(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년05월25일
(11) 등록번호 10-1624362
(24) 등록일자 2016년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 51/377 (2006.01) *C07C 63/26* (2006.01)
C07D 307/68 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7012663
(22) 출원일자(국제) 2008년05월15일
심사청구일자 2013년05월14일
(85) 번역문제출일자 2010년06월09일
(65) 공개번호 10-2010-0096152
(43) 공개일자 2010년09월01일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/063703
(87) 국제공개번호 WO 2009/064515
국제공개일자 2009년05월22일
(30) 우선권주장
11/940,097 2007년11월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060135889 A
US06376223 B1

(73) 특허권자
비피 코포레이션 노쓰 아메리카 인코포레이티드
미국 77079 텍사스주 휴스턴 웨스트레이크 파크 불러바드 501
(72) 발명자
공 윌리엄 에이치
미국 60126 일리노이주 엘머스트 페어차일드 애비뉴 900
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 16 항 심사관 : 김지은

(54) 발명의 명칭 **테레프탈산 조성물 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

테레프탈산은 용매의 존재 하에 2,5-푸란디카르복실레이트를 에틸렌과 반응시켜 바이시클릭 에테르를 생성시킨 후; 바이시클릭 에테르를 탈수함으로써 제조된다. 본 발명의 방법으로 테레프탈산이 효과적으로 제조되는 한편, 메틸-치환 벤젠 공급원료의 액상 산화에 의해 상업적 실행에서 제조되는 불순물, 색체 및 탄소 산화물이 감소하거나 또는 제거된다.

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 테레프탈산의 제조 방법:

a. 용매의 존재 하에 2,5-푸란디카르복실레이트를 에틸렌과 10 psig 내지 2000 psig 범위의 압력에서 반응시켜 바이시클릭 에테르를 제조하는 단계; 및

b. 바이시클릭 에테르를 100 ℃ 내지 250 ℃ 범위의 온도에서 탈수하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 2,5-푸란디카르복실레이트가 바이오매스(biomass)에서 유래되는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 2,5-푸란디카르복실레이트가 하기를 포함하는 단계에 의해 바이오매스에서 유래되는 방법:

a. 바이오매스를 과당, 자당 및 이의 혼합물을 포함하는 당으로 전환시키는 단계;

b. 당을 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 전환시키는 단계; 및

c. 5-하이드록시메틸푸르푸랄을 2,5-푸란디카르복실레이트로 산화시키는 단계.

청구항 4

하기를 포함하는, 테레프탈산의 제조 방법:

a. 용매의 존재 하에 2,5-푸란디카르복실산을 에틸렌과 10 psig 내지 2000 psig 범위의 압력에서 반응시켜 바이시클릭 에테르를 제조하는 단계; 및

b. 바이시클릭 에테르를 100 ℃ 내지 250 ℃ 범위의 온도에서 탈수하는 단계.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 용매가 물, 디메틸설폭시드, N-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, C_1 내지 C_{10} 알코올, C_2 내지 C_6 케톤 및 C_2 내지 C_{10} 에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 용매가 물인 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 바이시클릭 에테르가 7-옥사-바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔-1,4-디카르복실산인 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 2,5-푸란디카르복실레이트가 디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트인 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 용매가 방향족 탄화수소, 디메틸설폭시드, N-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, C_1 내지 C_{10} 알코올, C_2 내지 C_6 케톤 및 C_2 내지 C_{10} 에스테르로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 용매가 톨루엔인 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 바이시클릭 에테르가 디메틸 7-옥사-바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔-1,4-디카르복실레이트인 방법.

청구항 12

하기를 포함하는, 테레프탈산의 제조 방법:

a. 용매의 존재 하에 2,5-푸란디카르복실산 및 디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트의 혼합물을 에틸렌과 10 psig 내지 2000 psig 범위의 압력에서 반응시켜 바이시클릭 에테르를 제조하는 단계; 및

b. 바이시클릭 에테르를 100 ℃ 내지 250 ℃ 범위의 온도에서 탈수하는 단계.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 용매가 물, 방향족 탄화수소, 디메틸설폭시드, N-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, C_1 내지 C_{10} 알코올, C_2 내지 C_6 케톤, C_2 내지 C_{10} 에스테르 및 이의 혼합물로 이루어지는 군에서 선택되는 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 바이시클릭 에테르가 제조되는 경우 탈수되는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 바이시클릭 에테르가 탈수되기 전 단리되는 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제 1 항에 있어서, 2,5-푸란디카르복실레이트가 60분 내지 480분 동안 반응하는 방법.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 테레프탈산, 및 보다 특히 신규한 테레프탈산 조성물, 및 2,5-푸란디카르복실레이트로부터 테레프탈산을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 테레프탈산 및 기타 방향족 카르복실산은 섬유, 필름, 용기, 병 및 기타 포장 재료, 및 성형 물품으로의 전환을 위해 통상적으로 에틸렌 글리콜, 고급 알킬렌 글리콜 또는 이의 조합물과 반응시켜 폴리에스테르를 제조하는데 널리 사용된다.

