

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(10) 国际公布号
WO 2018/082234 A1

(43) 国际公布日
2018 年 5 月 11 日 (11.05.2018)

(51) 国际专利分类号:
C07D 307/68 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/077021

(22) 国际申请日: 2017 年 3 月 17 日 (17.03.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201610953053.4 2016 年 11 月 3 日 (03.11.2016) CN

(71) 申请人: 中国科学院大连化学物理研究所 (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(72) 发明人: 马继平(MA, Jiping); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 徐杰(XU, Jie); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 贾秀全(JIA, Xiuquan); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 马红(MA, Hong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 孙玉霞(SUN, Yuxia); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。 苗虹(MIAO, Hong); 中国辽宁省大连市中山路 457 号, Liaoning 116023 (CN)。

(74) 代理人: 沈阳科苑专利商标代理有限公司 (SHENYANG PATENT & TRADEMARK AGENCY ACADEMIA SINICA); 中国辽宁省沈阳市和平区三好街 24 号, Liaoning 110004 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY,

MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条 (3))。

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING 2,5-FURANDICARBOXYLIC ACID BY CATALYTIC OXIDATION OF 2,5-DIFORMYLFURAN

(54) 发明名称: 一种催化氧化 2,5-二甲酰基呋喃制备 2,5-呋喃二甲酸的方法

(57) **Abstract:** A method for preparing 2,5-Furandicarboxylic acid by catalytic oxidation of 2,5-Diformylfuran. The method uses hyperoxide as an oxygen source; the 2,5-Diformylfuran is oxidized to be the 2,5-Furandicarboxylic acid under the effect of a sulfuric acid based catalyst. The method has high oxidation efficiency and high yield of product, is economical and environmentally friendly by using hyperoxide the oxygen source, and has considerable promise for application for the easily separated product and catalyst and simple after-treatment.

(57) **摘要:** 一种催化氧化 2,5-二甲酰基呋喃制备 2,5-呋喃二甲酸的方法。该方法以过氧化物为氧源, 在磺酸基催化剂作用下, 2,5-二甲酰基呋喃被氧化为 2,5-呋喃二甲酸。该方法氧化效率高, 产品收率高; 以过氧化物作为氧源, 经济、环保; 产物和催化剂易分离, 后处理简单, 具有很好的应用前景。



WO 2018/082234 A1

一种催化氧化 2,5-二甲酰基呋喃制备 2,5-呋喃二甲酸的方法

技术领域

本发明涉及到一种二元醛氧化制备二元酸的方法。

5 背景技术

2,5-呋喃二甲酸是以具有呋喃环结构的有机二元酸，与大宗化学品对苯二甲酸的分子结构相比，具有诸多的相似性。例如，都是含有环状结构的有机二元酸，且环状共轭电子的数目相同。2,5-呋喃二甲酸是合成多种精细化学品和呋喃基聚合物的重要中间体，在合成新型纤维和聚酯中具有重要的潜在应用价值。

10 目前，2,5-呋喃二甲酸主要是催化选择氧化 5-羟甲基糠醛制备的。5-羟甲基糠醛分子结构中，存在有-CH₂OH（羟甲基）和-CHO（醛基）双官能团。由 5-羟甲基糠醛出发制备 2,5-呋喃二甲酸，需要同时完成羟甲基的选择氧化和醛基的选择氧化。由于羟甲基和醛基两类不同官能团的选择氧化反应机制可能不同，使用传统的氧化催化剂和氧化技术时，会导致反应产物和中间产物的种类非常复杂，包括 5-羟甲基糠酸、2,5-
15 二甲酰基呋喃、5-甲酰基糠酸和 2,5-呋喃二甲酸等，这些中间产物可能会对下游应用产生不良影响；如 5-羟甲基糠酸分子结构中同时有羟甲基和羧基官能团，易发生自聚。即使 2,5-呋喃二甲酸产物中含有极少量醛基化合物，也可能对其后续聚合应用有非常重要的影响。因此，如何获得高品质的 2,5-呋喃二甲酸产物，是选择氧化过程面临的挑战之一。

