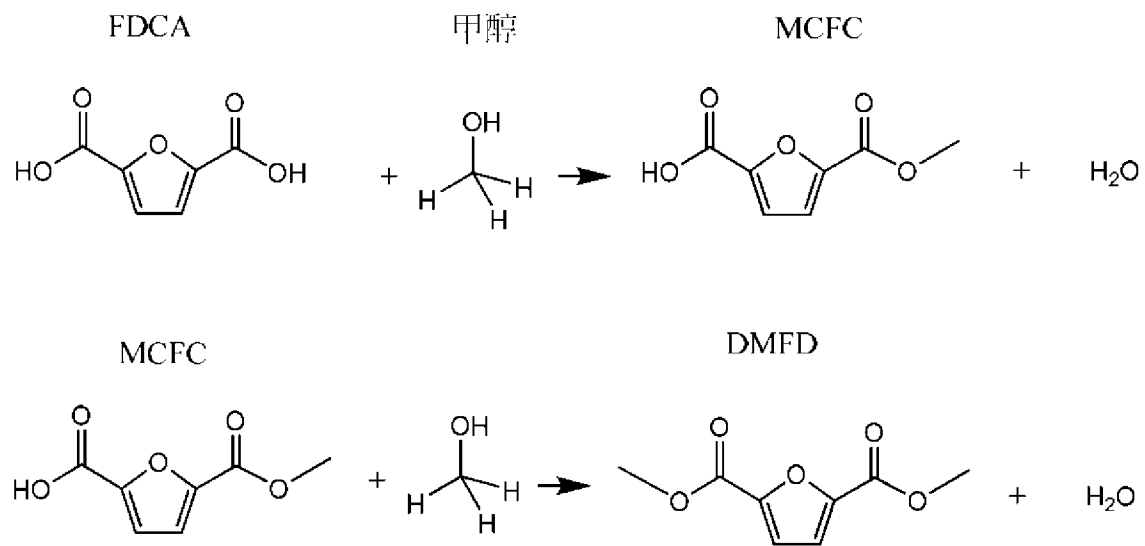
【0019】 如圖1中所說明，將二羧酸組合物流410及醇組合物流520饋送至酯化反應區500，該二羧酸組合物流410可為乾燥之羧酸固體或含有羧酸之濕餅，在任一情形下羧酸均包含呋喃二羧酸(「FDCA」)。固體

二羧酸組合物410可經由卡車、船或鐵路以固體形式運輸至設備或設施用於製造二酯組合物。用於氧化含有呋喃基之可氧化材料之方法可與用於製造二酯組合物之方法整合。整合方法包括將兩個製造設施放置在一處，一者用於氧化且另一者用於酯化，彼此相距10英里以內、或相距5英里以內、或相距2英里以內、或相距1英里以內、或相距½英里以內。整合方法亦包括使兩個製造設施彼此固體或液體連通。若製造固體二羧酸組合物，則可將固體藉由任何合適方式(諸如空氣或帶)輸送至酯化設施。若製造濕餅二羧酸組合物，則濕餅可由帶移送至或以液體漿料之形式泵吸至酯化設施。

【0020】 酯化區500包含至少一個酯化反應器。將包含FDCA之二羧酸組合物饋送至酯化區，且在醇化合物之存在下，在酯化反應區中進行酯化反應使FDCA與該醇化合物反應以形成包含呋喃-2,5-二羧酸二烷酯(「DAFD」)、醇化合物、5-(烷氧羰基)呋喃-2-羧酸(ACFC)、呋喃-2-羧酸烷酯(AFC)及5-甲醯基呋喃-2-羧酸烷酯(AFFC)之粗二酯組合物。若使用均相酯化催化劑，則該粗二酯組合物可視情況含有催化劑。

【0021】 醇組合物包含一或多種類型之醇化合物。實例包括結構R-OH表示之化合物，其中R可在1至6個碳、或1至5個碳原子或1至4個碳原子或1至3個碳原子、或1至2個碳原子之範圍內，較佳為甲醇。R可為分枝或未分枝、飽和或不飽和、以及環狀或非環狀。有利地，R為未分枝、飽和、非環狀烷基。基於醇組合物之重量計，醇組合物含有至少50 wt.%、或至少60 wt.%、或至少70 wt.%、或至少80 wt.%、或至少90 wt.%、或至少95 wt.%、或至少97 wt.%、或至少98 wt.%、或至少99 wt.%之醇化合物。有利地，醇組合物包含甲醇。

【0022】 在酯化區500中產生之粗二酯組合物為至少FDCA與醇組合物用以製造DAFD之反應產物，其中烷基部分為含有1至6個碳原子之烷基，且烷基部分之至少一部分對應於醇殘基。在FDCA與甲醇之間反應之情形下，二酯反應產物包含呋喃-2,5-二羧酸二甲酯(「DMFD」)。FDCA與甲醇用以製造DMFD之酯化反應包含如下文說明之多種反應機制。一種反應機制包含一莫耳之FDCA與一莫耳之甲醇反應以製造一莫耳之5-(甲氧羰基)呋喃-2-羧酸(MCFC)及水。一莫耳之MCFC隨後可與一莫耳之甲醇反應以製造一莫耳之所需產物DMFD及水。由於DMFD與MCFC兩者在酯化反應區中均存在，因此粗二酯組合物除未反應之羥基化合物及DMFD以外亦將含有MCFC。一種製造純化DMFD之商業方法必須允許可在酯化區下游分離DMFD與MCFC。



【0023】 在反應區500中亦形成酯化副產物且其包含沸點高於及低於DMFD之化學品。酯化反應區中形成之酯化副產物包含乙酸甲酯、呋喃-2-羧酸烷酯(AFC)、5-甲醯基呋喃-2-羧酸烷酯(AFFC)及5-(烷氧羰基)呋喃-2-羧酸(ACFC)。視FDCA原料中所含之雜質而定，可能產生多種其他副產物。製造純化DAFD流之商業方法必須允許自以流510形式排出之粗

二酯組合物中分離雜質。此外，該等雜質之至少一部分可自此過程中淨化，其中淨化包含分離雜質且為其在此過程中規定路線。

【0024】 有利地為首先將FDCA組合物與醇混合，之後在酯化條件下進行酯化反應。如圖2中說明，提供混合區540及位於酯化區500中之酯化反應器550。將包含FDCA之二羧酸組合物410、醇組合物520、視情況之酯化催化劑系統530及視情況之包含再循環醇之醇再循環流802 (其中至少一者為與流520中饋入之化合物相同之類型)在混合區540中混合以產生混合之反應器進料流501。在一實施例中，流520及802包含甲醇。

【0025】 在540區中混合可藉由此項技術中已知用於混合液體及固體之任何設備來實現，諸如連續同軸靜態混合器、分批攪拌槽及/或連續攪拌槽及其類似設備。與酯化區或酯化反應器550或混合區540中之每莫耳FDCA反應所需之醇之理論量為兩莫耳。混合區540中存在之醇之總量理想地為超過酯化反應所需之理論量。

【0026】 舉例而言，醇與FDCA莫耳數之莫耳比在大於2:1之範圍內，或至少2.2:1、或至少2.5:1、或至少3:1、或至少4:1、或至少8:1、或至少10:1、或至少15:1、或至少20:1、或至少25:1、或至少30:1且可高達40:1。醇與FDCA之合適莫耳比在10:1至30:1之範圍內。

【0027】 若使用催化劑，亦可向混合區540中饋入酯化催化劑系統，作為流530。在酯化反應條件下，催化劑可為異相催化劑或理想地為均相催化劑，且在混合區中亦可為均相的。可使用已知之有機金屬酯化催化劑，諸如鈷、銅與錳、鎘、鉛、鋰及鋅之乙酸鹽或其他羧酸鹽或乙醇酸鹽，其量為習知用於酯化對苯二甲酸之量。可採用其他有機催化劑，諸如硫酸、甲苯磺酸及路易斯酸(Lewis acid)。

【0028】 混合反應器進料流501進入酯化反應器550以產生由酯化反應器550以液體粗二酯流510排出之粗二酯組合物。自酯化區500排出之粗二酯組合物510理想地含有以基於全部粗二酯組合物之重量計且理想地在每一情形下基於液相之重量計至少5 wt.%、或至少8 wt.%、或至少10 wt.%、或至少15 wt.%、或至少20 wt.%且高達40 wt.%或高達35 wt.%之量存在之DAFD。在酯化條件下，在高溫、高壓及/或高醇濃度時，粗二酯組合物中存在之DAFD溶解，且固體濃度通常不大於5 wt.%、或不大於2 wt.%、或不大於1 wt.%、或不大於0.5 wt.%、或不大於0.1 wt.%，儘管隨著未反應醇之濃度減小及反應溫度降低，固體之量可更高。若存在固體，則至少95 wt.%、或至少96 wt.%、或至少97 wt.%、或至少98 wt.%、或至少99 wt.%之固體為未反應之FDCA固體。

【0029】 粗二酯組合物中之DAFD產率理想地較高。合適產率為至少55莫耳%、或至少60莫耳%、或至少65%、或至少70莫耳%、或至少75莫耳%、或至少80莫耳%、或至少85莫耳%、或至少90莫耳%、或至少95莫耳%、或至少99莫耳%。粗二酯流中之DAFD產率如下計算：

(液相粗二酯組合物中DAFD之莫耳數/FDCA之初始莫耳數)*100%。

【0030】 可以對應於在製造純化DAFD蒸氣組合物之連續製程中所需之產量的速率將粗FDCA漿料流饋入酯化反應器中。用於製造純化DAFD蒸氣組合物之合適速率之實例包括在任意三個月之過程中，基於24小時計，平均為至少1000 kg/天、或至少10,000 kg/天、或至少20,000 kg/天、或至少50,000 kg/天、或至少75,000 kg/天、或至少100,000 kg/天、或至少200,000 kg/天之純化DAFD蒸氣組合物。

【0031】 酯化可在分批式或連續反應器中完成且包含一個或多個能

夠提供可接受之反應滯留時間、溫度及壓力之反應容器。酯化反應滯留時間在0.5小時至約10小時範圍內。酯化溫度在150°C至低於所選醇之超臨界溫度之範圍內以確保醇在反應壓力下保持液相。合適之反應溫度可在150°C至250°C、或150°C至240°C、或200°C至230°C之範圍內。尤其合適者係在使用甲醇作為醇之情形下，上限為240°C。酯化反應器內之酯化壓力足以使醇化合物維持液相且將隨選擇之溫度而變化。合適之壓力範圍為約250 psig至約2000 psig、或400 psig至約1500 psig。

【0032】如圖1中所示，粗二酯組合物來自酯化區500中之酯化反應器，為流510，且饋入閃蒸區600中。粗二酯組合物中之至少一部分醇化合物在閃蒸區600中經物理分離過程自粗二酯流分離以產生含有液體DAFD之第一液體DAFD增濃組合物流620，且其中DAFD增濃組合物中之DAFD濃度高於饋入閃蒸區600中之粗二酯組合物中之DAFD濃度。在閃蒸區中，粗二酯組合物經歷壓力下降以使醇閃蒸，亦導致蒸發性冷卻。

【0033】粗二酯組合物在高溫下排出酯化區500，通常在至少150°C、或至少170°C、或至少180°C、或至少190°C、或至少200°C、或至少210°C、或至少220°C、或至少230°C、或至少240°C之溫度下，且在每一情形下均低於醇之超臨界溫度。為利用粗二酯組合物中已存在之顯熱能，吾人可在相對低於粗二酯流進入分離區時之壓力的壓力下簡單進行物理分離，且由此在減壓下取出醇以產生第一液體DAFD增濃組合物作為流620。此無需對用於分離目的之分離容器施用熱能即可實現，由此減少能量消耗(例如，絕熱閃蒸)。

【0034】閃蒸區600可包含一或多個經串聯或並聯操作降低壓力進行閃蒸分離之容器，而無需施用外部熱能來實現分離。舉例而言，閃蒸區

600可包含一或多個蒸發性閃蒸單元操作、或可包含一或多個蒸餾塔。醇分離區可包含閃蒸單元及蒸餾塔。分離區可以分批或連續模式來操作。

【0035】 合意地，閃蒸區600含有至少一閃蒸單元，諸如閃蒸槽。吾人可在多個容器中進行分級閃蒸。閃蒸單元操作時之壓力可在0 psig至約150 psig、或0 psig至約50 psig、或0 psig至35 psig之範圍內。若在相對於粗二酯組合物進入物理分離容器時之壓力降低之壓力下分離醇，則需要閃蒸容器內之壓力低於醇在粗二酯流進入閃蒸容器入口處時之溫度下的蒸氣壓力。