[0003] 상업적 실행에서, 방향족 카르복실산은 코발트 및 망간 이온을 포함하는 브롬-촉진 촉매의 존재 하에, 메틸 치환 벤젠 및 나프탈렌 공급원료의 수성 아세트산 용매에서 통상적으로 기체인 공기 또는 기타 산소 공급원과 액상 산화에 의해 통상적으로 제조되고, 여기서 메틸 치환기의 위치는 바람직한 방향족 카르복실산 생성물에서의 카르복실기의 위치에 상응한다. 산화는 발열반응이고, 방향족 카르복실산과 함께 방향족 공급원료의 부분 또는 중간 산화 생성물을 포함하는 고분자량 및 저분자량 부산물, 및 메탄올, 메틸 아세테이트 및 메틸 브로마이드와 같은 아세트산 분해 반응 생성물이 수득된다. 또한 부산물로서 물이 생성된다. 통상적으로 공급원료의 산화 부산물을 수반하는 방향족 카르복실산은 통상적으로 액상 반응 혼합물에서 용해 또는 현탁된 고체로서 형성되고, 통상적으로 결정화 및 고체-액체 분리 기술에 의해 회수된다.

[0004] 발열 산화 반응은 통상적으로 승온 및 승압 하에 적합한 반응 용기에서 수행된다. 액상 반응 혼합물이 용기에서 유지되고, 발열 산화의 결과로 형성된 기상 혼합물은 액상으로부터 증발하고, 반응 온도가 조절되도록 반응기로부터 제거된다. 기상은 수증기, 기화된 아세트산 반응 용매, 및 용매 및 공급원료 부산물을 모두 포함하는 소량의 산화 부산물을 포함한다. 이는 또한 통상적으로 산화에서 소비되지 않은 산소 기체, 미량의 미반응 공급원료, 탄소 산화물을 함유하고, 공정에 대한 산소 공급원이 공기 또는 기타 산소-함유 기체 혼합물인 경우, 질소 및 공급원 기체의 다른 비활성 기체 성분을 함유한다.

[0005] 액상 산화에 의해 생성된 고온 및 고압 기상은 회수가능한 아세트산 반응 용매, 미반응 공급 물질 및 반응 부산물 뿐만 아니라 에너지의 잠재적으로 유용한 공급원이다. 그러나, 그의 실제적 물 함량, 고온 및 고압 특성, 및 기체 메틸 브로마이드, 아세트산 용매 및 물과 같은 성분으로 인한 부식 특성은 재활용을 위한 성분을 분리 및 회수하고, 그의 에너지 함량을 회수하기 위한 기술 및 경제적 과제를 제기한다. 더욱이, 회수된 공정 스트림에서 분리되지 않고 남아있는 불순물은 불순물이 다른 공정 측면 또는 생성물 품질에 악영향을 미치는 경우 스트림의 재사용을 방지할 수 있다.

[0006] 산화 동안 방향족 공급원료로부터 생성된 부산물, 보다 일반적으로는 다양한 카르보닐-치환 방향족 종과 같은 불순물이 산으로부터 생성된 폴리에스테르에서 착색을, 및 교대로는 폴리에스테르 전환 생성물에서 탈색을 유발하거나 또는 이와 상관 관계가 있는 것으로 알려져 있기 때문에, 정제된 형태의 방향족 카르복실산은 통상적으로 섬유 및 병과 같은 중요한 적용을 위한 폴리에스테르의 제조에 유리하다.

[0007] 정제된 테레프탈산 또는 "PTA"와 같은 낮은 불순물 함량을 갖는 테레프탈산 및 기타 방향족 카르복실산의 바람직한 정제된 형태는, 방향족 공급원료 또는 소위 중간 순도 생성물의 액상 산화에 의해 생성된 부산물 및 방향족 카르복실산을 포함하는 미정제 생성물과 같은 덜 순수한 형태의 산을 귀금속 촉매를 사용하여 승온 및 승압에서 용액에서 촉매적으로 수소화시켜 제조된다. 정제는 미정제 생성물 및 중간 순도 생성물로부터 불순물, 특히 주요 불순물인 4-카르복시벤즈알데히드를 제거할 뿐만 아니라 또한 색체 (color bodies)의 수준 및 금속, 아세트산 및 브롬 화합물의 양을 감소시킨다. 상업적 실행에서, 알킬 방향족 공급 물질의 미정제 방향족 카르복실산으로의 액상 산화, 및 미정제 생성물의 정제는 종종 연속 통합 공정에서 수행되고, 여기서 액상 산화로부터의 미정제 생성물은 정제를 위한 출발 물질로서 사용된다.

