



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 114929679 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 25

(21) 申请号 202080090888.6

(22) 申请日 2020.12.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114929679 A

(43) 申请公布日 2022.08.19

(30) 优先权数据

19218639.3 2019.12.20 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2020/087075 2020.12.18

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/123206 EN 2021.06.24

(73) 专利权人 福兰尼克斯科技公司

地址 荷兰阿姆斯特丹

(72) 发明人 杰弗里·约翰·科尔斯塔

阿纳·索非亚·瓦盖罗·德·索

萨·迪亚斯

约翰尼斯·玛丽亚·弗朗西斯库·
西伊本

阿纳·里塔·马丁斯·古雷罗·罗
查·阿尔梅达

因斯·达西·冈萨雷斯·希门尼斯

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

专利代理师 周丹 朴圣洁

(51) Int.Cl.

G07D 307/68 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105936630 A, 2016.09.14

CN 108779088 A, 2018.11.09

CN 109797434 A, 2019.05.24

CN 114787140 A, 2022.07.22

EP 3505514 A1, 2019.07.03

JP 2017190316 A, 2017.10.19

审查员 岳露

权利要求书3页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

水和纯化的2,5-呋喃二甲酸的热处理

(57) 摘要

用于生产羧酸组合物的纯化的2,5-呋喃二甲酸(FDCA)的热处理,该工艺包括以下步骤:提供或生产包括纯化的羧酸组合物和含水的处理溶剂组合物的热处理组合物;使热处理组合物经受升高的温度,其中FDCA部分溶解,以及冷却经处理的组合物并且从经处理的组合物中分离至少一部分FDCA,以获得羧酸组合物。

1. 用于生产包括2,5-呋喃二甲酸的羧酸组合物的工艺,所述工艺包括以下步骤:
 - a) 提供或生产包括2,5-呋喃二甲酸和5-甲酰基-2-呋喃甲酸的粗羧酸组合物;
 - b) 纯化所述粗羧酸组合物以生产包括2,5-呋喃二甲酸的纯化的羧酸组合物,其中所述纯化包括选自由下述组成的组中的至少一个步骤:
 - 氢化至少一部分的所述5-甲酰基-2-呋喃甲酸;
 - 氧化至少一部分的所述5-甲酰基-2-呋喃甲酸;
 - 重结晶至少一部分的所述2,5-呋喃二甲酸;并且
 - 水解2,5-呋喃二甲酸的二烷基酯;
 - c) 提供或生产处理溶剂组合物,相对于所述处理溶剂组合物的重量,所述处理溶剂组合物由乙酸和大于按重量计95%的水组成;
 - d) 提供或生产包括所述纯化的羧酸组合物和所述处理溶剂组合物的热处理组合物;
 - e) 使所述热处理组合物经受140°C至200°C范围内的升高的温度持续5min至240min范围内的时间,其中相对于2,5-呋喃二甲酸的总量,溶解的2,5-呋喃二甲酸的百分比在10%至80%的范围内,以获得经处理的组合物;以及
 - f) 冷却所述经处理的组合物至20°C至80°C范围内的温度,并且从所述经处理的组合物中分离至少一部分的所述2,5-呋喃二甲酸,以获得羧酸组合物和包括水的处理母液。
2. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述粗羧酸组合物和/或所述纯化的羧酸组合物包括2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯。
3. 根据权利要求2所述的工艺,其中所述2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯为2,5-呋喃二甲酸的单甲基酯。
4. 根据权利要求1所述的工艺,其中步骤e) 在用惰性气体加压的反应器中进行,和/或
其中将步骤e) 中的所述热处理组合物搅动至少一部分时间,以使固体2,5-呋喃二甲酸受到剪切力。
5. 根据权利要求1所述的工艺,其中相对于热处理组合物的重量,所述热处理组合物包括按重量计15%至45%的量的2,5-呋喃二甲酸。
6. 根据权利要求5所述的工艺,其中相对于热处理组合物的重量,所述热处理组合物包括按重量计20%至40%的量的2,5-呋喃二甲酸。
7. 根据权利要求1所述的工艺,其中所述粗羧酸组合物包括2-呋喃甲酸,并且其中相对于所述粗羧酸组合物的重量,其中所述粗羧酸组合物包括按重量计1ppm至2000ppm的范围内的量的2-呋喃甲酸。
8. 根据权利要求7所述的工艺,其中相对于所述粗羧酸组合物的重量,所述粗羧酸组合物包括按重量计1ppm至1000ppm的范围内的量的2-呋喃甲酸。
9. 根据权利要求8所述的工艺,其中相对于所述粗羧酸组合物的重量,所述粗羧酸组合物包括不大于按重量计700ppm的量的2-呋喃甲酸。
10. 根据权利要求9所述的工艺,其中相对于所述粗羧酸组合物的重量,所述粗羧酸组合物包括不大于按重量计500ppm的量的2-呋喃甲酸。
11. 根据权利要求1所述的工艺,其中相对于所述粗羧酸组合物的重量,所述粗羧酸组合物包括按重量计0.2%至5.0%范围内的量的2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯。