【0036】 自閃蒸區600排出之第一液體DAFD增濃組合物流620之溫度不受特定限制。由於蒸發性冷卻，其將低於粗二酯流進入閃蒸區時之溫度。在一個實施例中，第一液體DAFD增濃組合物流620之溫度比粗二酯組合物進入閃蒸區600時之溫度冷至少5℃、或冷至少20℃、或冷至少50℃、或冷至少75℃、或冷至少100℃、或冷至少120℃。吾人可採用溫度下降增量小之一系列閃蒸容器以使得此區內所有容器之累積溫度下降合計達至少此等規定值。

【0037】 在閃蒸區600中產生蒸氣醇組合物流610。蒸氣醇組合物流610包含醇、一些水，且視情況亦可存在小量(例如，小於0.1 wt%) DAFD。相對於粗二酯組合物510中之醇濃度而言，蒸氣醇組合物流610中之醇濃度增濃。合意地，蒸氣醇組合物610中之醇濃度包含至少70 wt.%之醇、或至少80 wt.%之醇、或至少90 wt.%、或至少95 wt.%之醇。

【0038】 蒸氣醇組合物流610饋入至醇回收區800。醇回收區產生相對於蒸氣醇組合物流610中之水濃度而言包含水醇濃度耗盡之醇的純化醇流802，且產生相對於蒸氣醇流610中之水濃度而言水濃度增濃之水流

801。

【0039】 醇回收區800可包含一或多個蒸餾塔以實現醇與水分離。蒸餾塔可專用於接收蒸氣醇組合物610進料，或蒸氣醇組合物610可先經冷凝後饋入蒸餾塔中。純化之醇組合物802可為一或多種蒸氣餾出物，且若需要，則至少一部分可經冷凝且至少一部分可作為再循環流饋送回酯化區500。

【0040】 或者，蒸氣醇組合物之氣態塔頂流610、或若冷凝則為液體，可饋入至亦接收第二醇增濃流712進料之醇回收區800中之共用蒸餾塔中。需要使用共用之蒸餾裝置來減少資金成本。

【0041】 第一液體DAFD增濃組合物流620包含相對於離開酯化區500之粗二酯流510中存在之DAFD濃度而言DAFD濃度增濃(較高濃度)之DAFD。DAFD增濃流中之DAFD濃度可比粗二酯組合物510中之DAFD濃度增加20%或至少20%、或至少30%、或至少40%、或至少50%、或至少70%、或至少90%、或至少100%、或至少150%、或至少200%、或至少250%、或至少300%、或至少400%、或至少500%。DAFD增濃流合意地含有以至少5 wt.%、或至少10 wt.%、或至少20 wt.%、或至少30 wt.%、或至少40 wt.%、或至少50 wt.%、或至少60 wt.%之量存在之DAFD，且在每一情形下至多70 wt.%，或至多80 wt.%，每一情形下均基於DAFD增濃組合物之重量計。

【0042】 第一液體DAFD增濃流有利地不含固體。若存在，則固體包含DAFD及/或未反應之FDCA或與DAFD及/或FDCA反應之其他副產物。DAFD組合物中之固體濃度可含有不大於55 wt.%、或至多45 wt.%、或至多35 wt.%、或至多28 wt.%、或至多15 wt.%、或至多10 wt.%、或

至多5 wt.%、或至多3 wt.%、或至多2 wt.%，且若存在，則為大於零之量，每一者均係基於第一液體DAFD增濃組合物620之重量計。

【0043】 第一液體DAFD增濃組合物620亦含有未在閃蒸區600中分離之任何醇、一些水及一定量之上文提及之一些或全部副產物。第一液體DAFD增濃流中之醇的量基於DAFD增濃流之重量計為大於零、或至少1 wt.%、或至少2 wt.%、或至少3 wt.%、或至少5 wt.%、或至少10 wt.%、或至少15 wt.%且至多60 wt.%、或至多50 wt.%、或至多40 wt.%。

【0044】 如圖1中所示，將第一液體DAFD增濃組合物620饋入產物回收區700中以使用一或多種物理分離方法在該產物回收區中自第一液體DAFD增濃組合物分離至少一部分DAFD，以產生：

(i) 相對於第一液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度而言DAFD濃度增濃之純化DAFD蒸氣組合物；及

(ii) 相對於第一液體DAFD增濃組合物中之ACFC濃度而言ACFC濃度增濃之液體ACFC組合物；及

(iii) 相對於第一液體DAFD增濃組合物中之AFC濃度而言AFC濃度增濃的包含AFC之蒸氣AFC組合物；及

(iv) 相對於第一液體DAFD增濃組合物而言醇濃度增濃的包含醇之第二蒸氣醇組合物。

【0045】 產物回收區700可含有一或多個蒸餾塔以實現一或多次分離。

【0046】 舉例而言，產物回收區700可含有醇-水移除區710，如圖3中所示，包含一物理分離單元用於自第一液體DAFD增濃組合物分離醇，

由此產生自塔頂排出之相對於第一液體DAFD增濃組合物流620中之醇濃度而言醇濃度增濃之第二醇組合物流712，及相對於第一液體DAFD增濃組合物流620中之DAFD濃度而言DAFD濃度增濃的包含DAFD之第二液體DAFD增濃組合物流711。有利地，相對於第一液體DAFD增濃組合物中之醇濃度而言，第二液體DAFD增濃組合物中之醇濃度耗盡(或較低)。又有利地，相對於第二液體DAFD增濃組合物流711中之DAFD濃度而言，自塔頂排出之第二醇組合物流712中之DAFD濃度耗盡。

【0047】 用於進行自第一液體DAFD增濃組合物流620分離醇之合適裝置之實例為任何類型之蒸餾塔(盤式塔或填料塔)。

【0048】 若需要，第二醇組合物流712可直接以蒸氣形式饋入醇回收區800以自第二醇組合物流712分離水。或者，若需要，第二醇組合物流712可經冷凝，其中一部分冷凝醇組合物以回流形式饋送回塔中且一部分冷凝醇組合物以液體形式饋入醇回收區800中。因此，饋入醇回收區800中之流712為液體及/或蒸氣。醇回收區800自第二醇組合物流712分離醇。亦可使用醇回收區800接收第一蒸氣醇組合物流610進料以自第一蒸氣醇組合物流610分離醇，且可使用同一蒸餾塔來接收進料610及712。或者，可使用第二蒸餾塔來接收進料610。

【0049】 在本實施方式中，應瞭解此過程中，諸如每一蒸餾裝置中產生之任何蒸氣流均可經冷凝，且冷凝可在塔內、塔外進行，諸如在蒸氣排出蒸餾裝置之精餾段之後，且其可為部分或全部冷凝。或者，蒸氣流並非必需冷凝。亦應瞭解，若蒸氣流中之可冷凝物經全部冷凝，則描述蒸氣流中之成分濃度之任何值均可在由所論述蒸氣流冷凝之液流上進行量測。

【0050】 醇回收區800產生適合用作饋入酯化區500中之再循環流的

純化醇組合物流802 (若需要)及相對於純化醇組合物流802中之水濃度而言水濃度增濃之水增濃流801。水增濃流801中之水濃度有利地為至少98 wt.%、或至少99 wt.%、或至少99.5 wt.%。

【0051】 用於在醇回收區中將醇與水分離之合適裝置之實例包括具有塔盤或填料或其兩者之蒸餾塔。

【0052】 氣態之純化醇組合物流802，無論是否經冷凝以用作進入酯化區之再循環流，均含有各自基於純化醇組合物流802之重量計小於10 wt.%之水、或小於5 wt.%之水、或小於1 wt.%之水、或小於0.5 wt.%之水及小於0.001 wt.%之DAFD、或小於0.0001 wt.%之DAFD。在一實施例中，純化之醇再循環流802包含基於純化醇組合物流之重量計純度大於99.0 wt.%之甲醇。

【0053】 自醇水移除區710排出之第二液體DAFD增濃組合物流711含有各自基於第二液體DAFD增濃組合物流711之重量計濃度為至少80 wt.%、或至少85 wt.%、或至少90 wt.%、或至少92 wt.%且至多99 wt.%、或至多98 wt.%、或至多97 wt.%、或至多96 wt.%之DAFD。第二液體DAFD增濃組合物流中之醇的量有利地小於1 wt.%、或小於0.1 wt.%、或小於0.01 wt.%、或小於0.001 wt.%。第二液體DAFD增濃組合物711中之水的量有利地小於1wt.%、或小於0.5 wt.%、或小於0.2 wt.%。第二液體DAFD增濃組合物711中之DAFD濃度可比第一液體DAFD增濃組合物流620中之DAFD濃度高出至少10 wt%、或至少20 wt%、或至少30 wt%、或至少40 wt%。第二液體DAFD增濃組合物711中水與醇之累積濃度相對於第一液體DAFD增濃組合物620中之水與醇之濃度而言消耗至少100倍、或至少300倍、或至少500倍、或至少700倍。

【0054】 第二液體DAFD增濃組合物711不僅含有DAFD，亦含有ACFC、AFC及AFC。如圖3中所示，將第二液體DAFD增濃組合物711饋入AFC/AFC移除區720以使用物理分離方法自液體DAFD增濃組合物分離至少一部分AFC從而產生相對於第二液體DAFD增濃組合物711中之AFC濃度而言AFC濃度增濃之AFC增濃蒸氣組合物722，及相對於第二液體DAFD增濃組合物711中之DAFD濃度而言DAFD濃度增濃之包含DAFD與ACFC之部分純化之液體DAFD增濃組合物721。由於相對於第二液體DAFD增濃組合物711中之AFC濃度而言，AFC增濃蒸氣組合物722之AFC濃度增濃，因此相對於第一液體DAFD增濃組合物620中之AFC濃度而言AFC濃度必然亦增濃。由於相對於第二液體DAFD增濃組合物711中之DAFD濃度而言，部分純化之液體DAFD增濃組合物721中之DAFD的DAFD濃度增濃，因此相對於第一液體DAFD增濃組合物620中之DAFD濃度而言DAFD濃度必然亦增濃。

【0055】 合適物理分離方法之一種實例係蒸餾第二液體DAFD增濃組合物711。720區中之合適蒸餾釜溫度在操作條件下係在200℃至小於DAFD沸點之範圍內。合適之溫度係在210℃至280℃、或220℃至260℃、或230℃至250℃之範圍內。第二液體DAFD增濃組合物有利地在真空下蒸餾以避免第二DAFD增濃組合物中之DAFD產物在釜中降解，否則此可能在較高溫度下發生。可在1 psia至大氣壓力範圍內之壓力下蒸餾第二DAFD增濃組合物。塔有利地具有10至70個塔盤、10至60個塔盤、10至50個塔盤，其中塔盤可為浮閥塔盤、篩式塔盤、泡帽塔盤或等效高度之填充床。蒸餾操作溫度有利地設定為產生AFC蒸氣組合物且有利地取出AFC蒸氣作為餾出物，其可視情況經部分或全部冷凝且一部分以回流形式返回

塔中。在另一實施例中，蒸餾條件可設定為除AFC以外亦取出AFFC作為蒸氣塔頂產物，以使得AFC增濃蒸氣組合物722中之AFFC濃度相對於第二液體DAFD增濃流711中之AFFC濃度而言AFFC濃度增濃。在此實施例中，由於相對於第二液體DAFD增濃組合物711中之AFFC濃度而言，AFC增濃蒸氣組合物722之AFFC濃度增濃，因此相對於第一液體DAFD增濃組合物流620中之AFFC濃度而言AFFC濃度必然亦增濃。

【0056】 達成所需純度之回流比將隨塔盤數量及所產生之餾出物質而變化。

【0057】 AFC增濃蒸氣流722之組成中含有AFC。AFC增濃蒸氣流組合物包含至少5 wt.% AFC、或至少10 wt.% AFC、或至少15 wt.% AFC、或至少20 wt.% AFC、或至少25 wt.% AFC。AFC增濃蒸氣流組合物視情況包含至少2 wt.% AFFC、或至少5 wt.% AFFC、或至少10 wt.% AFFC、或至少20 wt.% AFFC、或至少30 wt.% AFFC、或至少40 wt.% AFFC、或至少50 wt.% AFFC、或至少60 wt.% AFFC。AFC增濃蒸氣流722中之AFFC濃度可高於AFC之濃度，在某些情形下高出1.5倍、或2倍、或2.5倍。AFC增濃蒸氣組合物722中之DAFD濃度相對於第二液體DAFD增濃組合物流711中之DAFD濃度而言耗盡。AFC增濃蒸氣組合物722中之DAFD濃度各自基於AFC增濃蒸氣組合物之重量計可為小於10 wt.% DAFD、或小於5 wt.% DAFD、或小於4 wt.% DAFD、或小於3 wt.% DAFD、或小於2 wt.% DAFD、或小於1 wt.% DAFD。AFC增濃蒸氣組合物流722中AFC與AFFC之濃度各自基於AFC增濃蒸氣組合物722中所有成分之重量計可為至少20 wt.%、或至少40 wt.%、或至少60 wt.%、或至少80 wt.%、或至少90 wt.%、或至少95 wt.%。