[0008] 이러한 상업적 공정으로부터의 불순물, 색체 및 탄소 산화물의 생성을 감소 또는 제거하는 것은 계속해서 진행중인 과제이다. 한 가지 해결책이 메틸-치환 벤젠 및 나프탈렌 공급 물질 외의 공급원료로부터의 방향족 카르복실산의 제조에 대한 대안적 공정에서 발견될 수 있다.

[0009] 미국 에너지부 ("DOE")는 최근, [Biomass Report for the DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy entitled *Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume 1 - Results of Screening for Potential*

Candidates from Sugars and Synthesis Gas, August 2004]에서 보고된 바와 같이, 바이오매스 공정으로부터 12개의 최상위 화학적 구조물 블록을 확인하였다. DOE에 의해 확인된 12개 화학적 구조물 블록 중에서, 이는 2,5-푸란디카르복실산이다. DOE는 폴리에스테르와 같은 범용 화학 약품의 제조에서의 2,5-푸란디카르복실산의 사용에 대한 제안을 요청하였다.

[0010] 바이오매스 탄수화물이 과당 및 기타 당으로 효소적으로 전환될 수 있다는 것은 일반적으로 알려져 있다. 간편한 탈수 조건 하에, 이후 이들 당은 2,5-푸란디카르복실산으로 쉽게 산화되는 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 전환된다. 1년 당 생성되는 바이오매스의 대략 2,000억 톤 중, 이의 95%가 탄수화물의 형태이고, 총 탄수화물의 오직 3 내지 4%만이 현재 식품 및 기타 목적에 사용되고 있다는 것이 보고된 바 있다. 따라서, 바이오매스 탄수화물의 이용되지 않은 과잉 공급이 존재하며, 이는 완전히 재생 가능한 비-석유계 범용 화학 약품의 제조에 잠재적으로 사용될 수 있다.

[0011] 따라서, 파라자일렌과 같은 통상적인 알킬 방향족 공급 물질 외의 공급원료로부터 테레프탈산을 제조하기 위한 방법을 제공하는 것이 바람직한데, 이는 불순물, 색체 및 탄소 산화물의 생성을 감소 또는 제거할 뿐 아니라, 현재의 상업적 공정에서의 정제 단계에 대한 필요성을 제거한다. 이는 또한, 공정에서 이용되는 대안적 공급원료가 바이오매스로부터 유래한 경우 바람직하다.

발명의 내용

[0012] 발명의 요약

[0013] 본 발명의 구현예 및 특징에서 본 발명의 방법은, 용매의 존재 하에 2,5-푸란디카르복실레이트를 에틸렌과 반응시켜 바이시클릭 에테르를 제조한 후; 바이시클릭 에테르를 탈수하는 것을 청구한다.

[0014] 본 발명의 한 구현예에서, 2,5-푸란디카르복실레이트가 바이오매스로부터 유래함으로써 바이오매스 탄수화물로부터 효소적 또는 미생물적 분해가 발생하여 과당, 자당 및 이의 혼합물이 제조되고, 이후 당이 5-하이드록시메틸푸르푸랄로 전환되고, 5-하이드록시메틸푸르푸랄이 2,5-푸란디카르복실레이트로 쉽게 산화된다.

[0015] 본 발명의 방법으로, 파라자일렌 산화로부터의 미정제 생성물의 수소화로 정제된 통상적 PTA와 비교할만한 순도를 갖는 테레프탈산이 효율적이고 효과적으로 제조되는 한편, 메틸-치환 벤젠 공급원료의 액상 산화에 의해 상업적 실행에서 제조된 생성 불순물, 색체 및 탄소 산화물이 감소 또는 제거된다.

[0016] 또 다른 측면에서, 본 발명은 불순물로서 미량의 2,5-푸란디카르복실산을 포함하는 테레프탈산 조성물을 제공하는데, 여기서 테레프탈산은 약 $1.5x10^{-12}$ 대 1의 탄소-14 동위원소 대 탄소-12 동위원소 비율을 갖는다.

[0017] 본 발명은 또한, 불순물로서 약 25 ppm 미만의 2,5-푸란디카르복실산을 포함하는, 하나 이상의 글리콜과의 반응에 의해 추가적 정제 없이 섬유 및 필름의 제조에 적합한 폴리에스테르로 직접 전환되기에 충분한 순도를 갖는 테레프탈산 조성물을 제공한다.