12. 根据权利要求11所述的工艺,其中相对于所述粗羧酸组合物的重量,所述粗羧酸组合合物包括按重量计0.3%至3%范围内的量的2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯。

13. 根据权利要求1所述的工艺,其中步骤b)中的所述纯化包括氢化至少一部分的所述5-甲酰基-2-呋喃甲酸的步骤。

14. 根据权利要求1所述的工艺,其中在步骤e)中,相对于2,5-呋喃二甲酸的总量,溶解的2,5-呋喃二甲酸的百分比在20%至60%的范围内。

15. 根据权利要求14所述的工艺,其中在步骤e)中,相对于2,5-呋喃二甲酸的总量,溶解的2,5-呋喃二甲酸的百分比在30%至60%的范围内。

16. 根据权利要求1所述的工艺,其中步骤e)中的温度在150°C至190°C的范围内,和/或其中使步骤e)中的所述热处理组合物经受升高的温度持续15min至120min范围内的时间。

17. 根据权利要求16所述的工艺,其中步骤e)中的温度在160°C至190°C的范围内。

18. 根据权利要求16所述的工艺,其中使步骤e)中的所述热处理组合物经受升高的温度持续30min至90min范围内的时间。

19. 根据权利要求1所述的工艺,其中使步骤e)中的所述热处理组合物经受升高的温度持续 $0.7 \times (220 - T/^\circ\text{C}) \text{ min}$ 至 $3.0 \times (220 - T/^\circ\text{C}) \text{ min}$ 范围内的时间,其中T为步骤e)中的温度。

20. 根据权利要求1所述的工艺,其中使步骤f)中的所述经处理的组合物冷却至30°C至80°C范围内的温度。

21. 根据权利要求1所述的工艺,其中使步骤f)中的所述经处理的组合物冷却至40°C至80°C范围内的温度。

22. 通过根据权利要求1至21中任一项所述的工艺获得并且包括大于按重量计98%的2,5-呋喃二甲酸的羧酸组合物,其中所述羧酸组合物颗粒在0.2巴和2巴分散压力下的颗粒尺寸测量之间表现出小于35%的平均粒径减小,并且其中所述羧酸组合物包含小于按重量计0.1%的乙酸。

23. 根据权利要求22所述的羧酸组合物,其中所述羧酸组合物颗粒具有50 μm 至300 μm 范围内的体积平均中值颗粒尺寸d50,和/或

其中d50与d10的比率在1至3的范围内。

24. 根据权利要求23所述的羧酸组合物,其中所述羧酸组合物颗粒具有60 μm 至200 μm 范围内的d50。

25. 根据权利要求23所述的羧酸组合物,其中d50与d10的所述比率在1.5至2.5的范围内。

26. 根据权利要求22所述的羧酸组合物,其中相对于所述羧酸组合物的重量,所述羧酸组合物包括按重量计200ppm至5000ppm的范围内的量的2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯,和/或

其中相对于所述羧酸组合物,所述羧酸组合物包括按重量计10ppm至500ppm范围内的量的2-呋喃甲酸。

27. 根据权利要求26所述的羧酸组合物,其中所述2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯为2,5-呋喃二甲酸的单甲基酯。