【0058】 基於重量計，AFC增濃蒸氣組合物722中之AFC濃度相對於第二液體DAFD增濃組合物711中之AFC濃度而言有利地增加至少5倍、或至少10倍、或至少15倍且至多80倍、或至多70倍、或至多50倍。

【0059】 部分純化之液體DAFD增濃流721之組成中含有DAFD及ACFC。基於部分純化之液體DAFD增濃流721之重量計，該等成分各自之濃度如下：

DAFD：至少90 wt.%、或至少92 wt.%、或至少95 wt.%、或至少97 wt.%、或至少98 wt.%且至多99.9 wt.%、或至多99.5 wt.%、或至多99.0 wt.%、或至多98.5 wt.%、或至多98 wt.%；及

ACFC：至少0.05 wt.%、或至少0.1 wt.%、或至少0.5 wt.%、或至少1.0 wt.%、或至少1.25 wt.%且至多10 wt.%、或至多7 wt.%、或至多5.0 wt.%、或至多4 wt.%、或至多3 wt.%；及

AFFC、AFC、水及醇之累積量小於2 wt.%、或不大於1.5 wt.%、或不大於1.0 wt.%、或不大於0.5 wt.%、或不大於0.1 wt.%；及亦有利地

AFC與AFFC之量不大於0.1 wt.%、或不大於0.05 wt.%、或不大於0.001 wt.%。

【0060】 部分純化之液體DAFD增濃組合物721中之DAFD濃度高於第二液體DAFD增濃組合物711中之DAFD濃度。部分純化之液體DAFD增濃流721中之AFC濃度相對於第二液體DAFD增濃組合物711中之AFC濃度而言有利地消耗至少10倍、或至少100倍、或至少250倍、或至少500倍、或至少750倍、或至少1000倍。

【0061】 來自AFC/AFFC移除區720之部分純化之液體DAFD增濃流流出液721之溫度有利地為至少220℃、或至少230℃且至多270℃、或至

多260℃、或至多250℃。

【0062】 將部分純化之液體DAFD增濃組合物721饋入ACFC移除區730中以使用物理分離方法自部分純化之液體DAFD增濃組合物721分離至少一部分DAFD，從而產生相對於部分純化之液體DAFD增濃組合物721中之DAFD濃度而言DAFD濃度增濃之純化之DAFD蒸氣組合物732，及相對於部分純化之液體DAFD增濃組合物721中之ACFC濃度而言ACFC濃度增濃之液體ACFC塔底產物流731，各自以重量計。由於相對於部分純化之液體DAFD增濃組合物721中之DAFD濃度而言，純化之DAFD蒸氣組合物732增濃DAFD濃度，因此相對於第一液體DAFD增濃組合物721中之DAFD濃度而言DAFD濃度必然亦增濃。由於相對於部分純化之液體DAFD增濃組合物721中之ACFC濃度而言，液體ACFC塔底產物流731增濃ACFC濃度，因此相對於第一液體DAFD增濃組合物721中之ACFC濃度而言ACFC濃度必然亦增濃。

【0063】 合適物理分離裝置之實例為蒸餾塔。730區中之合適蒸餾釜溫度在操作條件下係在200℃至小於ACFC沸點之範圍內。有利地，溫度在操作條件下設定為至少DAFD化合物之沸點。合適之釜溫度在210℃至280℃、或220℃至260℃、或230℃至255℃之範圍內。部分純化之液體DAFD增濃組合物721有利地在真空下蒸餾以避免DAFD產物降解。可在1 psia至大氣壓力範圍內之壓力下蒸餾部分純化之液體DAFD增濃組合物721。塔有利地具有10至70個塔盤、10至60個塔盤、10至50個塔盤，其中塔盤可為浮閥塔盤、篩式塔盤、泡帽塔盤或等效高度之填充床。蒸餾操作溫度有利地設定為產生純化之DAFD蒸氣組合物且有利地取出DAFD蒸氣作為餾出物，其可視情況經部分或全部冷凝且一部分以回流形式返回塔

中。回流比將隨塔盤數量及所產生之餾出物質量而變化。

【0064】 純化之DAFD蒸氣流732之組成中含有DAFD。基於純化DAFD蒸氣流之重量計，每種該等成分之濃度以重量計如下：

DAFD：至少99.0 wt.%、或至少99.2 wt.%、或至少99.5 wt.%、或至少99.7 wt.%、或至少99.8 wt.%、或至少99.9 wt.%且至多99.999 wt.%、或至多99.995 wt.%、或至少99.99 wt.%；及

ACFC，若確定存在，則以大於零且不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於10 ppm、或不大於1 ppm之量存在；及有利地

AFFC，若確定存在，則以大於零且不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於50 ppm、或不大於20 ppm之量存在。

【0065】 視情況，此組合物亦含有極低量或不含AFC，其若確定存在，則以不大於10 ppm、或不大於1 ppm、或不大於0.1 ppm之量存在；及

醇，若確定存在，則以不大於10 ppm、或不大於1 ppm、或不大於0.1 ppm之量存在，及

FDCA，若確定存在，則以不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於10 ppm、或不大於1 ppm之量存在。

【0066】 有利地，水若存在，則以不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於10 ppm之量存在。

【0067】 純化之DAFD蒸氣流732中之ACFC濃度相對於部分純化之DAFD增濃組合物流721中之ACFC濃度而言耗盡至少10倍、或至少50倍、或至少100倍、或至少200倍。

【0068】 ACFC液體塔底產物組合物731之組成中含有ACFC及

DAFD。ACFC液體塔底產物組合物包含基於ACFC液體塔底產物組合物之重量計至少20 wt.%、或至少30 wt.%、或至少40 wt.%之量之ACFC。ACFC液體塔底產物組合物中之DAFD濃度有利地含有基於ACFC液體塔底產物組合物之重量計小於70 wt.%、或小於50 wt.%、或小於40 wt.%、或小於30 wt.%之量之DAFD。以重量計，ACFC之量有利地比ACFC液體塔底產物流中DAFD之量大至少1.5倍、或至少2.0倍。

【0069】 ACFC液體塔底產物組合物731中之ACFC濃度相對於部分純化之液體DAFD增濃組合物721中之ACFC濃度而言有利地增加至少5倍、或至少10倍、或至少30倍。

【0070】 純化之DAFD蒸氣組合物有利地在冷凝器中冷凝以產生在1個大氣壓下低於DAFD化合物之沸點且高於其結晶溫度之溫度下含有液化DAFD之純化液體DAFD產物組合物。基於純化之液體DAFD產物組合物計，純化之液體DAFD產物組合物中之DAFD濃度為

DAFD：至少99.0 wt.%、或至少99.2 wt.%、或至少99.5 wt.%、或至少99.7 wt.%、或至少99.8 wt.%、或至少99.9 wt.%且至多99.999 wt.%、或至多99.995 wt.%、或至少99.99 wt.%；及

ACFC，若確定存在，其量為不大於100 ppm、或不大於10 ppm、或不大於1 ppm；及有利地

AFFC，若存在，則以不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於50 ppm、或不大於20 ppm之量存在，及

視情況，AFC，若確定存在，則以不大於10 ppm、或不大於1 ppm、或不大於0.1 ppm之量存在；及

視情況，醇，若確定存在，則以不大於10 ppm、或不大於1 ppm、

或不大於0.1 ppm之量存在；及有利地

FDCA，若確定存在，則以不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於10 ppm、或不大於1 ppm之量存在。

【0071】 有利地，若純化之液體DAFD產物組合物中存在水，則其以不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於10 ppm、或不大於5 ppm、或不大於1 ppm之量存在。純化之液體DAFD產物組合物中之固體濃度有利地為0，但若存在固體，則其以小於0.1 wt%、或不大於0.01 wt.%、或不大於0.001 wt.% 之量存在。

【0072】 若需要，純化之液體DAFD產物組合物可為熱的。熱的純化液體DAFD產物組合物可途經能夠含有及輸送熱液體材料之熔融產物儲罐、火車罐車或油罐卡車，及/或經由管道直接進入聚酯過程，其中DAFD與包含諸如乙二醇之二醇的聚酯原材料混合且與該二醇反應以形成包含聚酯之聚合物。

【0073】 或者，純化之DAFD蒸氣組合物可經冷凝及結晶以形成漿料形式之基於固體計包含99.9 wt.% DAFD之DAFD固體粒子，或替代漿料，可經乾燥以形成乾的DAFD固體流，其在每種情形下均具有至少與純化之DAFD蒸氣增濃流732中之純度水平相同之純度。將純化之液體DAFD組合物轉化為乾固體流可藉由此項技術中已知之任何其他方法來實現，包括冷帶刨片機、噴霧乾燥及其類似方法。因此，亦提供一種包含DAFD固體粒子之固體DAFD組合物，其中該等固體包含：

(i) 至少99.9 wt.%之DAFD、或至少99.95 wt.%之DAFD、或至少99.99 wt.%之DAFD；

(ii) 不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於10 ppm之ACFC

5-(烷氧羰基)呋喃-2-羧酸，

(iii) 5-甲醯基呋喃-2-羧酸烷酯(AFFC)，其若存在，則以不大於1000 ppm、或不大於100 ppm、或不大於10 ppm之量存在，及視情況

(iv) 不大於100 ppm、或不大於100 ppm、或不大於10 ppm之呋喃-2-羧酸烷酯，且

其中該組合物含有不大於1 wt.%水、或不大於0.5 wt.%水、或不大於0.1 wt.%水、或不大於0.01 wt.%水。有利地，組合物含有小於1000 ppm 呋喃二羧酸(FDCA)、或小於500 ppm FDCA、或小於250 ppm FDCA、或小於100 ppm FDCA、或小於50 ppm FDCA、或小於20 ppm FDCA、或小於10 ppm FDCA、或小於5 ppm FDCA、或小於3 ppm FDCA。

【0074】 在藉由使用ASPEN程式建模獲得之此實例中進一步詳細描述本發明之方法。

對於給定之設備實施例而言，提供粗二酯流510，其包含199,628 kg 甲醇/天；11,346 kg水/天；508 kg MFC/天；1,490 kg MFFC/天；50,614 kg DMFD/天；954 kg MCFC/天；及479 kg FDCA雜質/天。粗二酯流510係在230°C之溫度及2,000 psia之壓力下。將粗二酯流饋入閃蒸區600中，在其中該流之壓力降至40 psia且藉由閃蒸分為兩股流：包含164,502 kg 甲醇/天；7,959 kg水/天；87 kg MFC/天；5 kg MFFC/天；及134 kg DMFD/天之蒸氣醇流610；及包含35,126 kg 甲醇/天；3,387 kg水/天；421 kg MFC/天；1,485 kg MFFC/天；50,480 kg DMFD/天；954 kg MCFC/天；及479 kg FDCA雜質/天之第一液體DAFD增濃組合物流620。

【0075】 將第一液體DAFD增濃組合物流620饋入醇水移除區710中

具有38個塔盤且頂部壓力設定為12 psia之蒸餾塔中。液體塔底產物溫度為225℃。將甲醇及水作為包含35,126 kg 甲醇/天；3,338 kg 水/天；及18 kg MFC/天之第二醇增濃餾出物流712移除。蒸餾塔下溢之液體流，即第二液體DAFD增濃組合物711包含49 kg 水/天；403 kg MFC/天；1,485 kg MFFC/天；50,480 kg DMFD/天；954 kg MCFC/天；及479 kg FDCA雜質/天。

【0076】將蒸氣醇流610及第二醇增濃流712饋入醇回收區800中之蒸餾塔進行醇回收及水淨化。該蒸餾塔具有48個塔盤，頂部壓力設定為8 psia，且液體塔底產物溫度為95℃。醇再循環餾出物流802包含199,627 kg 甲醇/天；及1,122 kg 水/天。下溢水增濃淨化流801包含10,174 kg 水/天；105 kg MFC/天；5 kg MFFC/天；及134 kg DMFD/天。