[0018] 발명의 상세한 설명

[0019] 본 발명은 테레프탈산 (TA) 및 신규한 TA 조성물을 제조하기 위한 방법을 지시한다. 본 발명에 따르면, 2,5-푸란디카르복실레이트가 용매의 존재 하에 에틸렌과 반응하여 바이시클릭 에테르가 제조된 후, 바이시클릭 에테르가 탈수된다. 생성된 TA는 파라자일렌 산화로부터의 미정제 생성물의 수소화로 정제된 통상적 PTA와 비교할만하며 섬유 및 필름으로의 직접 전환에 충분한 순도를 갖는다.

[0020] 한 구현예에 따르면, 2,5-푸란디카르복실레이트는 바이오매스에서 유래한다. "바이오매스"는 일반적으로 연료 또는 에너지 공급원으로서 사용되는 식물성 물질, 초목 또는 농업 폐기물로서 정의된다. 바이오매스 탄소에 대한 탄소-14 동위원소 대 탄소-12 동위원소의 비율은, 공기 샘플로부터 취한 것으로서 탄소-14 대 탄소-12의 현재 자연 존재비를 기준으로 하여 약 $2x10^{-12}$ 대 1인 것으로 당업자에게 일반적으로 공지된다.

[0021] 바이오매스로부터 유래한 2,5-푸란디카르복실레이트가 본 발명의 실행에서 이용되는 경우, 생성된 TA는 약 $1.5x10^{-12}$ 대 1의 탄소-14 동위원소 대 탄소-12 동위원소 비율을 가지거나, 또는 가이거 계수기 (Geiger counter) 상에서 측정된 바와 같은 탄소 g 당 분당 붕괴수 12를 가질 것이다.

[0022] 더욱이, 석유 정제에서 유래한 알킬 방향족 공급원료로부터 제조된 통상적 PTA와는 달리, 본 발명에 따른 바이오매스에서 유래한 TA 조성물은 불순물로서 미량의 2,5-푸란디카르복실산 (FDCA)을 함유하며, 4-카르복시벤즈알

데히드와 같은 오염물, 및 색체를 갖지 않는다. 바이오매스에서 유래한 TA 조성물에 존재하는 FDCA의 양은, 고압 액체 크로마토그래피에 의해 측정된 바와 같이, 전형적으로 약 10 ppm 이상이다. TA 조성물에서의 FDCA의 최대량은 바람직하게는 약 25 ppm 미만이다. 물리적 또는 기계적 특성이 변경되지 않도록 폴리에스테르의 제조에 사용될 TA 조성물에서의 불순물을 제한하는 것이 바람직하다. 따라서 바람직하다면, FDCA 불순물 수준은 물과 같은 용매로의 결정화에 의해 감소될 수 있다. 그러나 본 발명의 TA 조성물은, 하나 이상의 글리콜과의 반응에 의해 임의 추가적인 정제에 대한 필요성 없이 섬유 및 필름의 제조에 적합한 폴리에스테르로 직접 전환되기에 충분한 순도를 갖는다.

[0023] 현 발명의 한 측면에서, 사용될 수 있는 2,5-푸란디카르복실레이트는 FDCA이다. 효소적 또는 미생물적 분해가 바이오매스로부터 발생하여 과당 및 자당의 혼합물이 제조된다는 것이 당업자에게 일반적으로 공지된다. 바이오매스는 또한, 본원에 참고 문헌으로 포함되는 미국 특허 제 4,427,453 호에서 기재되는 바와 같이 2-단계 가수분해에 의해 당으로 전환될 수 있다. 제 1 단계에서, 바이오매스는 분쇄되고 약 0.05 내지 20분 동안 액체 혼합물을 유지시키기에 충분한 압력 하에 약 135 ℃ 내지 190 ℃의 온도에서 희석 광물산으로 처리된다. 제 1 단계에서, 주로 헤미셀룰로오스 및 일부 셀룰로오스는 당으로 가수분해된다. 이후 반응 용기가 빠르게 감압되어 가수분해물이 갑자기 나타나게 된다 (flash off). 다음으로, 잔류물은 제 2 단계에서 희석 광물산으로 다시 처리되고, 약 210 ℃ 내지 250 ℃로 가열되고 가압되어 약 0.05 내지 20분 동안 액상을 유지한다. 이후 반응기가 빠르게 감압되어 가수분해물이 갑자기 나타나, 당이 제조된다.