28. 根据权利要求26所述的羧酸组合物,其中相对于所述羧酸组合物,其中所述羧酸组合物包括按重量计20ppm至200ppm范围内的量的2-呋喃甲酸。

29. 用于生产聚亚烷基呋喃酸酯的起始材料,包括根据权利要求22至28中任一项所述的羧酸组合物、亚烷基二醇和聚合催化剂。

30. 用于生产聚亚烷基呋喃酸酯的起始材料,包括根据权利要求22至28中任一项所述的羧酸组合物、乙二醇和聚合催化剂。

水和纯化的2,5-呋喃二甲酸的热处理

技术领域

[0001] 本发明涉及用于生产羧酸组合物的工艺、相应的羧酸组合物和用于生产聚亚烷基呋喃酸酯的起始材料。

背景技术

[0002] 2,5-呋喃二甲酸 (FDCA) 是本领域中已知的在生产高性能聚合物中替代石油类单体的非常有前景的基础材料。近年来,FDCA和新型植物类聚酯-聚亚乙基呋喃酸酯 (PEF) 吸引了很多关注,这是一种完全可回收的塑料,与当今广泛使用的石油类塑料相比,具有更好的性能。这些材料可以为减少对石油类聚合物和塑料的依赖做出重大贡献,同时允许对全球资源进行更可持续的管理。相应地,在该领域进行了全面的研究,以获得以商业上可行的方式生产FDCA和PEF的技术,从而允许这些有前景的材料成功进入市场。

[0003] FDCA通常通过氧化具有呋喃部分的分子,例如5-羟甲基糠醛 (5-HMF) 和相应的5-HMF酯或5-HMF醚以及类似的起始材料 (其通常通过例如糖脱水从植物类糖获得) 而作为粗羧酸组合物获得。从现有技术中已知多种氧化工艺,包括例如酶催化或金属催化工艺。

[0004] 本领域最成熟的技术之一是使用包含钴、锰和溴的催化剂体系,使用氧气或空气作为氧化剂将具有呋喃部分的化合物氧化成FDCA。适用于各种起始材料的相应工艺例如在WO 2014/014981 A1或WO 2011/043660 A1中公开。

[0005] 在大多数情况下,在上面提到的工艺中粗羧酸组合物可获得的纯度不足以达到FDCA聚合成PEF或其它高性能聚合物所需的纯度。因此,为了生产纯化的羧酸组合物,已经开发了进一步纯化粗羧酸组合物的纯化工艺。这些工艺包括例如氢化步骤、后氧化步骤、蒸馏步骤、重结晶步骤或类似方法,经常与具有洗涤和分离所得羧酸组合物的几个步骤的综合纯化方案相结合。示例性的纯化工艺公开在例如WO 2014/014981 A1或WO 2016/195499 A1中。

[0006] 尽管为获得足够纯的FDCA (有时称为聚合物级FDCA) 进行了全面的努力来改进现有的工艺,但是通过已知的纯化工艺获得的结果经常不完全令人满意。尽管用于纯化粗FDCA的现有技术工艺经常提供关于5-甲酰基-2-呋喃甲酸 (FFCA) 的良好结果,即在大多数情况下,通过起始材料的不完全氧化获得的主要杂质,但是这些方法在许多情况下没有实现其它常见杂质的充分减少,基于用于氧化的工艺,其中一些杂质可能以显著的量存在。尤其,一些现有技术方法没有提供2-呋喃甲酸 (FCA) (即,对应于FDCA的一元酸) 的量的充分减少,其经常在氧化过程中生成,例如通过FDCA的脱羧。

[0007] 此外,本领域公认的是,用现有技术纯化方法获得的固体FDCA颗粒通常具有不太理想的物理和机械特性。这些特性包括例如固体产品中较大量的不需要的细粒,即非常小的颗粒,其形状经常像碎玻璃的碎片,并且通常所得颗粒的强度较低。其他不太理想的特性包括例如在分离和干燥过程中可能形成的团聚物,导致非常大的颗粒。这些特性使得颗粒的处理比最常见的石油类二酸要困难和昂贵得多。例如,更难倾倒固体FDCA产品或通过管道输送。此外,固体FDCA的储存特性也不太理想,因为颗粒经常倾向于彼此粘附。

[0008] 不太理想的机械和物理性能的最显著的缺点之一可能是不太容易将固体FDCA与生产聚合物所需的其它起始材料以及催化剂混合,导致具有浓度梯度的起始混合物不太均匀,这会对所需的反应时间和所得聚合物的质量产生负面影响。

[0009] 本发明的发明人将不太理想的机械和物理性能归因于颗粒的形状和低强度以及所得纯化FDCA组合物中的颗粒尺寸分布。在大多数情况下,这些颗粒呈板状,含有大量细粒。迄今为止,在本领域中还没有已知的有效改善纯化的FDCA的机械和物理性质的有利方法。