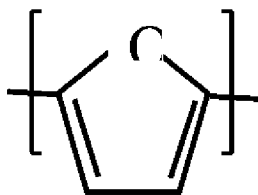
【0077】將第二液體DAFD增濃流711饋入AFC/AFFC移除區720中之蒸餾塔。該蒸餾塔具有48個塔盤，頂部壓力設定為3 psia，且液體塔底產物溫度為242℃。塔餾出物流，即AFC增濃蒸氣組合物722包含49 kg 水/天；403 kg MFC/天；1,484 kg MFFC/天；73 kg DMFD/天；及9 kg FDCA雜質/天作為雜質之過程淨化。塔下溢流，即部分純化之液體DAFD增濃組合物721包含1 kg MFFC/天；50,480 kg DMFD/天；954 kg MCFC/天；及470 kg FDCA雜質/天。

【0078】將部分純化之液體DAFD增濃組合物721饋入ACFC移除區730中之蒸餾塔。該蒸餾塔具有23個塔盤，頂部壓力設定為1 psia，且液體塔底產物溫度為248℃。塔餾出物流，即DAFD增濃蒸氣732為設備DMFD產物流且包含1 kg MFFC/天；50,000 kg DMFD/天；3 kg MCFC/天；及5 kg FDCA雜質/天。塔下溢流，即ACFC液體塔底產物流731包含

408 kg DMFD/天；951 kg MCFC/天；及465 kg FDCA雜質/天。

【0079】 本發明亦包括一種用於製造FDCA之方法，FDCA係饋入酯化區500之原材料之一。現將更詳細描述用於製造FDCA之方法。

【0080】 該方法包含將可氧化組合物饋送至氧化區，其中該可氧化組合物含有具有呋喃部分之化合物。呋喃部分可由以下結構表示：

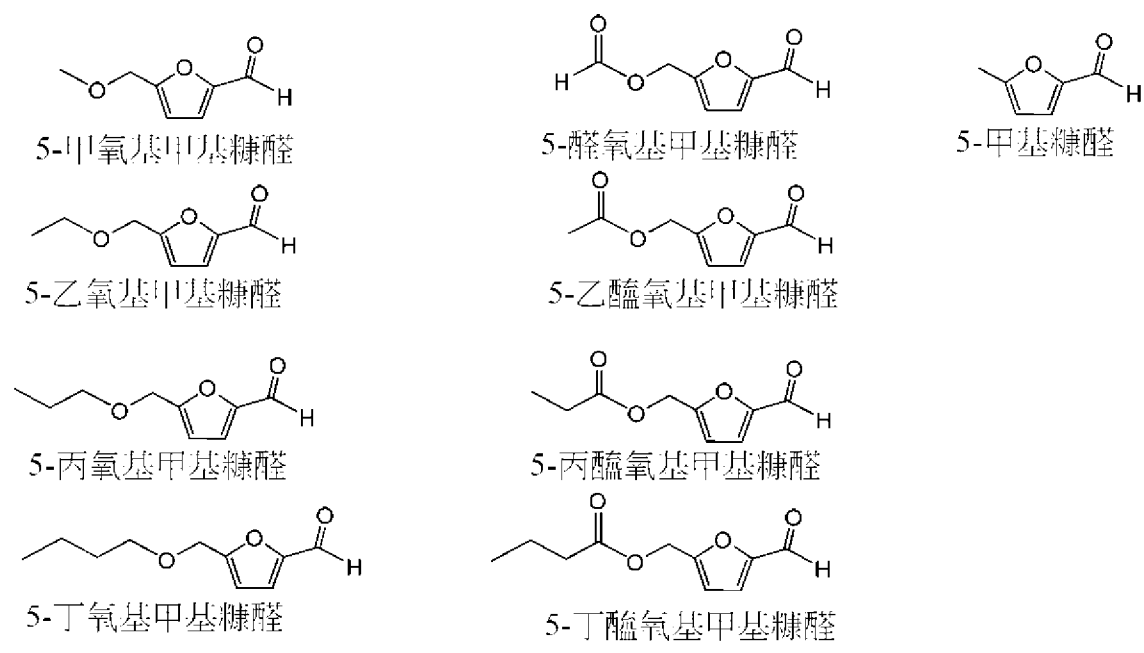


【0081】 具有呋喃部分之化合物經氧化時在化合物上形成羧酸官能基。具有呋喃部分之化合物之實例包括5-(羥甲基)糠醛(5-HMF)及5-HMF之衍生物。該等衍生物包括5-HMF之酯，諸如由式5-R(CO)OCH₂-糠醛表示之彼等，其中R=具有1至8個碳原子、或1-4個碳原子或1-2個碳原子之烷基、環烷基及芳基；式5-R'OCH₂-糠醛表示之5-HMF之醚，其中R' =具有1至8個碳原子、或1-4個碳原子或1-2個碳原子之烷基、環烷基及芳基；式5-R''-糠醛表示之5-烷基糠醛，其中R'' =具有1至8個碳原子、或1-4個碳原子或1-2個碳原子之烷基、環烷基及芳基。因此，可氧化組合物可含有5-HMF與5-HMF酯、5-HMF與5-HMF醚、5-HMF與5-烷基糠醛之混合物；或5-HMF與其酯、醚及烷基衍生物之混合物。

【0082】 除5-(羥甲基)糠醛(5-HMF)或任何其衍生物以外，可氧化組合物亦可含有5-(乙醯氧基甲基)糠醛(5-AMF)及5-(乙氧基甲基)糠醛(5-EMF)。

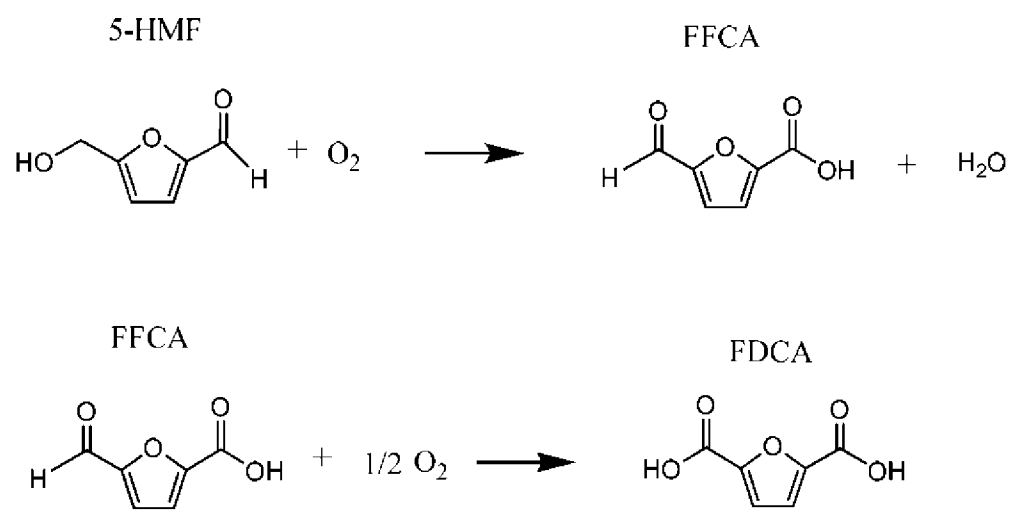
【0083】 5-HMF衍生物之特定實例包括具有以下結構之彼等衍生物：

較佳之5-HMF衍生物進料



【0084】 圖1中說明一實施例。將可氧化組合物饋入一級氧化區100且在溶劑、催化劑系統及包含氧氣之氣體存在下反應以產生包含呋喃-2,5-二羧酸(FDCA)之粗二羧酸流110。

【0085】 舉例而言，將含有5-HMF、或其衍生物、或其組合之可氧化組合物經多步驟反應以元素態O₂氧化，以形成以5-甲醯基呋喃-2-羧酸(FFCA)作為重要中間物之FDCA，由以下序列表示：



【0086】 若需要，可將包含氧氣之氧氣體流10、溶劑流30及可氧化物流20以單獨流之形式饋入一級氧化區100中。或，可將包含氧氣之氧氣

流10作為一流且包含溶劑、催化劑及可氧化化合物之可氧化物流20作為第二流饋入一級氧化區100中。因此，溶劑、含氧之氧氣、催化劑系統及可氧化化合物可作為單獨及個別流或在進入一級氧化區100之前以任意組合形式合併饋入一級氧化區100中，其中該等進料流可於單一位置或多個位置進入一級氧化區100。在一實施例中，氧氣流10係未添加任何氣體之空氣，以使得流10具有環境空氣之組成。在另一實施例中，流10中存在CO₂且其存在量小於約5莫耳%、或小於約2莫耳%、或小於約1莫耳%、或小於約0.1莫耳%。

【0087】 催化劑可為可溶於溶劑之均相催化劑或為異相催化劑。催化劑組合物在反應條件下有利地可溶於溶劑中，或其可溶於饋入氧化區之反應物中。催化劑組合物較佳在40°C及1 atm下可溶於溶劑中，且在反應條件下可溶於溶劑中。

【0088】 合適之催化劑組分包含選自(但不限於)鈷、溴及錳化合物中之至少一者。較佳選擇均相催化劑系統。較佳之催化劑系統包含鈷、錳及溴。

【0089】 鈷原子可以無機鈷鹽之離子形式提供，諸如溴化鈷、硝酸鈷或氯化鈷，或以有機鈷化合物之離子形式提供，諸如具有2-22個碳原子之脂族或芳族酸之鈷鹽，包括乙酸鈷、辛酸鈷、苯甲酸鈷、乙醯基丙酮酸鈷及萘二甲酸鈷。在以化合物形式添加至反應混合物中時，鈷之氧化態不受限制，且包括+2及+3氧化態。

【0090】 錳原子可以一或多種無機錳鹽之形式提供，諸如硼酸錳、鹵化錳、硝酸錳，或以有機金屬錳化合物之形式提供，諸如低碳數脂族羧酸之錳鹽，包括乙酸錳，及β-二酮之錳鹽，包括乙醯基丙酮酸錳。

【0091】 溴組分可以元素溴、組合形式或陰離子形式添加。溴之合適來源包括氫溴酸、溴化鈉、溴化鉍、溴化鉀及四溴乙烷。氫溴酸或溴化鈉可為較佳之溴來源。

【0092】 基於一級氧化區之反應介質中之液體重量計，溴原子之量有利地在至少300 ppm、或至少2000 ppm、或至少2500 ppm、或至少3000 ppm、或至少3500 ppm、或至少3750 ppm且至多4500 ppm、或至多4000 ppm之範圍內。以2500 ppm至4000 ppm、或3000 ppm至4000 ppm之量存在之溴尤其有利於促進高產率。

【0093】 基於一級氧化區之反應介質中之液體重量計，鈷原子之量可在至少500 ppm、或至少1500 ppm、或至少2000 ppm、或至少2500 ppm、或至少3000 ppm且至多6000 ppm、或至多5500 ppm、或至多5000 ppm之範圍內。以2000至6000 ppm、或2000至5000 ppm之量存在之鈷尤其有利於促進高產率。

【0094】 基於一級氧化區之反應介質中之液體重量計，錳原子之量可在2 ppm、或至少10 ppm、或至少30 ppm、或至少50 ppm、或至少70 ppm、或至少100 ppm且在每一情形下至多600 ppm、或至多500 ppm、或至多400 ppm、或至多350 ppm、或至多300 ppm、或至多250 ppm之範圍內。以30 ppm至400 ppm、或70 ppm至350 ppm、或100 ppm至350 ppm範圍內之量存在之錳尤其有利於促進高產率。

【0095】 反應混合物中鈷原子與錳原子之重量比可為1:1至400:1、或10:1至約400:1。Co:Mn比率改良之催化劑系統可導致高產率之FDCA。為增加FDCA之產率，當饋入氧化反應器之可氧化組合物包含5-HMF時，則鈷與錳之重量比為至少10:1、或至少15:1、或至少20:1、或至少25:1、

或至少30:1、或至少40:1、或至少50:1、或至少60:1且在每一情形下至多400:1。然而，在可氧化組合物包含5-HMF之酯、5-HMF之醚、或5-烷基糠醛、或任何該等化合物一起或與5-HMF之混合物之情形下，鈷與錳之重量比可降低，但仍獲得高產率之FDCA，諸如Co:Mn之重量比為至少1:1、或至少2:1、或至少5:1、或至少9:1、或至少10:1、或至少15:1、或至少20:1、或至少25:1、或至少30:1、或至少40:1、或至少50:1、或至少60:1且在每一情形下至多為400:1。