20 2,5-二甲酰基呋喃与 5-羟甲基糠醛相比，分子结构中只有醛基官能团，氧化产物相对简单，包括 5-甲酰基糠酸和 2,5-呋喃二甲酸。在 5-羟甲基糠醛高选择性氧化制备 2,5-二甲酰基呋喃方面，徐杰课题组已经取得了极大的进展。如公开发表的文献和已经授权的专利：（1）J. P. Ma, Z. T. Du, J. Xu, Q. H. Chu, Y. Pang, *ChemSusChem* **2011**, *4*, 51-54；（2）X. Q. Jia, J. P. Ma, M. Wang, Z. T. Du, F. Lu, F. Wang, J. Xu, *Appl. Catal. A-Gen.* **2014**, *482*, 231-236；（3）ZL200810230244.3；（4）ZL200910012844.7。

25 发明内容

本发明涉及一种催化氧化 2,5-二甲酰基呋喃制备 2,5-呋喃二甲酸的方法。

本发明采用的技术方案为：

一种催化氧化 2,5-二甲酰基呋喃制备 2,5-呋喃二甲酸的方法：

30 以过氧化物为氧化剂，在磺酸基催化剂作用下，2,5-二甲酰基呋喃被氧化为 2,5-呋喃二甲酸。

所述磺酸基催化剂为甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、Amberlyst-15、碳基磺酸中的一种或二种以上。

碳基磺酸中磺酸基（-SO₃H）的密度为 0.05-1.00 mmol g⁻¹；

35 所述碳基磺酸的制备：介孔碳（MC）或者活性碳（AC）于浓硫酸中，氮气气氛下，在 70-250℃温度下煮 0.5-15 h，优选在 100-180℃温度下煮 5-10 h，冷却，抽滤，热水充分洗涤，再将所得样品干燥。

具体提供一种方案：干燥温度为 60-100℃，干燥时间为 10-24 h。

40 以磺酸基团的量计，催化剂用量为 2,5-二甲酰基呋喃的 0.5-20 mol%，优选催化剂用量为 2,5-二甲酰基呋喃的 5-15 mol%。

过氧化物氧化剂为 5-70 wt%双氧水、叔丁基过氧化氢、5-35 wt%过氧乙酸中的一种或二种以上，双氧水的浓度优选 25-50 wt%，过氧乙酸的浓度优选 15-25%。

过氧化物氧化剂与 2,5-二甲酰基呋喃的摩尔比为 2.1-10: 1，优选过氧化物氧化

剂与 2,5-二甲酰基呋喃的摩尔比为 4.8-8.2: 1。

反应温度为 30-120 °C, 优选反应温度为 50-90 °C;

反应时间为 0.5-48 h, 优选反应时间为 4-24 h。

反应于溶剂中进行, 溶剂为乙腈、二氧六环、甲醇、乙醇、叔丁醇、丙酮、乙酸中的一种。

具体操作时, 提供一种方案: 反应装置中加入磺酸基催化剂、2,5-二甲酰基呋喃以及溶剂, 搅拌状态下升温至设定温度, 再将过氧化物氧化剂缓慢滴入, 滴加完毕, 继续反应一段时间后, 2,5-二甲酰基呋喃被氧化为 2,5-呋喃二甲酸。

本发明产物 2,5-呋喃二甲酸的纯化, 若使用多相催化剂, 反应混合液冷却至室温, 离心除去催化剂, 旋蒸除去溶剂, 然后加入氢氧化钠溶液调节至 pH = 8, 加入乙酸乙酯萃取。水层用盐酸溶液酸化至 pH = 1, 2,5-呋喃二甲酸析出。然后用水重结晶提纯, 40 °C 真空干燥, 称重计算分离收率。

2,5-呋喃二甲酸的纯化, 若使用均相催化剂, 反应混合液冷却至室温, 旋蒸除去溶剂, 然后加入氢氧化钠溶液调节至 pH = 8, 加入乙酸乙酯萃取。水层用盐酸溶液酸化至 pH = 1, 2,5-呋喃二甲酸析出。然后用水重结晶提纯, 40 °C 真空干燥, 称重计算分离收率。

本发明的有益效果为:

本发明提供一种在温和条件下将 2,5-二甲酰基呋喃高选择性氧化制备高品质 2,5-呋喃二甲酸的方法, 本发明以过氧化物为氧源, 氧化效率高; 产品收率高, 清洁环保; 催化剂体系简单、高效, 产物和催化剂容易分离, 副产物少, 后处理简单, 具有良好的应用前景。