[0024] 이들 당과 산 촉매의 반응은 이후, 본원에 참고 문헌으로 포함되는 [Zhao 등, *Science*, June 15, 2007, *316*, 1597-1600; 및 Bicker 등, *Green Chemistry*, 2003, *5*, 280-284]에 기재된 바와 같이 탈수소고리화를 통해 5-하이드록시메틸-2-푸르푸랄 (HMF)을 야기한다. Zhao 등에서, 당은 이온성 액체의 존재 하에 100 ℃에서 3시간 동안 염화크롬(II)와 같은 금속염으로 처리되어 70% 수율의 HMF를 야기한다. Bicker 등에서, 당은 180 ℃ 초과의 온도에서 약 2분 동안 용매로서 미임계 또는 초임계 아세톤, 및 촉매로서 황산의 작용에 의해 HMF로 탈수소고리화되어, 대략 70% 선택성에서의 HMF가 수득된다.

[0025] 이후 HMF는, 본원에 참고 문헌으로 포함되는, FR 2669634에서의 Merat 등에 의해 기재되는 바와 같이 FDCA로 쉽게 산화된다. Merat 등에서, 백금-납 촉매가 실온 (대략 25 ℃)에서 2시간 동안 HMF가 FDCA로 산화되도록 산소의 존재 및 수성 알칼리 조건 하에 사용되어, HMF가 완전 전환되고, 94%의 산성화 후, 약 99%의 순도를 갖는 FDCA가 수득된다.

[0026] 본 발명의 또 다른 구현예에서 FDCA는, [Kroger 등, *Topics in Catalysis*, 2000, *13*, 237-242]에서 기재된 바와 같은 제자리 (in situ) 산화; 미국 특허 제 3,326,944 호에서 기재된 바와 같은 은-구리 시약에 의한 산화; 및 Grabowski 등, PL 161831에서 토의되는 바와 같은 FDCA로의 전자화학적 산화와 같은, 임의 통상적 방법에 의해 비-바이오매스 공급원으로부터 합성될 수 있으며, 상기 문헌은 참고 문헌으로 본원에 포함된다. 이러한 비-바이오매스 공급원에는 비제한적으로, 2,5-디메틸푸란이 포함될 수 있다.

[0027] FDCA와 함께 본 발명의 실행에 사용될 수 있는 적합한 용매는 물, 디메틸설폭시드, N-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, C_1 내지 C_{10} 알코올, C_2 내지 C_6 케톤 및 C_2 내지 C_{10} 에스테르를 포함한다. 물이 바람직한 용매이다. 알칼리 및 알칼리 토금속 수산화물과 같은 첨가제는 또한 물에서 임의 사용되어 FDCA를 보다 수용성인 염으로 전환시키고, FDCA의 반응성을 강화시킬 수 있다. 적합한 알칼리 및 알칼리 토금속 수산화물은 수산화나트륨, 수산화칼륨 및 수산화칼슘을 포함한다. 용매에서 FDCA의 농도는 전형적으로 약 5 내지 약 20 wt% FDCA 범위 내에 있다.

[0028] FDCA가 용매의 존재 하에 에틸렌과 반응하는 경우, 제조되는 중간체, 바이시클릭 에테르는 7-옥사-바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔-1,4-디카르복실산이다. 에틸렌은 FDCA의 용액에 살포되거나 또는 거품이 일도록 할 수 있다. 에틸렌의 양은 FDCA의 양을 초과해야 하며, 바람직하게는 FDCA의 몰 당 2몰 이상이어야 한다.

[0029] 본 발명의 또 다른 측면에서, 사용될 수 있는 2,5-푸란디카르복실레이트는 디메틸 2,5-푸란디카르복실레이트 (DM FDCA), 즉 FDCA의 디메틸 에스테르 유도체이다. 전형적으로, DM FDCA는 농축된 황산 또는 인산과 같은 양성자성 산 촉매의 존재 하에 FDCA 및 메탄올의 반응에 의해 유래될 수 있다. FDCA는 메탄올 및 인산과 조합된 후, 액상을 유지하기 위한 압력 하에 약 6 내지 9시간 동안 약 200 ℃로 가열된다.

[0030] DM FDCA와 함께 본 발명의 실행에서 사용될 수 있는 적합한 용매는 방향족 탄화수소, 디메틸설폭시드, N-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, C_1 내지 C_{10} 알코올, C_2 내지 C_6 케톤 및 C_2 내지 C_{10} 에스테르를 포함한다. 톨루엔이 바람직한 용매이다. 반응의 활성은, 알루미늄, 붕소, 아연 또는 티탄 염과 같은 루이스산의 약

5 ppm 내지 약 2000 ppm 범위 내의 촉매량 첨가로 보다 강화될 수 있다.

[0031] DM FDCA가 용매의 존재 하에 에틸렌과 반응하는 경우, 제조되는 중간체, 바이시클릭 에테르는 디메틸 7-옥사-바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔-1,4-디카르복실레이트이다.