【0096】鈷原子與溴原子之重量比有利地為至少0.7:1、或至少0.8:1、或至少0.9:1、或至少1:1、或至少1.05:1、或至少1.2:1、或至少1.5:1、或至少1.8:1、或至少2:1、或至少2.2:1、或至少2.4:1、或至少2.6:1、或至少2.8:1且在每一情形下至多3.5、或至多3.0、或至多2.8。

【0097】溴原子與錳原子之重量比為約2:1至500:1。

【0098】有利地，鈷與錳之重量比為10:1至400:1，且鈷與溴原子之重量比在0.7:1至3.5:1之範圍內。Co:Mn及Co:Br比率改良之此種催化劑系統可導致高產率之FDCA（最低90%）、減少雜質形成（由b*量測），致使下游聚合過程中出現色彩，同時使廢氣中CO與CO₂（碳燃燒）之量保持最低。

【0099】有利地，存在之溴的量為至少1000 ppm且至多3500 ppm，且溴與錳之重量比為2:1至500:1。此組合具有產率高及碳燃燒低之優勢。

【0100】有利地，存在之溴的量為至少1000 ppm且至多3000 ppm，且存在之鈷的量為至少1000 ppm且至多3000 ppm，且鈷與錳之重量比為10:1至100:1。此組合具有產率高及碳燃燒低之優勢。

【0101】 合適溶劑包括脂族溶劑。在本發明之一實施例中，溶劑為脂族羧酸，其包括(但不限於) C_2 至 C_6 單羧酸，例如乙酸、丙酸、正丁酸、異丁酸、正戊酸、三甲基乙酸、己酸及其混合物。

【0102】 最常用於氧化之溶劑為乙酸水溶液，通常具有80至99 wt.%之濃度。在尤其較佳之實施例中，溶劑包含水與乙酸之混合物，其水含量為0重量%至約15重量%。另外，一級氧化反應器之一部分溶劑進料可由藉由以含有約0%至15%水之新鮮濕乙酸置換自一級氧化反應器排出之粗反應混合物流獲取之母液之約80至90%所獲得之再循環流中獲得。

【0103】 氧化氣流包含氧氣。實例包括(但不限於)空氣及純化之氧氣。一級氧化區中之氧氣的量在約5莫耳%至45莫耳%、5莫耳%至60莫耳%、或5莫耳%至80莫耳%之範圍內。在一實施例中，氧化氣體中存在 CO_2 且其存在量小於約5莫耳%、或小於約2莫耳%、或小於約1莫耳%、或小於約0.1莫耳%。

【0104】 一級氧化區中反應混合物之溫度可為約 $100^{\circ}C$ 至約 $220^{\circ}C$ 。一級氧化區中反應混合物之溫度為至少 $100^{\circ}C$ 、或至少 $105^{\circ}C$ 、或至少 $110^{\circ}C$ 、或至少 $115^{\circ}C$ 、或至少 $120^{\circ}C$ 、或至少 $125^{\circ}C$ 、或至少 $130^{\circ}C$ 、或至少 $135^{\circ}C$ 、或至少 $140^{\circ}C$ 、或至少 $145^{\circ}C$ 、或至少 $150^{\circ}C$ 、或至少 $155^{\circ}C$ 、或至少 $160^{\circ}C$ 且可至高為 $220^{\circ}C$ 、或至多 $210^{\circ}C$ 、或至多 $200^{\circ}C$ 、或至多 $195^{\circ}C$ 、或至多 $190^{\circ}C$ 、或至多 $180^{\circ}C$ 、或至多 $175^{\circ}C$ 、或至多 $170^{\circ}C$ 、或至多 $165^{\circ}C$ 、或至多 $160^{\circ}C$ 、或至多 $155^{\circ}C$ 、或至多 $150^{\circ}C$ 、或至多 $145^{\circ}C$ 、或至多 $140^{\circ}C$ 、或至多 $135^{\circ}C$ 、或至多 $130^{\circ}C$ 。在其他實施例中，溫度在 $105^{\circ}C$ 至 $180^{\circ}C$ 、或 $105^{\circ}C$ 至 $175^{\circ}C$ 、或 $105^{\circ}C$ 至 $160^{\circ}C$ 、或 $105^{\circ}C$ 至 $165^{\circ}C$ 、或 $105^{\circ}C$ 至 $160^{\circ}C$ 、或 $105^{\circ}C$ 至 $155^{\circ}C$ 、或 $105^{\circ}C$ 至 $150^{\circ}C$ 、或 $110^{\circ}C$ 至 $180^{\circ}C$ 、或 110

℃至175℃、或110℃至170℃、或110℃至165℃、或110℃至160℃、或110℃至155℃、或110℃至150℃、或110℃至145℃、或115℃至180℃、或115℃至175℃、或115℃至170℃、或115℃至167℃、或115℃至160℃、或115℃至155℃、或110℃至150℃、或115℃至145℃、或120℃至180℃、或120℃至175℃、或120℃至170℃、或120℃至165℃、或120℃至160℃、或120℃至155℃、或120℃至150℃、或120℃至145℃、或125℃至180℃、或125℃至175℃、或125℃至170℃、或125℃至165℃、或125℃至160℃、或125℃至155℃、或125℃至150℃、或125℃至145℃、或130℃至180℃、或130℃至175℃、或130℃至170℃、或130℃至165℃、或130℃至160℃、或130℃至155℃、或130℃至150℃、或130℃至145℃、或135℃至180℃、或135℃至175℃、或135℃至170℃、或135℃至165℃、或135℃至160℃、或135℃至155℃、或135℃至150℃、或135℃至145℃、或140℃至180℃、或140℃至175℃、或140℃至170℃、或140℃至165℃、或140℃至160℃、或140℃至155℃、或140℃至150℃、或140℃至145℃、或145℃至180℃、或145℃至175℃、或145℃至170℃、或145℃至165℃、或145℃至160℃、或145℃至155℃、或145℃至150℃、或150℃至180℃、或150℃至175℃、或150℃至170℃、或150℃至165℃、或150℃至160℃、或150℃至155℃、或155℃至180℃、或155℃至175℃、或155℃至170℃、或155℃至165℃、或155℃至160℃、或160℃至180℃、或160℃至175℃、或160℃至170℃、或160℃至165℃、或165℃至180℃、或165℃至175℃、或165℃至170℃、或165℃至180℃、或165℃至175℃、或165℃至170℃、或170℃至180℃、或170℃至175℃、或175℃

至180℃之範圍內。

【0105】 為使碳燃燒最小化，需要反應混合物之溫度不大於165℃、或不大於160℃。在本發明之方法中，氧化劑廢氣之內容物包含CO_x，其中x為1或2，且氧化劑廢氣中CO_x之量為每莫耳進入反應介質之總可氧化進料小於0.05莫耳之CO_x、或每莫耳進入反應介質之總可氧化進料不大於4莫耳CO_x、或每莫耳進入反應介質之總可氧化進料不大於6莫耳CO_x。如由CO_x產生率測定之碳燃燒可如下計算：(CO之莫耳數+CO₂之莫耳數)/可氧化進料之莫耳數。本發明方法中之低碳燃燒產生率可由低反應溫度與如上文所述之催化劑組分莫耳重量比之組合來達成。

【0106】 氧化反應可在40至300 psia範圍內之壓力下進行。有利地在40 psia至150 psia範圍內之壓力下操作氣泡塔。在攪拌槽容器中，壓力有利地設定為100 psia至300 psia。

【0107】 使含有CO_x (CO及CO₂)、水、氮氣及汽化溶劑之氧化劑廢氣流120途經氧化劑廢氣處理區1000以產生惰性氣體流810、包含水之液體流820及包含冷凝溶劑之回收氧化溶劑流830。在一實施例中，氧化劑廢氣流120可直接饋入、或在分離塔(例如，具有10-200個塔盤之蒸餾塔)中在自諸如CO_x及氮氣之不可冷凝物分離諸如溶劑之可冷凝物之後間接饋入諸如渦輪擴展器之能量回收裝置中以驅動發電機。或者，或另外，氧化劑廢氣流可在分離塔之前或之後饋入蒸汽發生器以產生蒸汽，且若需要，隨後可饋入渦輪擴展器中且經預熱，之後若必要則進入擴展器以確保廢氣在渦輪擴展器中不冷凝。

【0108】 在另一實施例中，使自氧化劑廢氣流回收之至少一部分氧化溶劑流830途經過濾器且隨後進入清洗溶劑流320成為清洗溶劑流320之

一部分以實現清洗固液分離區中存在之固體之目的。在另一實施例中，惰性氣體流810可排出至大氣中。在又一實施例中，至少一部分惰性氣體流810可用作惰性化容器之方法中之惰性氣體及/或用於為此方法中之固體輸送氣體。

【0109】 氧化可在連續攪拌槽反應器中或在氣泡塔反應器中進行。

【0110】 藉由氧化反應形成之FDCA有利地自反應混合物中沈澱出來。若使用均相催化劑，則反應混合物包含可氧化組合物、溶劑及催化劑，否則其包含可氧化組合物及溶劑。

【0111】 氧化反應之產物為粗二羧酸流110，其包含固體狀之FDCA、溶解於溶劑中之FDCA、溶劑及副產物與中間產物，以及若使用催化劑則包含均相催化劑系統。副產物之實例包括乙醯丙酸、丁二酸及乙醯氧基乙酸。中間產物之實例包括5-甲醯基呋喃-2-羧酸(FFCA)及2,5-二甲醯基呋喃。

【0112】 粗二羧酸流範圍內之固體百分比為至少10 wt%、或至少15 wt.%、或至少20 wt.%、或至少25 wt.%、或至少28 wt.%、或至少30 wt.%、或至少32 wt.%、或至少35 wt.%、或至少37 wt.%、或至少40 wt.%。儘管無上限，但實際上此量將不超過60 wt.%、或不大於55 wt.%、或不大於50 wt.%、或不大於45 wt.%、或不大於43 wt.%、或不大於40 wt.%、或不大於39 wt.%。關於粗二羧酸流中之固體，在每一情形下，需要固體中之至少80 wt.%、或至少85 wt.%、或至少90 wt.%、或至少95 wt.%為FDCA。

【0113】 以下中間物、產物及雜質各自之規定量係基於在氧化區100中之一級氧化反應器中產生之粗羧酸組合物中之固體重量計。

【0114】 粗二羧酸流中存在之中間物FFCA之量不受特定限制。基於粗二羧酸流中存在之固體重量計，此量有利地為小於4 wt.%、或小於3.5 wt.%、或小於3.0 wt.%、或小於2.5 wt.%、或至多2.0 wt.%、或至多1.5 wt.%、或至多1.0 wt.%、或至多0.8 wt.%。

【0115】 粗二羧酸組合物中若存在雜質，則雜質包括諸如2,5-二甲醯基呋喃、乙醯丙酸、丁二酸及乙醯氧基乙酸之化合物。該等化合物若確定存在，則可存在0 wt.%至約0.2 wt.%之量之2,5-二甲醯基呋喃、0 wt.%至0.5 wt.%範圍內之量之乙醯丙酸、0 wt.%至0.5 wt.% 範圍內之量之丁二酸及0 wt.%至0.5 wt.%範圍內之量之乙醯氧基乙酸，且此等雜質之累積量在0 wt.%至1 wt.%、或0.01 wt.%至0.8 wt.%、或0.05 wt.%至0.6 wt.%之範圍內，其各自均基於粗二羧酸流中存在之固體重量計。

【0116】 在本發明之另一實施例中，粗二羧酸組合物**110**包含FDCA、FFCA及5-(乙氧羰基)呋喃-2-羧酸(「EFCA」)。基於粗二羧酸流中存在之固體重量計，粗二羧酸組合物**110**中之EFCA可以至少0.05 wt.%、或至少0.1 wt.%、或至少0.5 wt.%之量且在每一情形下至多約4 wt.%、或至多約3.5 wt.%、或至多3 wt.%、或至多2.5 wt.%、或至多2 wt.%之量存在。

【0117】 基於固體計且在乾燥區步驟後量測，FDCA之產率為至少60%、或至少65%、或至少70%、或至少72%、或至少74%、或至少76%、或至少78%、或至少80%、或至少81%、或至少82%、或至少83%、或至少84%、或至少85%、或至少86%、或至少87%、或至少88%、或至少89%、或至少90%、或至少91%、或至少92%、或至少94%、或至少95%且至多99%、或至多98%、或至多97%、或至多96%、