[0010] 上面提到的关于固体FDCA不太理想的纯度和机械特性的问题倾向于独立于用于生产FDCA的起始材料而发生。

[0011] 然而,近年来发现获得FDCA的一个有前景的方法是使用大量的5-HMF醚作为氧化的起始材料。结果,在这种工艺中获得的粗羧酸组合物不仅包含游离二酸,即FDCA,还包含显著量的FDCA的单烷基酯,其中目前那些生产显著量的FDCA的单甲酯(FDCA-Me)的方法似乎是最成熟的。虽然相应的方法与不生产FDCA的单烷基酯的可比方法相比具有几个优点,但是在这些方法中获得的固体FDCA的纯度和机械特性方面的上述缺点是特别不希望的。我们现在已发现FDCA的单烷基酯似乎是许多现有技术纯化工艺不能充分除去的杂质之一。因此,使用上面提到的技术生产的纯化的FDCA组合物趋于包含显著量的FCA和FDCA-Me,其中在随后的聚合反应中,FCA是潜在的链终止剂,并且FDCA-Me可以产生甲醇,这会导致危险的副反应。此外,我们发现,FDCA-Me的存在,即使是少量的,也能导致固体FDCA的机械和物理性质比不含FDCA-Me的纯化FDCA组合物更不利。总之,现有技术工艺的上面提到的缺陷对于在粗和/或纯化的羧酸组合物中包含FDCA-Me的工艺尤其明显。

[0012] 鉴于上述问题,长期以来一直需要克服现有技术工艺的各个缺点。本发明的一个目的是提供一种进一步增加所得羧酸组合物的纯度的改进工艺,特别是关于FCA和/或FDCA-Me杂质。另一个目的是提供一种工艺,该工艺生产具有良好的机械和物理特性的羧酸组合物,因此允许固体产物的有效处理和固体FDCA在随后的聚合反应中的有利行为。本发明进一步的目的是提供一种工艺,该工艺可以容易地与现有的氧化和纯化工艺结合,并且可以以连续、半连续或间歇的方式进行。

[0013] 如果额外的工艺步骤能够以资源有效的方式进行,并且本身仅产生少量的废物,这将是理想的。同样,希望提供一种工艺,该工艺主要使用在剩余生产工艺的其它步骤期间(例如在氧化或纯化期间)也使用的那些化合物和起始材料,以降低储存成本并使需要在生产工厂处理的不同物质的量最小化。

[0014] 同样,如果相应的工艺需要有限量的能量,将主要使用非腐蚀性物质,并且可以以特别安全的方式操作,将健康风险和危险物质对环境的暴露最小化,将是优选的。除了希望对FCA和/或FDCA-Me进行特别有效的纯化之外,还希望该方法能够除去多种可能的杂质,以便有效地补充现有技术的纯化方法。

[0015] 此外,本发明的一个目的是提供一种羧酸组合物,该组合物不仅具有高纯度,而且还表现出有利的物理和/或机械特性,允许在随后的聚合反应中有效地用作起始材料。

[0016] 相应地,本发明的另一个目的是提供一种用于生产聚亚烷基呋喃酸酯的起始材料,该起始材料允许减少聚合过程中的反应时间和/或生产特别有利的产品。

发明内容

[0017] 我们现在已发现用于生产包括2,5-呋喃二甲酸的羧酸组合物的工艺,该工艺包括以下步骤:

[0018] a) 提供或生产包括2,5-呋喃二甲酸和5-甲酰基-2-呋喃甲酸的粗羧酸组合物;

[0019] b) 纯化粗羧酸组合物以生产包括2,5-呋喃二甲酸的纯化的羧酸组合物,其优选至少部分为固体,更优选至少5%为固体,最优选至少80%为固体,其中纯化包括选自下述组成的组中的至少一个步骤:

[0020] -氢化至少一部分的5-甲酰基-2-呋喃甲酸;

[0021] -氧化至少一部分的5-甲酰基-2-呋喃甲酸;

[0022] -使至少一部分的2,5-呋喃二甲酸重结晶;以及

[0023] -水解2,5-呋喃二甲酸的二烷基酯;

[0024] c) 提供或生产处理溶剂组合物,相对于处理溶剂组合物的重量,处理溶剂组合物包括大于按重量计95%的水,优选地大于按重量计98%,更优选地大于按重量计99%;

[0025] d) 提供或生产包括纯化的羧酸组合物和处理溶剂组合物的热处理组合物;

[0026] e) 使热处理组合物经受140°C至200°C范围内的升高的温度持续5min至240min范围内的时间,其中相对于2,5-呋喃二甲酸的总量,溶解的2,5-呋喃二甲酸的百分比在10%至80%的范围内,以获得经处理的组合物;以及