具体实施方式

以下通过实施例来对本发明予以进一步的说明, 需要注意的是, 下面的实施例仅用作举例说明, 本发明能够实施以及所要保护的范围并不局限于此。

实施例 1

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃, 0.005 mmol 甲磺酸催化剂, 10 mL 乙腈加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 60 °C, 开始滴加 30wt% 双氧水至 3 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 5 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 80%, 2,5-呋喃二甲酸的选择性为 92%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 70%, 高效液相色谱纯度为 99.1%。

实施例 2

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃, 0.05 mmol 三氟甲磺酸催化剂, 10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 100 °C, 开始滴加 60 wt% 双氧水至 6 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 1 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 100%, 2,5-呋喃二甲酸的选择性为 98%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 97%, 高效液相色谱纯度为 99.9%。

实施例 3

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃, 0.1 mmol Amberlyst-15 催化剂, 10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 120 °C, 开始滴加 10 mmol 叔丁基过氧化氢, 在此温度下继续反应 0.5 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 100%, 2,5-呋喃二甲酸的选择性为 97%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 96%, 高效液相色谱纯度为 99.8%。

实施例 4

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃, 0.18 mmol 对甲苯磺酸催化剂, 10 mL 丙酮加入

到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 30 °C, 开始滴加 30 wt% 双氧水至 8 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 48 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基咪唑的转化率为 100%, 2,5-咪唑二甲酸的选择性为 99%。2,5-咪唑二甲酸的分离收率为 98%, 高效液相色谱纯度为 99.9%。

5 实施例 5

碳基磺酸催化剂的制备: 称取 5 g 介孔碳(MC)或者活性碳(AC)于 100 mL 98% 浓硫酸, 氮气气氛下, 在设定温度 x (x 为磺化温度) 下煮 15 h。冷却, 抽滤, 用大量热水充分洗涤, 至到滤液不能使 0.02 mol L⁻¹ 氯化钡溶液变混浊。所得样品 80 °C 干燥 12 h, 命名为 MCS-x 或者 ACS-x, x 为磺化温度。样品的磺酸基 (-SO₃H) 密度 mmol g⁻¹ 通过 X-射线荧光仪测定。所得碳基磺酸物理性质如表 1 所示。

表 1 介孔碳基磺酸 (MCS-x) 或者活性碳基磺酸 (ACS-x) 磺酸基密度

催化剂	磺酸基密度 (mmol g ⁻¹)
MC	-
MCS-80	0.41
MCS-120	0.68
MCS-150	0.71
MCS-180	0.82
MCS-200	0.96
AC	-
ACS-80	0.43
ACS-120	0.65
ACS-150	0.70
ACS-180	0.80
ACS-200	0.95

15 实施例 7-16 中所采用的催化剂即是表格中的催化剂, 具体是按照实施例 5 所述方法进行制备的, 但这只是举例说明, 本发明所能够实施以及保护的范围并不限于此。

实施例 6

20 碳基磺酸催化剂的制备: 称取 5 g 介孔碳(MC)或者活性碳(AC)于 100 mL 98% 浓硫酸, 氮气气氛下, 在设定温度 x (x 为磺化温度) 下煮设定时间 y (y 为磺化时间)。冷却, 抽滤, 用大量热水充分洗涤, 至到滤液不能使 0.02 mol L⁻¹ 氯化钡溶液变混浊。所得样品 80 °C 干燥 12 h, 命名为 MCS-x-y 或者 ACS-x-y, x 为磺化温度。样品的磺酸基 (-SO₃H) 密度 mmol g⁻¹ 通过 X-射线荧光仪测定。所得碳基磺酸物理性质如表 2 所示。

25

表 2 介孔碳基磺酸 (MCS-x-y) 或者活性碳基磺酸 (ACS-x-y) 磺酸基密度

催化剂	磺酸基密度 (mmol g ⁻¹)
MC	-
MCS-80-15	0.45
MCS-120-4	0.55
MCS-150-6	0.73
MCS-180-8	0.78

MCS-200-0.5	0.92
AC	-
ACS-80-15	0.44
ACS-120-4	0.56
ACS-150-6	0.68
ACS-180-8	0.85
ACS-200-0.5	0.96

实施例 17-20 中所采用的催化剂即是表格中的催化剂，具体是按照实施例 6 所述方法进行制备的，但这只是举例说明，本发明所能够实施以及保护的范围并不限于此。

5 实施例 7

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃，0.08 mmol MCS-80 催化剂，10 mL 二氧六环加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中，搅拌下升至 90 °C，开始滴加 10 wt% 过氧乙酸至 2.5 mmol CH₃COOOH，在此温度下继续反应 24 h，冷却，所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术，定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 99%，2,5-呋喃二甲酸的选择性为 99%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 97%，高效液相色谱纯度为 99.9%。