[0032] 본 발명의 또 다른 측면에서, 사용될 수 있는 2,5-푸란디카르복실레이트는 FDCA 및 DM FDCA의 혼합물이다. FDCA 및 DM FDCA 혼합물과 함께 본 발명의 실행에서 사용될 수 있는 적합한 용매는 물, 방향족 탄화수소, 디메틸설폭시드, N-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸포름아미드, C_1 내지 C_{10} 알코올, C_2 내지 C_6 케톤, C_2 내지 C_{10} 에스테르 및 이의 혼합물을 포함한다.

[0033] 용매의 존재 하에서의 2,5-푸란디카르복실레이트 및 에틸렌의 조합은 디엘 알더 (Diels Alder) 반응을 촉진하여 중간체, 바이시클릭 에테르를 생성시킨다. 중간체 바이시클릭 에테르는 7-옥사-바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔-1,4-디카르복실레이트이다.

[0034] 중간체, 바이시클릭 에테르가 생성되는 경우, FDCA의 에틸렌과의 반응으로부터의 온도가 반응의 열이 탈수를 추진하기에 충분하도록 유지된다면, 바이시클릭 에테르의 자발적 탈수 반응이 일어날 것이다. 탈수가 추진되도록 반응 시스템이 유지되는 바람직한 온도는 약 100 ℃이상, 보다 바람직하게는 약 200℃ 이상이다. 이러한 자발적 탈수는 2,5-푸란디카르복실레이트로부터 TA가 한 단계로 제조되게 하는데, 즉 별개의 용기에서 바이시클릭 에테르를 단리할 필요 없이 바이시클릭 에테르의 탈수가 자동적으로 발생하도록 야기될 수 있기 때문에, TA는 단일 반응기에서 제조될 수 있다.

[0035] 본 발명의 또 다른 측면에서, 바이시클릭 에테르는 여과와 같은 임의 통상적인 방법으로 단리된 후, 아세트산과 같은 용매에 바이시클릭 에테르를 용해하고 비등하도록 가열함으로써 산-촉매 탈수 반응을 통해 탈수되어, 최종 TA 생성물의 용이한 정제를 강화시킬 수 있다. 산-촉매 탈수 반응은 본 발명에 관계되는 당업계의 통상의 지식을 갖는 자들에게 일반적으로 공지된다. 정제는 TA가 가용성인, 물과 같은 용매로부터의 재결정화 뿐 아니라 기타 공지된 절차에 의해 수행될 수 있다.

[0036] 2,5-푸란디카르복실레이트와 에틸렌과의 반응, 및 바이시클릭 에테르의 탈수 모두의 온도는 약 100 ℃ 내지 약 250 ℃의 범위, 바람직하게는 약 180 ℃ 내지 약 210 ℃의 범위 내에서 유지되어야 한다. 에틸렌은 약 10 제곱 인치 당 파운드 게이지 (psig) 내지 약 2000 psig 범위 내의 압력에서 2,5-푸란디카르복실레이트와 반응한다. 보다 바람직하게는 에틸렌 압력은 약 50 psig 내지 약 1000 psig 범위 내에 있으며, 약 100 psig 내지 약 300 psig 범위 내의 에틸렌 압력이 가장 바람직하다. 2,5-푸란디카르복실레이트는 약 60분 내지 약 480분, 바람직하게는 약 90분 내지 약 120분 동안 반응해야 한다.

[0037] TA는 반응 혼합물을 주변 온도로 냉각시킨 후 상청액으로부터 고체를 여과하여 회수될 수 있다.

[0038] 본 발명의 방법은 파라자일렌과 같은 통상적 알킬 방향족 공급원료를 사용하지 않고 TA를 효과적으로 제조한다. 용매의 존재 하에 2,5-푸란디카르복실레이트를 에틸렌과 반응시켜 바이시클릭 에테르를 제조한 후; 바이시클릭 에테르를 탈수하여, 발명자는 놀랍게도 고순도 TA 조성물이 제조된다는 것을 발견하였다. 실제로, TA의 순도는 파라자일렌 산화로부터의 미정제 생성물의 수소화에 의해 정제된 통상적 PTA의 순도와 비교할만하며, 하나 이상의 글리콜과의 반응에 의해 임의 추가적 정제에 대한 필요성 없이 섬유 및 필름의 제조에 적합한 폴리에스테르로 직접 전환되기에 충분하다.