或至多95%、或至多94%、或至多93%、或至多92%、或至多91%、或至多90%、或至多89%。舉例而言，產率可在70%至高達99%、或74%至高達98%、或78%至高達98%、或80%至高達98%、或84%至高達98%、或86%至高達98%、或88%至高達98%、或90%至高達98%、或91%至高達98%、或92%至高達98%、或94%至高達98%、或95%至高達99%之範圍內。

【0118】產率定義為所獲得FDCA之質量除以基於所使用原材料之量應產生之FDCA之理論量。舉例而言，若氧化一莫耳或126.11公克之5-HMF，則理論上將產生一莫耳或156.01公克之FDCA。舉例而言，若所形成FDCA之實際量僅為150公克，則此反應之產率計算為 $= (150/156.01) \times 100$ ，等於96%之產率。相同計算適用於使用5-HMF衍生物或混合進料進行之氧化反應。

【0119】乾燥固體或濕餅之最大值b*不受特定限制。然而不大於20、或不大於19、或不大於18、或不大於17、或不大於16、或不大於15、或不大於10、或不大於8、或不大於6、或不大於5、或不大於4、或不大於3之b*係有利的，粗羧酸組合物無需經受氫化作用。然而，若對於特定應用而言低b*係重要的，則粗羧酸組合物可經受氫化作用。

【0120】b*係在基於光譜反射之儀器上量測之三色屬性之一。可藉由此項技術中已知之任何裝置來量測色彩。Hunter Ultrascan XE儀器通常為量測裝置。正讀數表示黃色度(或藍色之吸光度)，而負讀數表示藍色度(或黃色之吸光度)

【0121】下一步驟中，其為可選步驟，可將粗二羧酸流110饋入冷卻區200以產生冷卻之粗二羧酸漿料流210及包含溶劑蒸氣之第一溶劑蒸

氣流220。冷卻粗羧酸漿料流110可藉由此項技術中已知之任何方式來實現。冷卻區200通常為閃蒸槽。可將全部或一部分粗二羧酸流110饋入冷卻區。

【0122】 可將全部或一部分粗二羧酸流110饋入固液分離區300中，而無需先饋入冷卻區200。因此，在冷卻區200中可不冷卻或僅冷卻一部分。離開冷卻區之流210之溫度可在35°C至160°C、55°C至120°C及較佳75°C至95°C之範圍內。

【0123】 粗二羧酸流110或210若途經冷卻區，則饋入固液分離區300以產生包含FDCA之粗羧酸濕餅流310。對粗羧酸流進行分離、清洗及脫水之功能可在單一固液分離裝置或多個固液分離裝置中完成。固液分離區300包含至少一個能夠分離固體與液體、以清洗溶劑流320清洗固體且將經清洗固體中之水分%降低至小於30重量%之固液分離裝置。有利地，固液分離裝置能夠將水分%降低至小於20重量%、或小於15重量%且較佳為10重量%或10重量%以下。適用於固液分離區之設備通常可包含(但不限於)以下類型之裝置：所有類型之離心機，包括(但不限於)傾析器及盤式堆疊離心機、固體碗式離心機、漩渦、轉筒式過濾器、帶濾機、加壓葉片式過濾器、燭式過濾器及其類似裝置。用於固液分離區之較佳固液分離裝置為連續壓力鼓式過濾器、或更特定而言為連續旋轉壓力鼓式過濾器。固液分離器可以連續或分批模式操作，儘管應瞭解對於商業方法而言，連續模式較佳。

【0124】 饋入固液分離區300之粗羧酸漿料流(若作為流210冷卻)之溫度可在35°C至160°C、55°C至120°C且較佳75°C至95°C之範圍內。

【0125】 清洗流320包含適合於置換及清洗來自固體之母液的液

體。舉例而言，清洗溶劑包含乙酸、或乙酸與水、醇、或水，每一情形下均至多為100%之量。清洗溶劑之溫度可在20℃至180℃、或40℃至150℃、或50℃至130℃之範圍內。所使用清洗溶劑之量定義為清洗比且等於清洗劑之質量除以基於分批或連續計之固體質量。清洗比可在約0.3至約5、約0.4至約4且較佳約0.5至3之範圍內。

【0126】 可用相同清洗溶劑或不同清洗溶劑進行多次清洗。舉例而言，在包含乙酸之首次清洗後，可為在下游酯化反應區中使用之包含醇之二次清洗。

【0127】 在固液分離區300中將固體清洗之後，可將其脫水。脫水可在固液分離區中發生或其可為與固液分離裝置獨立之裝置。脫水包括將固體所存在之水分質量降低至小於30重量%、小於25重量%、小於20重量%且最佳小於15重量%以產生包含FDCA之粗羧酸濕餅流310。可在將固體以清洗溶劑清洗後，藉由在過濾器中使氣體流流經固體以置換自由液體來實現脫水。或者，可在穿孔碗或臥螺離心機中藉由離心力來達成脫水。

【0128】 在固液分離區300中可實施一或多次清洗。固液分離區300中之一或多次清洗，較佳至少最後之清洗包含如下文進一步定義之羥基官能基化合物，諸如醇(例如，甲醇)。藉由此方法，產生包含液體形式羥基官能基化合物(諸如甲醇)之濕餅流310。濕餅中液體形式羥基官能基化合物之量可為基於濕餅流中之液體重量計，至少50 wt%、或至少75重量%、或至少85%重量%、或至少95重量%之諸如甲醇之羥基官能基化合物。採用以羥基官能基化合物清洗之此技術的優勢在於可將一部分或全部濕餅饋入酯化區500而無需經歷，或可繞過將濕餅在固液分離區後饋入乾燥區400中用於乾燥濕餅之容器中的步驟。

【0129】 在一實施例中，將100%之濕餅流310饋入酯化反應區500，而濕餅無需經歷或經受乾燥來自固液分離區300之濕餅的容器。

【0130】 固液分離區300中產生之流330為包含氧化溶劑、催化劑及雜質之液體母液流。若需要，一部分母液流330可饋入淨化區900且一部分可饋送回一級氧化區100，其中一部分為基於液體之重量計至少5重量%。在固液分離區300中亦產生洗液流340，且其包含流210中存在之一部分母液及清洗溶劑，其中洗液流中母液質量與清洗溶劑質量之重量比小於3且較佳小於2。將饋入固液分離區200之粗羧酸流中存在之母液的5%至95%、30%至90%且最佳40至80%在固液分離區300中分離以產生母液流330，導致在置換母液中存在之包含雜質之溶解物質不繼續進入此過程中。母液流330含有自粗二羧酸移除之溶解雜質。

【0131】 向固液分離區300中饋入足夠之羥基官能基化合物，諸如醇(例如，甲醇)，其與存在之固體混合，產生固體重量%在1%至50%、10%至40%範圍內且流310中之固體重量%較佳將在25%至38%範圍內之可抽汲低雜質漿料流310。

【0132】 在一實施例中，使5重量%至100重量%之置換母液流330途經淨化區900，其中流330中存在之一部分雜質經分離且作為淨化流920離開此過程，其中一部分係5重量%或5重量%以上。回收之溶劑流910包含自流330分離且再循環至此過程中之溶劑及催化劑。回收之溶劑流910可再循環至一級氧化區100且含有以流330進入淨化區900之催化劑中之30%以上。再循環至一級氧化區100之流910可含有基於連續或分批計以流330進入淨化區900之催化劑之50重量%以上、或70重量%以上、或90重量%以上。

【0133】視情況地，至多100%之一部分粗羧酸組合物在經受固液分離區300之前可直接進入二級氧化區(未展示)。

【0134】二級氧化區中之氧化通常係在比一級氧化區100中之氧化更高之溫度下以增強雜質移除。在一實施例中，二級氧化區係在比一級氧化區100中之氧化溫度高出約30°C、20°C且較佳10°C之溫度下操作以增強雜質移除。二級氧化區可直接由溶劑蒸氣或經由流之蒸汽來加熱，或藉由此項技術中已知之任何方式來間接加熱。

【0135】可在二級氧化區中藉由包括再結晶或晶體生長及氧化雜質及包括FFCA之中間物的機制來實現對粗羧酸流之額外純化。二級氧化區之功能之一係將FFCA轉化為FDCA。相對於聚酯縮合反應而言，認為FFCA係單官能性的，因為其僅含有一個羧酸。在粗羧酸組合物流中存在FFCA。FFCA係在一級氧化區100中產生，因為5-HMF與FFCA之反應可比FFCA與所需二官能基產物FDCA之反應快約八倍。可向二級氧化區中饋入將實質性部分之諸如FFCA之部分氧化產物氧化為相應羧酸FDCA所必需之量的額外空氣或分子氧。通常可在二級氧化區中將離開一級氧化區之粗羧酸組合物中存在之至少70重量%、或至少80 wt%、或至少90 wt%之FFCA轉化為FDCA。在乾燥、純化之FDCA產物中存在顯著濃度之單官能基分子(如FFCA)對於聚合過程尤其不利，因為其在聚酯縮合反應期間可充當鏈終止劑。

【0136】若採用二級氧化區，可使二級氧化漿料結晶形成結晶之漿料流。來自結晶區之蒸氣可在至少一個冷凝器中冷凝且返回至結晶區或再循環，或其可放棄或送至能量回收裝置。結晶器廢氣可經移除且進入回收系統，於此處移除溶劑，且例如可藉由在催化氧化單元中焚化來處理含有

VOC之結晶器廢氣。可藉由將二級氧化漿料冷卻至約40°C至約175°C之間之溫度以形成結晶漿料流來操作結晶器。

【0137】 若需要，結晶漿料流隨後可經受冷卻區200，且如上所述繼續此方法。

【0138】 吾人可製造乾燥固體，而不使用濕餅。在固液分離區300中產生之濕餅可在乾燥區400中乾燥以產生高燥純化之羧酸固體410及蒸氣流420。蒸氣流420通常包含在固液分離區中使用之清洗溶劑蒸氣，且可額外含有在一級氧化區中使用之溶劑。乾燥區400包含至少一個乾燥器且可藉由此項技術中已知之能夠蒸發留在純化濕餅流中至少10%之揮發物以產生乾燥、純化之羧酸固體的任何方式來實現。舉例而言，間接接觸式乾燥器包括(但不限於)旋轉蒸汽管乾燥器、單軸Porcupine乾燥器及Bepex Solidaire乾燥器。直接接觸式乾燥器包括(但不限於)流化床乾燥器及在輸送線中乾燥。

【0139】 包含純化FDCA之經乾燥、純化之羧酸固體可為具有小於8%水分、較佳小於5%水分、且更佳小於1%水分且甚至更佳小於0.5%，且又更佳小於0.1%之羧酸組合物。

【0140】 可使用真空系統自乾燥區400抽取蒸氣流420。若以此方式使用真空系統，則乾燥器出口處之壓力可在約760 mmHg至約400 mmHg、約760 mmHg至約600 mmHg、約760 mmHg至約700 mmHg、約760 mmHg至約720 mmHg及約760 mmHg至約740 mmHg之範圍內，其中壓力係以高於絕對真空之mmHg來量測。

【0141】 經乾燥、純化之羧酸固體或濕餅中之固體有利地具有小於約9.0、或小於約6.0、或小於約5.0、或小於約4.0或小於約3之b*。

【0142】 應瞭解，前述方法區可以任何其他邏輯次序使用來製造經乾燥、純化之羧酸。亦應瞭解，當方法區重新排序時，方法條件可發生變化。亦應瞭解，所有百分比值均為重量百分比。

【0143】 乾燥區400之一種功能係藉由蒸發移除在粗羧酸濕餅流310中可存在之包含具有2至6個碳之單羧酸的氧化溶劑。視固液分離區300之操作條件而定，粗羧酸濕餅流310中之水分%通常在4.0重量%至30重量%之範圍內。舉例而言，若流310之液體部分為約90%之乙酸，則流310中存在之乙酸之量可在約3.6重量%至27重量%之範圍內。在酯化區500之前需要移除乙酸，因為乙酸將與500區中存在之醇反應而產生非吾人所樂見之副產物。舉例而言，若向酯化區500中饋入甲醇用於與FDCA反應之目的，則其亦與存在之乙酸反應而形成乙酸甲酯，且因此消耗甲醇及產生非吾人所樂見之副產物。需要將饋入酯化區500之包含FDCA之粗羧酸流的乙酸含量最小化至小於3.6重量%、較佳小於1重量%且更佳小於0.5重量%且最佳小於0.1重量%。實現此目的之一種方法係在粗羧酸進入酯化區500之前乾燥包含乙酸之粗羧酸濕餅流310。無需使用乾燥區400，使進入酯化區500之粗羧酸流410中包含具有2至5個範圍內碳之單羧酸的氧化溶劑最小化至可接受水準的另一種方法係在固液分離區300中進行非單羧酸清洗以用包含與酯化區500之化學品相容之任何清洗溶劑的清洗劑自固體中洗除氧化溶劑，從而產生無需乾燥區400中乾燥，適合直接進入酯化區500之粗羧酸濕餅流310。可接受之清洗溶劑包含在酯化區500中部產生不利副產物之溶劑。舉例而言，水係在固液分離區300中自固體置換乙酸的可接受之清洗溶劑。另一種可接受之清洗溶劑係可用作酯化區500中之反應物之醇。在固液分離區300中可進行多次且獨立之清洗。清洗劑進料可