10 实施例 8

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃，0.08 mmol MCS-120 催化剂，10 mL 甲醇加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中，搅拌下升至 65 °C，开始滴加 30 wt% 过氧乙酸至 5 mmol CH₃COOOH，在此温度下继续反应 12 h，冷却，所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术，定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 98%，2,5-呋喃二甲酸的选择性为 99%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 95%，高效液相色谱纯度为 99.0%。

15 实施例 9

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃，0.12 mmol MCS-150 催化剂，10 mL 乙醇加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中，搅拌下升至 78 °C，开始滴加 50 wt% 双氧水至 7 mmol H₂O₂，在此温度下继续反应 10 h，冷却，所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术，定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 92%，2,5-呋喃二甲酸的选择性为 97%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 88%，高效液相色谱纯度为 99.5%。

20 实施例 10

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃，0.14 mmol MCS-180 催化剂，10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中，搅拌下升至 50 °C，开始滴加 30 wt% 双氧水至 9 mmol H₂O₂，在此温度下继续反应 16 h，冷却，所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术，定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 99%，2,5-呋喃二甲酸的选择性为 99%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 97%，高效液相色谱纯度为 99.9%。

25 实施例 11

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃，0.2 mmol 介孔碳 (MC) 催化剂，10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中，搅拌下升至 50 °C，开始滴加 70 wt% 双氧水至 9 mmol H₂O₂，在此温度下继续反应 16 h，冷却，所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术，定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 20%，2,5-呋喃二甲酸的选择性为 99%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 15%，高效液相色谱纯度为 99.0%。

30 实施例 12

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃，0.009 mmol MCS-200 催化剂，10 mL 叔丁醇加入

到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 82 °C, 开始滴加 5 wt% 双氧水至 3 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 20 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基咪唑的转化率为 100%, 2,5-咪唑二甲酸的选择性为 99%。2,5-咪唑二甲酸的分离收率为 98%, 高效液相色谱纯度为 99.9%。

5 实施例 13

将 1 mmol 2,5-二甲酰基咪唑, 0.009 mmol ACS-200 催化剂, 10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 100 °C, 开始滴加 35 wt% 双氧水至 3 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 20 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基咪唑的转化率为 100%, 2,5-咪唑二甲酸的选择性为 95%。2,5-咪唑二甲酸的分离收率为 94%, 高效液相色谱纯度为 99.9%。

10 实施例 14

将 1 mmol 2,5-二甲酰基咪唑, 0.009 mmol ACS-80 催化剂, 10 mL 乙醇加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 50 °C, 开始滴加 40 wt% 双氧水至 7 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 36 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基咪唑的转化率为 100%, 2,5-咪唑二甲酸的选择性为 97%。2,5-咪唑二甲酸的分离收率为 96%, 高效液相色谱纯度为 99.9%。

15 实施例 15

将 1 mmol 2,5-二甲酰基咪唑, 0.009 mmol ACS-120 催化剂, 10 mL 甲醇加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 50 °C, 开始滴加 30 wt% 双氧水至 10 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 30 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基咪唑的转化率为 99%, 2,5-咪唑二甲酸的选择性为 97%。2,5-咪唑二甲酸的分离收率为 95%, 高效液相色谱纯度为 99.8%。

20 实施例 16

将 1 mmol 2,5-二甲酰基咪唑, 0.10 mmol 活性碳 (AC) 催化剂, 10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 120 °C, 开始滴加 30 wt% 双氧水至 10 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 30 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基咪唑的转化率为 29%, 2,5-咪唑二甲酸的选择性为 95%。2,5-咪唑二甲酸的分离收率为 25%, 高效液相色谱纯度为 99.7%。

25 实施例 17

将 1 mmol 2,5-二甲酰基咪唑, 0.10 mmol ACS-180-8 催化剂, 10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 80 °C, 开始滴加 40 wt% 双氧水至 6 mmol H₂O₂, 在此温度下继续反应 20 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基咪唑的转化率为 99%, 2,5-咪唑二甲酸的选择性为 98%。2,5-咪唑二甲酸的分离收率为 96%, 高效液相色谱纯度为 99.9%。