[0039] 또한, 본 발명의 방법에서는 통상적 파라자일렌 산화 방법에서의 부산물로서 흔히 생성되는 부분적 산화 부산물이 제조되지 않는다. 이들 부산물에는 4-카르복시벤즈알데히드, 및 p-톨루엔산, p-톨루알데히드 및 벤조산과 같은 기타 오염물이 포함되며, 이들 모두는 상업적 PTA 방법에서 흔히 발견된다. 아세트산의 분해와 보통 연관되는 탄소 산화물은 또한 현재 방법에서 실질적으로 존재하지 않는데 (즉, 2,5-푸란디카르복실레이트의 탈카르복실화 반응으로부터 제조된 이산화탄소의 미량의 수준이 존재할 수 있음), 파라자일렌의 액상 산화 동안 제조되는 색체 역시 그러하다.

[0040] 추가적으로, 본 발명에서 대안적인 공급원료로서 2,5-푸란디카르복실레이트를 이용하여, 통상적 PTA 방법에서 모두 발견되는 아세트산, 촉매 또는 산소를 사용하지 않고 TA를 제조할 수 있다. 촉매가 본 발명의 실행에서 필요하지 않으나, 루이스 산성을 갖는 비-통상적 촉매 (비제한적으로, 아연(II) 아세테이트 또는 브로마이드와 같은 아연(II) 염, 및 철(III) 아세테이트와 같은 철(III) 염을 포함함)가 사용되어 반응 속도를 개선시킬 수 있다. 또한 2,5-푸란디카르복실레이트를 이용하여 TA의 제조를 위한 재생가능한 공급원료를 사용할 수 있다.

[0041] 더욱이, 본 발명의 TA 조성물은 값비싼 백금 촉매를 전형적으로 이용하는 통상적 정제 단계를 단순화하거나 또는 제거시킨다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 하기의 실시예는 본 발명을 설명하고, 어떻게 발명물을 만들고 사용할지에 대한 통상의 지식 중 하나를 교시하도록 의도된다. 이들 실시예는 어떠한 방식으로도 본 발명 또는 이의 보호를 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

[0043] **실시예 1**

[0044] 5 g의 FDCA (Atlantic Chemical Company로부터 이용 가능) 및 100 g의 증류 및 탈이온 (D&D)수를 오토클레이브에서 조합한 후, 에틸렌으로 가압하고 120분 동안 가열하였다. 반응 시간이 경과된 후, 단위를 냉각시키고 감압하고, 반응 혼합물 (즉, "모액"으로서 공지되는 반응 용매에 의해 커버되는 고체의 혼합물)을 수집하였다.

이후 상기 혼합물을 여과로 분리하여 여과 케이크 (즉, 고체) 및 모액을 수득하였다. 여과 케이크 및 모액 모두를 고압 액체 크로마토그래피 (HPLC)로 분석하였다.

[0045] 하기 표 1에서 나타낸 바와 같이 온도 및 압력 증가에 의해 반응 조건이 보다 가혹하게 되어, TA가 한 단계에서, 즉 단일 반응기 용기에서 제조되었을 뿐 아니라, 이의 수율 또한 증가하였다. 100 psig 에틸렌이 100 ℃의 온도에서 사용된 실시예 1A의 온화한 조건 하에서, TA는 120분 후 HPLC 분석에 의해 관찰되지 않았다.

실시예 1B에서, 150 ℃로 오직 온도만을 증가시켜 모액에서의 미량 농도의 TA를 제조하였다. 실시예 1C에서 오직 압력만을 100 psig에서 200 psig로 증가시키는 한편, 온도를 100 ℃에서 고정시켜, 모액에서의 TA 농도를 증가시켰다. 실시예 1D에서 에틸렌 압력 및 온도를 각각 200 psig 및 200 ℃로 더 증가시킴으로써, 372 ppmw의 측정가능한 TA 수준을 함유하는 여과 케이크가 발견되었다. 마지막으로, 실시예 1E에서, FDCA 투입량을 5 g에서 10 g으로 증가시키고, 에틸렌 압력을 250 psig로 더 증가시킨 한편, 온도를 200 ℃에서 고정시켰다. 반응 혼합물에서 불용성 고체는 발견되지 않았다. 균질한 액체 물질의 샘플을 수득하였고, 균질한 액체에서 일단 가용성이었던 고체가 남도록 건조시켰다. 증발된 샘플의 잔류물을 칭량하여, 모액의 총 중량으로 나누고 100을 곱하여 측정된 총 고체 농도는 4.2785 wt%였다. 증발된 잔류물 중, 3,504 ppmw TA가 포함되는 것으로 발견되었다.

[0046] 이들 결과 및 투입된 FDCA의 양을 근거로, TA가 0.14 mol% 수율로 제조되었음이 추정되었다. 7-옥사-바이시클로[2.2.1]헵트-2-엔-1,4-디카르복실산의 존재는 또한 HPLC 분석으로 관찰되었다. 따라서 표 1에서 논증된 바와 같이, 본 발명의 방법으로 TA가 FDCA로부터 성공적으로 제조되었다. 또한, 파라자일렌이 사용되지 않았기 때문에, 파라자일렌 산화와 보통 연관되는 색체 및 4-카르복시벤즈알데히드의 부재 하에 TA가 제조되었다.