包含多達100重量%之水。清洗劑進料可包含多達100重量%之醇。清洗劑進料可包含多達100重量%之甲醇。清洗劑進料可包含與在酯化區500中用以與FDCA反應形成二酯產物相同之醇。在一實施例中，在固液分離區300中形成濕餅之後且在採用任何非乙酸清洗劑之前，可使用濕餅脫水步驟。此脫水步驟將使濕餅之液體含量在以諸如上文所述之水及/或甲醇之非乙酸清洗溶劑清洗之前降至最低，因此將用於分離在固液分離區300中產生之乙酸與非乙酸清洗溶劑之任何混合物分離之成本降至最低。

【0144】 將固體二羧酸組合物410（其可為經乾燥之羧酸固體或濕餅，包含FDCA）及醇組合物520饋送至酯化反應區500。固體二羧酸組合物410可以固體形式經由卡車、輪船或火車來運輸。然而，本發明之優勢在於用於將含有呋喃基之可氧化材料氧化之方法可與用於製造粗二酯組合物之方法整合。在一實施例中，此方法之規模係商業規模，其中固體二羧酸組合物410之質量流基於二羧酸固體計為至少100噸/年、基於二羧酸固體計為至少1000噸/年、基於二羧酸固體計為至少10,000噸/年、或基於二羧酸固體計為至少20,000噸/年、或基於二羧酸固體計為至少30,000噸/年。在一實施例中，此方法之規模係商業規模，其中固體二羧酸組合物410之質量流基於二羧酸固體計為至少100噸/年、基於二羧酸固體計為至少1000噸/年、基於二羧酸固體計為至少10,000噸/年、或基於二羧酸固體計為至少20,000噸/年、或基於二羧酸固體計為至少30,000噸/年。

【0145】 整合方法包括將兩個製造設施放置在一處，一者用於氧化且另一者用於酯化，彼此相距10英里以內、或相距5英里以內、或相距4英里以內、或相距3英里以內、或相距2英里以內、或相距1英里以內、或相距½英里以內。整合方法亦包括使兩個製造設施彼此固體或液體連通。

若製造固體二羧酸組合物，則可將固體藉由任何合適方式(諸如空氣或帶)輸送至酯化設施。若製造濕餅二羧酸組合物，則濕餅可由帶移送至或以液體漿料之形式泵吸至酯化設施。

【0146】 整合方法包括將兩個製造設施放置在一處，一者用於氧化以產生FDCA且另一者用於使FDCA聚合以產生包含聚酯之組合物，彼此相距10英里以內、或相距5英里以內、或相距4英里以內、或相距3英里以內、或相距2英里以內、或相距1英里以內、或相距 $\frac{1}{2}$ 英里以內。在本發明之一實施例中，聚酯可包含PEF (聚呋喃酸乙二酯)。在本發明之另一實施例中，組合物可包含至少10重量%之PEF、或包含至少20重量%之PEF、或可包含至少30重量%之PEF、或可包含至少40重量%之PEF、或可包含至少50重量%之PEF、或可包含至少60重量%之PEF、或可包含至少70重量%之PEF、或可包含至少80重量%之PEF、或可包含至少90重量%之PEF、或可包含至少95重量%之PEF、或可包含至少98重量%之PEF。

【0147】 整合方法亦包括使兩個製造設施彼此固體或液體連通。若製造固體二羧酸組合物，則可將固體藉由任何合適方式(諸如空氣或帶)輸送至酯化設施。若製造濕餅二羧酸組合物，則濕餅可由帶移送至或以液體漿料之形式泵吸至酯化設施。在一實施例中，整合方法之規模係商業規模，其能夠產生基於二羧酸固體計至少100噸/年、基於二羧酸固體計至少1000噸/年、基於二羧酸固體計至少10,000噸/年、或基於二羧酸固體計至少20,000噸/年、或基於二羧酸固體計至少30,000噸/年。在一實施例中，整合方法之規模係商業規模，其能夠產生基於二羧酸固體計至少100噸/年、基於二羧酸固體計至少1000噸/年、基於二羧酸固體計至少10,000噸/年、或基於二羧酸固體計至少20,000噸/年、或基於二羧酸固體計至少

30,000噸/年。

【0148】 整合方法包括將兩個製造設施放置在一處，一者用於酯化且另一者用於使DAFD及/或DMFD聚合以產生包含聚酯之組合物，彼此相距10英里以內、或相距5英里以內、或相距4英里以內、或相距3英里以內、或相距2英里以內、或相距1英里以內、或相距½英里以內。在本發明之另一實施例中，聚酯包含PEF。整合方法亦包括使兩個製造設施彼此固體或液體連通。若製造固體二羧酸組合物，則可將固體藉由任何合適方式(諸如空氣或帶)輸送至酯化設施。若製造濕餅二羧酸組合物，則濕餅可由帶移送至或以液體漿料之形式泵吸至酯化設施。

【0149】 在本發明之另一實施例中，酯化反應區包含至少一個反應器用於FDCA與醇化合物反應以形成包含呋喃-2,5-二羧酸二烷酯(「DAFD」)、醇化合物、5-(烷氧羰基)呋喃-2-羧酸(ACFC)、呋喃-2-羧酸烷酯(AFC)及5-甲醯基呋喃-2-羧酸烷酯(AFFC)之粗二酯組合物，從而產生呋喃二羧酸，其包含至少一個先前用於對苯二甲酸二甲酯(DMT)方法之反應器。此等方法可為此項技術中已知之任何DMT方法。在以引用方式併入本文之美國專利8,541,616中給出一種實例。舉例而言，此專利係關於一種方法，其中DMT係由MHT (1,4-苯二羧酸、1-甲酯或甲基氫對苯二甲酸酯)增濃流獲得。在本發明之另一實施例中，酯化反應區可包含先前在DMT方法中使用之分離設備。分離設備可為在DMT方法中用於提供分離之任何設備。舉例而言，分離可包括(但不限於)蒸餾塔。

【0150】 在本發明之另一實施例中，FDCA及/或DAFD可經聚合；其中聚合反應係在先前在聚酯反應中使用之至少一個反應器中進行。此方法適用於任何聚酯。該等聚酯包含至少一個二羧酸殘基及至少一個二醇殘

基。更特定而言，合適二羧酸包括較佳具有8至14個碳原子之芳族二羧酸、較佳具有4至12個碳原子之脂族二羧酸、或較佳具有8至12個碳原子之環脂族二羧酸。二羧酸之實例包含對苯二甲酸、鄰苯二甲酸、間苯二甲酸、萘-2,6-二甲酸、環己烷二羧酸、環己烷二乙酸、二苯基-4,4'-二甲酸、二苯基-3,4'-二甲酸、2,2,-二甲基-1,3-丙二醇、二羧酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、壬二酸、癸二酸、其混合物及其類似酸。酸組分可由其酯來滿足，諸如對苯二甲酸二甲酯。

【0151】 合適二醇包含較佳具有6至20個碳原子之環脂族二醇或較佳具有2至20個碳原子之脂族二醇。該等二醇之實例包含乙二醇(EG)、二乙二醇、三乙二醇、1,4-環己烷-二甲醇、丙烷-1,3-二醇、丁烷-1,4-二醇、戊烷-1,5-二醇、己烷-1,6-二醇、新戊二醇、3-甲基戊烷二醇-(2,4)、2-甲基戊烷二醇-(1,4)、2,2,4-三甲基戊烷-二醇-(1,3)、2-乙基己烷二醇-(1,3)、2,2-二乙基丙烷-二醇-(1,3)、己烷二醇-(1,3)、1,4-二-(羥基乙氧基)-苯、2,2-雙-(4-羥基環己基)-丙烷、2,4-二羥基-1,1,3,3-四甲基-環丁烷、2,2,4,4-四甲基環丁烷二醇、2,2-雙-(3-羥基乙氧基苯基)-丙烷、2,2-雙-(4-羥基丙氧基苯基)-丙烷、異山梨醇、氫醌、BDS-(2,2-(磺醯基雙)4,1-仲苯氧基))雙(乙醇)、其混合物及其類似物。聚酯可由一或多種以上類型之二醇來製備。

【0152】 可使用此項技術中已知之任何聚酯設備或方法。

【0153】 在本發明之另一實施例中，可經由聚合作用來製造包含PEF之聚合物，其中聚合作用係在先前在PET (聚對苯二甲酸乙二酯)設備中使用之至少一個反應器中進行。可使用此項技術中已知之任何PET設備或方法。已研發出多種PET方法。舉例而言，在美國專利第2,829,153號

及第2,905,707號中揭示以乙二醇(「EG」)蒸氣作為反應物來製造PET。已揭示多個攪拌罐來獲得對反應之額外控制(美國專利第4,110,316號及WO 98/10007)。美國專利第3,054,776號揭示在反應器之間使用較低壓降，而美國專利第3,385,881號揭示一個反應器外殼中之多個反應器階段。如美國專利第3,118,843號、第3,582,244號、第3,600,137號、第3,644,096號、第3,689,461號、第3,819,585號、第4,235,844號、第4,230,818號及第4,289,895號中所述，此等設計經改良以解決夾帶或堵塞、熱整合、熱轉移、反應時間、反應器數量等問題。此段中涵蓋之所有專利均以引用之方式併入本文中。

【符號說明】

【0154】

- 10 氧氣流
- 20 可氧化物流
- 30 溶劑流
- 100 氧化區
- 110 粗二羧酸流/粗二羧酸組合物/粗羧酸漿料流
- 120 氧化劑廢氣流
- 200 冷卻區
- 210 粗二羧酸漿料流
- 220 第一溶劑蒸氣流
- 300 固液分離區
- 310 粗羧酸濕餅流
- 320 清洗溶劑流

330	母液流
340	洗液流
400	乾燥區
410	二羧酸組合物流/固體二羧酸組合物
420	蒸氣流
500	酯化區
501	反應器進料流
510	粗二酯流/粗二酯組合物
520	醇組合物流
530	酯化催化劑系統
540	混合區
550	酯化反應器
600	閃蒸區
610	蒸氣醇組合物流
620	第一液體DAFD增濃組合物流
700	產物回收區
710	醇水移除區
711	第二液體DAFD增濃組合物流
712	第二醇組合物流/第二醇增濃流
720	AFC/AFFC移除區
721	部分純化之液體DAFD增濃組合物流
722	AFC增濃蒸氣組合物/AFC增濃蒸氣流
730	ACFC移除區

731	液體ACFC塔底產物流/ACFC液體塔底產物組合物
732	純化之DAFD蒸氣組合物/純化之DAFD蒸氣流/DAFD增濃蒸氣
800	醇回收區
801	水增濃流
802	純化醇組合物流/醇再循環流/醇再循環餾出物流
810	惰性氣體流
820	包含水之液體流
830	包含冷凝溶劑之回收氧化溶劑流
900	淨化區
910	回收之溶劑流
920	淨化流
1000	氧化劑廢氣處理區

【發明申請專利範圍】

【第1項】

一種製造呋喃-2,5-二羧酸二烷酯(DAFD)蒸氣之方法，其包含：

a) 將呋喃-2,5-二羧酸(FDCA)組合物饋送至酯化反應區；及

b) 在醇化合物存在下，在該酯化反應區中進行酯化反應以使FDCA與該醇化合物反應以形成包含DAFD、醇化合物、5-(烷氧羰基)呋喃-2-羧酸(ACFC)、呋喃-2-羧酸烷酯(AFC)及5-甲醯基呋喃-2-羧酸烷酯(AFFC)之粗二酯組合物；且其中該酯化反應區包含分離設備，其該分離設備先前已在對苯二甲酸二甲酯(DMT)方法中使用。