30 实施例 18

将 1 mmol 2,5-二甲酰基咪唑, 0.10 mmol MCS-180-8 催化剂, 10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 70 °C, 开始滴加 20 wt% 过氧乙酸至 5.5 mmol CH₃COOOH, 在此温度下继续反应 16 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基咪唑的转化率为 98%, 2,5-咪唑二甲酸的选择性为 99%。2,5-咪唑二甲酸的分离收率为 96%, 高效液相色谱纯度为 99.8%。

35 实施例 19

将 1 mmol 2,5-二甲酰基咪唑, 0.12 mmol MCS-120-4 催化剂, 10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 75 °C, 开始滴加 22 wt% 过氧乙酸至 6.2 mmol

CH₃COOOH, 在此温度下继续反应 10 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 95%, 2,5-呋喃二甲酸的选择性为 99%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 93%, 高效液相色谱纯度为 99.9%。

5 实施例 20

将 1 mmol 2,5-二甲酰基呋喃, 0.08 mmol ACS-120-4 催化剂, 10 mL 乙酸加入到 25 mL 三口圆底烧瓶中, 搅拌下升至 85 °C, 开始滴加 40 wt% 过氧乙酸至 8.0 mmol CH₃COOOH, 在此温度下继续反应 20 h, 冷却, 所得样品定性分析采用液相色谱-质谱联用技术, 定量分析由液相色谱实现。2,5-二甲酰基呋喃的转化率为 99%, 2,5-呋喃二甲酸的选择性为 99%。2,5-呋喃二甲酸的分离收率为 95%, 高效液相色谱纯度为 99.8%。

产品的定性采用液相色谱-质谱分析, 并和标准样品的保留时间进行比对; 定量用内标法液相色谱分析。

2,5-二甲酰基呋喃的转化率 = (转化 2,5-二甲酰基呋喃的摩尔数/投入 2,5-二甲酰基呋喃的摩尔数) × 100%

2,5-呋喃二甲酸的选择性 = (2,5-呋喃二甲酸的摩尔数/转化 2,5-二甲酰基呋喃的摩尔数) × 100%

本发明开发了一种 2,5-二甲酰基呋喃选择氧化制备 2,5-呋喃二甲酸的方法, 催化剂体系简单、高效, 副产物少, 催化剂与产物易分离具有很好的应用前景。

权 利 要 求 书

1. 一种催化氧化 2,5-二甲酰基呋喃制备 2,5-呋喃二甲酸的方法，其特征在于：
以过氧化物为氧化剂，在磺酸基催化剂作用下，2,5-二甲酰基呋喃被氧化为 2,5-呋喃二甲酸。
- 5 2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：
所述磺酸基催化剂为甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、Amberlyst-15、碳基磺酸中的一种或二种以上。
3. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：
碳基磺酸中磺酸基（-SO₃H）的密度为 0.05-1.00 mmol g⁻¹。
- 10 4. 按照权利要求 2 所述的方法，其特征在于：
所述碳基磺酸的制备：所述碳基磺酸的制备：介孔碳（MC）或者活性碳（AC）于浓硫酸中，氮气气氛下，在 70-250 °C 温度下煮 0.5-15 h，优选在 100-180 °C 温度下煮 5-10 h，冷却，抽滤，热水充分洗涤，再将所得样品干燥。
5. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：
以磺酸基团的量计，催化剂用量为 2,5-二甲酰基呋喃的 0.5-20 mol%，优选催化剂用量为 2,5-二甲酰基呋喃的 5-15 mol%。
- 15 6. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：过氧化物氧化剂为 5-70 wt% 双氧水、叔丁基过氧化氢、5-35 wt% 过氧乙酸中的一种或二种以上，双氧水的浓度优选 25-50 wt%，过氧乙酸的浓度优选 15-25%。
- 20 7. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：过氧化物氧化剂与 2,5-二甲酰基呋喃的摩尔比为 2.1-10:1，优选过氧化物氧化剂与 2,5-二甲酰基呋喃的摩尔比为 4.8-8.2:1。
8. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：
反应温度为 30-120 °C，优选反应温度为 50-90 °C；反应时间为 0.5-48 h，优选反
- 25 应时间为 4-24 h。
9. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：反应于溶剂中进行，溶剂为乙腈、二氧六环、甲醇、乙醇、叔丁醇、丙酮、乙酸中的一种。
10. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征在于：反应装置中加入磺酸基催化剂、2,5-二甲酰基呋喃以及溶剂，搅拌状态下升温至设定温度，再将过氧化物氧化剂缓慢
- 30 滴入，滴加完毕，继续反应一段时间后，2,5-二甲酰基呋喃被氧化为 2,5-呋喃二甲酸。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/077021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 307/68 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D 307/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI Web of Knowledge, STN (CAPLUS): 马继平, 徐杰, 苗虹, 贾秀全, 马红, 孙玉霞, 中国科学院大连化学物理研究所, 二甲酰基咪喃, 咪喃二甲酸, H₂O₂, 双氧水, 过氧化, 氧化, 磺酸, amberlyst, 醛, diformylfuran, furandicarboxylic, hydrogen peroxide, +peroxide, oxid+, sulfonic acid, aldehyde