[0047] [표 1]

실시예 번호	1A	1B	1C	1D	1E
반응기 투입량 (g) FDCA D&D 수	 5 100	 5 100	 5 100	 5 100	 10 100
에틸렌 (psig)	100	100	200	200	250
온도 (°C)	100	150	100	200	200
시간 (분)	120	120	120	120	120
물질 균형 (%)	88	82	81	103	94
생성물 (ppmw) TA (모액) TA (여과 케이크)	 없음 없음	 0.801 없음	 4.56 없음	 N/A 372	 N/A 3,504

[0048]

[0049] **실시예 2**

[0050] 100 g의 FDCA, 800 g의 메탄올, 9.41 g의 인산 (85%) 및 1.26 g의 물을 기체 주입구 및 배출구가 장착된 고압 반응기에 투입하였다. 반응기를 밀봉하고, 질소로 9회 충진하고 수세하였다. 이후 주입구 및 배출구를

닫고 반응 혼합물을 교반하며 9시간 동안 200 ℃로 가열하였다. 반응기를 냉각하고, 통기시키고, 878.95 g의 총 반응기 함량물을 수집하였다. 고체에 대해 기체-크로마토그래피 분석을 수행하여 하기의 기체 크로마토그래피 최고점 영역 %를 나타내었다: 63% DM FDCA, 21% 모노메틸 FDCA 및 14.9% 미반응 FDCA. 1.1%의 미지물이 존재하는 것으로 추정되었다.

[0051] 고체를 여과하여 기타 성분으로부터 DM FDCA를 분리하였다. 고체를 새로운 메탄올로 2회 세척한 후, 27 mmHg에서 근소한 진공 하에 60 ℃에서 건조시켜, 약 44.813 g의 고체를 제조하였다. 상기 물질을 이후 기체 크로마토그래피 - 질량 분석으로 분석하여, 하기 표준화된 최고점 영역을 나타내었다: 95.0% DM FDCA, 3.2% 모노메틸 FDCA 및 1.90% FDCA.

[0052] 5 g의 DM FDCA 및 60.5 g의 톨루엔을 Parr 반응기에 첨가하였다. 반응기를 밀봉하고 에틸렌으로 250 psig로 가압하였다. 상기 혼합물을 교반하면서 120 ~ 125 ℃로 가열한 후, 약 7시간 동안 고정시켰다. 반응기를 냉각하고 감압하고, 60.125 g의 총 반응기 유출물을 수집하였다. 슬러리를 여과하고, 고체를 처음에 주변 압력 하에 65 내지 70 ℃에서 하룻밤 동안 건조시킨 후, 27 mmHg에서 진공 하에 100 ℃에서 30분 동안 건조시켰다. 여과된 고체의 분석으로, 하기의 성분 및 이의 상응하는 농도를 wt%로 나타내었다: 39.7% DM FDCA, 0.699% 모노메틸 FDCA, 0.011% FDCA 및 0.015% TA.

[0053] 온도를 190 ~ 195 ℃에서 대략 5시간 동안 고정한 것을 제외하고는, 상기 절차를 반복하였다. 고체의 분석으로 하기 농도를 wt%로 나타내었다: 39.1% DM FDCA, 0.547% 모노메틸 FDCA, 0.21% FDCA 및 0.021% TA.

[0054] 이들 결과를 근거로 하여, 본 발명의 방법으로 TA가 DM FDCA로부터 성공적으로 제조되었고, 놀랍게도 디메틸 테레프탈레이트가 제조되지 않았다. 당업자는 디메틸 에스테르가 반응 순서 전체에 걸쳐 분자의 부분으로서 잔존하는 것으로 예측하였다. 또한, 통상적인 알킬 방향족보다는 DM FDCA가 공급원료로 사용되었기 때문에, TA는 보통 용매 분해, 불순물 및 색체와 연관된 탄소 산화물의 부재 하에 제조되었다. 더욱이 이러한 발견으로, FDCA가 원하는 생성물, TA를 제조하기 위해 직접적으로 또는 에스테르 유도체로서 사용될 수 있다는 것이 나타났다.

[0055] 본 발명이 바람직하거나 또는 실례적 구현예와 관련하여 상기 기재되지만, 이들 구현예는 본 발명을 제한하거나 또는 총망라하는 것으로 의도되지는 않는다. 이보다는, 본 발명은 첨부된 청구항에 의해 한정되는 바와 같은 이의 취지 및 범주 내에 포함되는 모든 대안물, 변형 및 동등물을 포함하는 것으로 의도된다.