【第2項】

如請求項1之方法，其進一步包含

c)在閃蒸區中使用物理分離方法自該粗二酯組合物分離至少一部分該醇化合物以產生：

(i) 包含該醇化合物之蒸氣醇組合物，其視為相對於饋送至該閃蒸區之該粗二酯組合物中之醇濃度而言醇濃度增濃之塔頂產物流，及

(ii) 包含DAFD、ACFC、AFC及AFFC之第一液體DAFD增濃組合物，其相對於饋送至該閃蒸區之該粗二酯組合物中之DAFD總濃度而言，DAFD總濃度增濃；及

d) 在產物回收區中自該第一液體DAFD增濃組合物分離至少一部分之DAFD；

其中該方法產生：

(i) 相對於該第一液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度而言，DAFD濃度增濃之經純化之DAFD蒸氣組合物；及

(ii) 相對於該第一液體DAFD增濃組合物中之ACFC濃度而言，ACFC濃度增濃之液體ACFC組合物；

(iii) 相對於該第一液體DAFD增濃組合物中之AFC濃度而言，AFC濃度增濃之包含AFC之蒸氣AFC組合物；及

(iv) 相對於該第一液體DAFD增濃組合物而言，醇濃度增濃之包含醇之第二醇組合物。

【第3項】

如請求項2之方法，其中該醇包含甲醇，該DAFD包含呋喃-2,5-二羧酸二甲酯(DMFD)，該ACFC包含5-(甲氧羰基)呋喃-2-羧酸(MCFC)，該AFC包含呋喃-2-羧酸甲酯(MFC)，且該AFCFC包含5-甲醯基呋喃-2-羧酸甲酯(MFFC)。

【第4項】

如請求項2之方法，其中步驟c中之該物理分離包含閃蒸槽。

【第5項】

如請求項3之方法，其中步驟d中之該物理分離包含至少兩個蒸餾塔。

【第6項】

如請求項2之方法，其中該第一液體DAFD增濃組合物包含30 wt.%至80 wt.%之DAFD及以不大於60 wt.%之量存在之醇，其各自係基於該第一液體DAFD增濃組合物之重量計。

【第7項】

如請求項2之方法，其中該第一液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度比該粗二酯組合物中之DAFD濃度增加至少250%。

【第8項】

如請求項2之方法，其中該蒸氣AFC組合物包含至少15 wt.%之AFC及小於3 wt.%之DAFD，其各自係基於該蒸氣AFC組合物之重量計。

【第9項】

如請求項2之方法，其中該蒸氣AFC組合物包含基於該蒸氣AFC組合物之重量計累積量至少為90 wt.%之AFC與AFFC。

【第10項】

如請求項2之方法，其中該蒸氣AFC組合物中之AFC濃度相對於該第一液體DAFD增濃組合物中之AFC濃度而言增加至少15倍。

【第11項】

如請求項2之方法，其中該純化之DAFD蒸氣組合物包含大於99.0 wt.%之量之DAFD及小於1000 ppm之ACFC，其各自係基於該純化之DAFD蒸氣組合物之重量計。

【第12項】

如請求項2之方法，其中該液體ACFC組合物包含至少30 wt.%之量之ACFC及小於50 wt.%之量之DAFD。

【第13項】

如請求項2之方法，其中步驟d包含使用物理分離方法自該第一液體DAFD增濃組合物分離至少一部分醇，以產生：

d (i) 相對於該第一液體DAFD增濃組合物中之醇濃度而言，醇濃度增濃之第二醇組合物；及

d (ii) 相對於該第一液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度而言，DAFD濃度增濃之包含DAFD之第二液體DAFD增濃組合物；且

其中該方法進一步包含：

使用物理分離方法自該第二液體DAFD增濃組合物分離至少一部分AFC，以產生：

e(i) 相對於該第二液體DAFD增濃組合物中之AFC濃度而言，AFC濃度增濃之蒸氣AFC組合物；及

e(ii) 相對於該第二液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度而言，DAFD濃度增濃之包含DAFD與ACFC之部分純化之液體DAFD增濃組合物；及

使用物理分離方法自該部分純化之DAFD增濃組合物分離至少一部分該DAFD，以產生：

f(i) 相對於該部分純化之液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度而言，DAFD濃度增濃之純化之DAFD蒸氣組合物；及

f(ii) 相對於該部分純化之液體DAFD增濃組合物中之ACFC濃度而言，ACFC濃度增濃之液體ACFC組合物。

【第14項】

如請求項13之方法，其中該第二液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度為至少85 wt.%，且醇濃度小於0.1 wt.%，其各自係基於該第二液體DAFD增濃組合物之重量及醇之濃度計。

【第15項】

如請求項13之方法，其中該第二液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度比該第一液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度高至少30 wt%。

【第16項】

如請求項13之方法，其中該部分純化之液體DAFD增濃組合物中之

DAFD濃度為至少95 wt.%且至多99.9 wt.%, 且ACFC之量為至少1.0 wt.%, 其各自係基於該部分純化之液體DAFD增濃組合物之重量計。

【第17項】

如請求項13之方法，其中該部分純化之液體DAFD增濃組合物中之AFC濃度相對於該第二液體DAFD增濃組合物中之DAFD濃度而言消耗至少750倍。

【第18項】

如請求項12之方法，其中該蒸氣AFC組合物進一步包含AFC，且該蒸氣AFC組合物中之AFC濃度為至少15 wt.%, 且該蒸氣AFC組合物中之AFC濃度為至少40 wt.%, 其各自係基於該蒸氣AFC組合物之重量計。

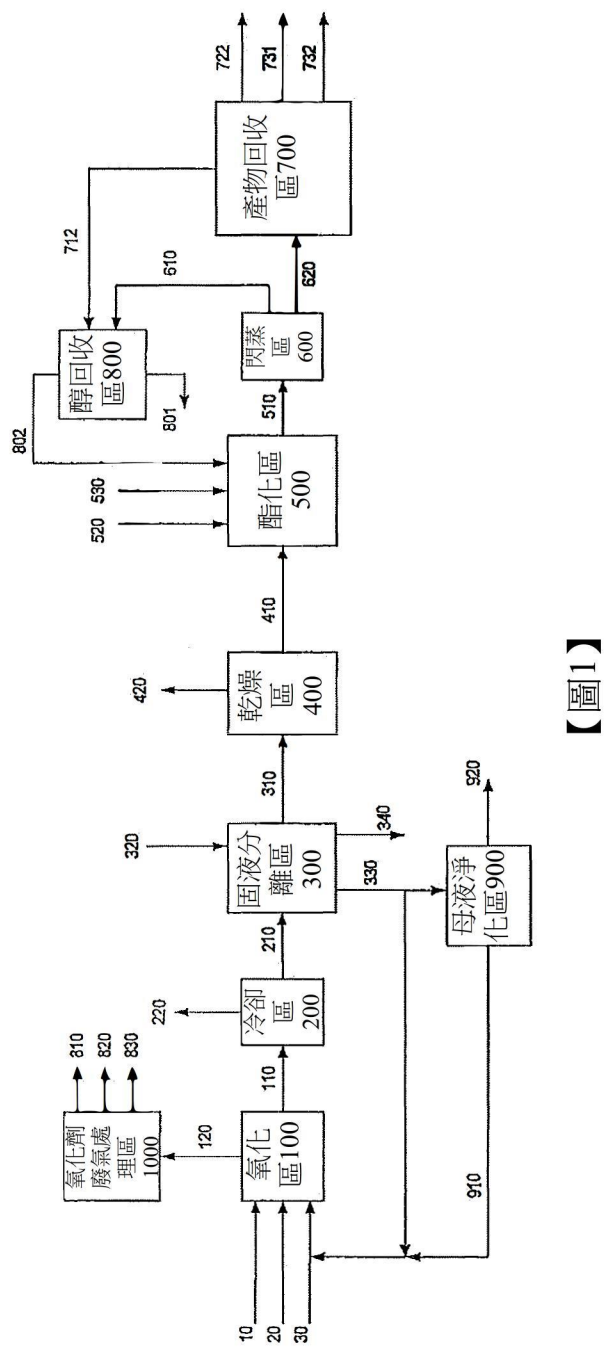
【第19項】

如請求項13之方法，其中該蒸氣AFC組合物中之AFC濃度比該第二液體DAFD增濃組合物中之AFC濃度高至少15倍。

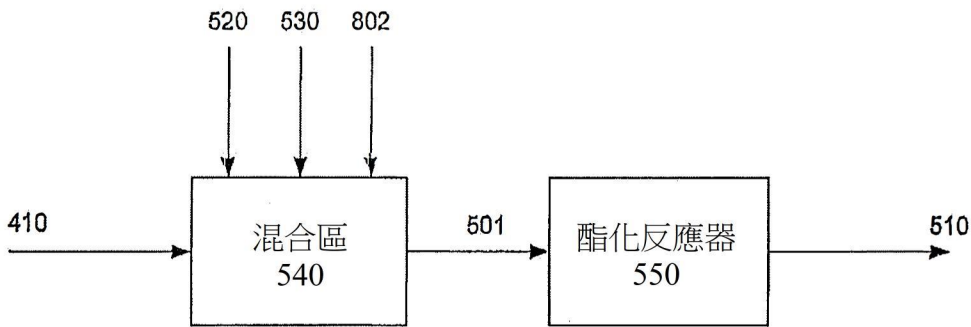
【第20項】

如請求項12之方法，其中該液體ACFC組合物中之ACFC濃度為至少30 wt.%且DAFD之量為小於50 wt.%, 其各自係基於該液體ACFC組合物之重量計。

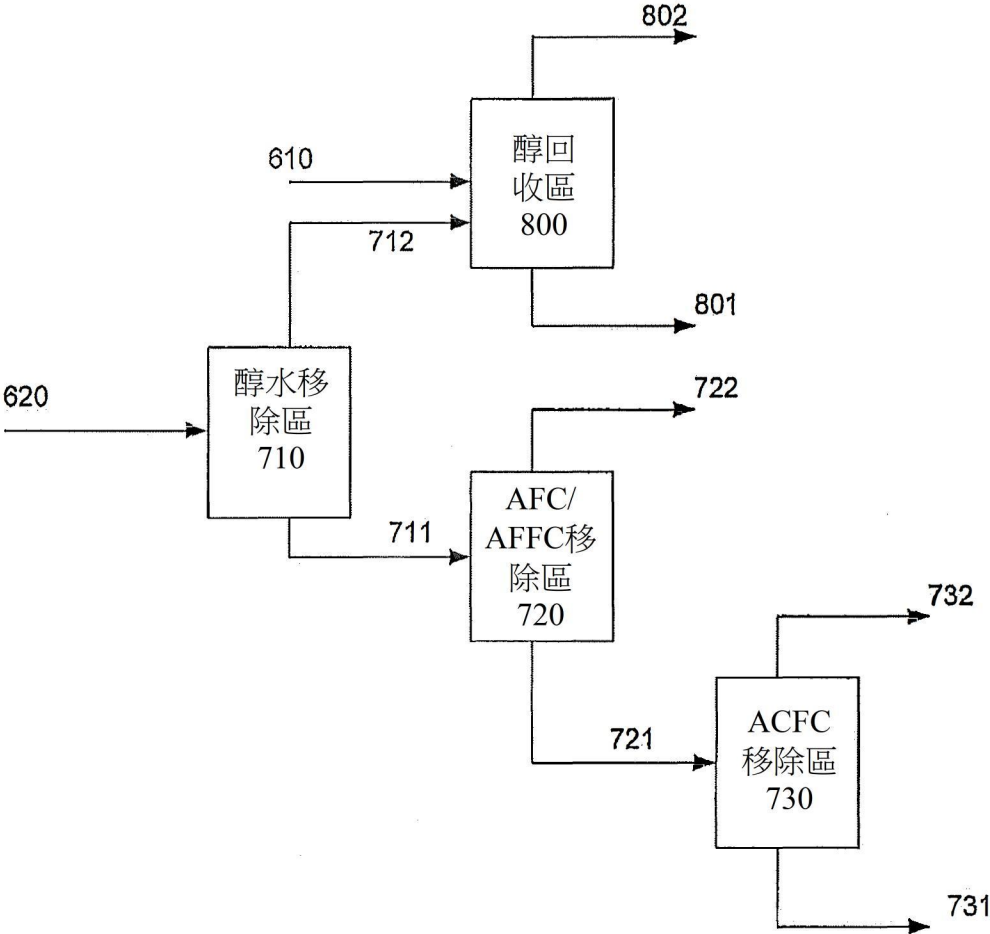
【發明圖式】



【圖1】



【圖2】



【圖3】