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104529957 A (INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY, UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA et al.), 22 April 2015 (22.04.2015), embodiment 1	1-10
Y	唐思, “固体磺酸催化 H ₂ O ₂ 氧化醛生成羧酸的研究”, 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技 I 辑, 15 April 2012 (15.04.2012), no. 4, ISSN: 1674-0246, B016-10, (TANG, Si, “The Study of Solid Sulfonic Acid-Catalyzed Oxidation of Aldehydes to Carboxylic Acids Using H ₂ O ₂ as Oxidant”, Science-Engineering (A), China Master’s Theses Full-Text Database)	1-10
A	CN 104684903 A (ROQUETTE FRERES), 03 June 2015 (03.06.2015), claims 1-10	1-10
A	CHOUDHARY, H. et al., “Metal-Free Oxidative Synthesis of Succinic Acid from Biomass-Derived Furan Compounds Using a Solid Acid Catalyst with Hydrogen Peroxide”, Applied Catalysis A: General, 30 March 2013 (30.03.2013), vol. 458, ISSN: 0926-860X, pages 55-62	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 June 2017	Date of mailing of the international search report 13 July 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer CHEN, Xi Telephone No. (86-10) 82246724

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/077021

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104529957 A	22 April 2015	CN 104529957 B	13 April 2016
CN 104684903 A	03 June 2015	FR 2995898 A1	28 March 2014
		WO 2014049276 A1	03 April 2014
		EP 2900649 A1	05 August 2015
		US 9388152 B2	12 July 2016
		US 2015274687 A1	01 October 2015
		KR 20150063059 A	08 June 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/077021

A. 主题的分类

C07D 307/68(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

C07D307/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, ISI Web of Knowledge, STN(CAPLUS): 马继平, 徐杰, 苗虹, 贾秀全, 马红, 孙玉霞, 中国科学院大连化学物理研究所, 二甲酰基呋喃, 呋喃二甲酸, H2O2, 双氧水, 过氧化, 氧化, 磺酸, amberlyst, 醛, diformylfuran, furandicarboxylic, hydrogen peroxide, +peroxide, oxid+, sulfonic acid, aldehyde

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 104529957 A (中国科学技术大学先进技术研究院 等) 2015年 4月 22日 (2015 - 04 - 22) 实施例1	1-10
Y	唐思. "固体磺酸催化H2O2氧化醛生成羧酸的研究" 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技I辑, 第4期, 2012年 4月 15日 (2012 - 04 - 15), ISSN: 1674-0246, B016-10	1-10
A	CN 104684903 A (罗盖特公司) 2015年 6月 3日 (2015 - 06 - 03) 权利要求1-10	1-10
A	Hemant Choudhary et al. "Metal-free oxidative synthesis of succinic acid from biomass-derived furan compounds using a solid acid catalyst with hydrogen peroxide" Applied Catalysis A: General, 第458卷, 2013年 3月 30日 (2013 - 03 - 30), ISSN: 0926-860X, 第55-62页	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 6月 26日

国际检索报告邮寄日期

2017年 7月 13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10) 62019451

受权官员

陈曦

电话号码 (86-10) 82246724

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/077021

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104529957	A	2015年 4月 22日	CN	104529957	B	2016年 4月 13日
CN	104684903	A	2015年 6月 3日	FR	2995898	A1	2014年 3月 28日
				WO	2014049276	A1	2014年 4月 3日
				EP	2900649	A1	2015年 8月 5日
				US	9388152	B2	2016年 7月 12日
				US	2015274687	A1	2015年 10月 1日
				KR	20150063059	A	2015年 6月 8日