[0027] f) 冷却经处理的组合物至20°C至80°C范围内的温度,并且从经处理的组合物中分离至少一部分的2,5-呋喃二甲酸,以获得羧酸组合物和包括水的处理母液。与步骤a)的粗羧酸组合物和步骤b)的纯化的羧酸组合物相比,可以通过该工艺获得的羧酸组合物将是改进的羧酸组合物。改进的羧酸组合物在下文中称为羧酸组合物。

[0028] 以上工艺在包含FDCA的羧酸组合物的生产中提供了另外的工艺步骤,该步骤在氧化和纯化步骤之后进行。作为本工艺一部分的另外的工艺步骤是特定的热处理,并且包括将纯化的羧酸组合物与处理溶剂组合物混合,并进行热处理。

[0029] 本工艺的热处理以这样的方式进行:即一定百分比的FDCA在热处理期间溶解在处理溶剂组合物中,而剩余的FDCA保持为固体沉淀。不希望被理论限制,相信正是溶解的和沉淀的FDCA之间的化学平衡和交换结合延长的热处理导致了热处理后获得的固体FDCA的特别有利的颗粒形状、增加的颗粒强度和/或有益的颗粒尺寸分布。令人吃惊地,发现在热处理期间FDCA溶解特定百分比的工艺中获得的材料的纯度优于用FDCA完全溶解的工艺处理的材料的纯度。

附图说明

[0030] 附图显示:

[0031] 图1:未经根据本发明的热处理工艺中获得的示例性FDCA颗粒,其中尺度对应于100 μ m。

[0032] 图2:未经根据本发明的热处理工艺中获得的示例性FDCA颗粒,其中尺度对应于100 μ m。

[0033] 图3:根据本发明的热处理工艺中获得的示例性FDCA颗粒,其中尺度对应于100 μ m。

具体实施方式

[0034] 下文,更详细地讨论本发明的主题,其中公开了本发明的优选实施方式。因此,特别优选的是将两个或多个优选的实施方式结合起来以获得特别优选的实施方式。相应地,特别优选的是根据本发明的工艺,其限定了本发明的优选的实施方式的两个或多个特征。

[0035] 羧酸组合物是这样的羧酸组合物,当与纯化的羧酸组合物相比时,其包含减少量的至少一种呋喃杂质,即不是2,5-呋喃二甲酸的具有呋喃部分的任何物质,和/或表现出提高的机械和/或物理性能。

[0036] 根据本发明的工艺的步骤a)是提供或生产包含FDCA和FFCA的粗羧酸组合物,即在起始材料的氧化期间由于不完全氧化而产生的最相关的杂质。根据本发明,可以提供粗羧酸组合物,例如从另一种工艺或从单独的设备中获得,或者使用现有技术中已知的用于获得包含FDCA和FFCA的粗羧复合肥物的几种工艺中的一种来生产。本发明的工艺不限于用于获得粗羧复合肥物的氧化方法。然而,粗羧酸组合物优选通过如下来生产:在作为氧化气体的氧气存在下,在包含具有2-6个碳原子的饱和有机酸溶剂和水的溶剂组合物中,用包含钴、锰和溴的催化剂体系,氧化具有呋喃部分的化合物,优选5-羟甲基糠醛和/或5-羟甲基糠醛的烷基醚。

[0037] 本发明的工艺的步骤b)对应于步骤a)中提供或生产的粗羧复合肥物的纯化,并得到包含至少部分为固体的2,5-呋喃二甲酸的纯化的羧酸组合物。本发明的工艺包括至少一个选自上面定义的组的纯化步骤,其中这些步骤对应于现有技术中已知的用于粗羧复合肥物的最成熟的纯化方法的最重要的步骤。除了FFCA之外,其它发色体和杂质,例如所谓的重呋喃类,即包含一个以上呋喃部分的分子,也经常纯化步骤期间被去除。

[0038] 氢化至少一部分的5-甲酰基-2-呋喃甲酸对应于基于熟知的原理的通过氢化进行的纯化,即粗羧酸组合物中的几种杂质可以被选择性氢化,然后从FDCA中分离。

[0039] 在本发明的框架内,通过氢化进行的纯化是特别优选的,其中氢化优选通过如下来进行:在氢化溶剂和氢化催化剂的存在下使粗羧酸组合物与氢气接触以将FFCA氢化成氢化产物,并从氢化产物中分离FDCA,其中氢化溶剂优选为水,氢化催化剂优选为碳载钯。作为一般原则,氢化催化剂可以选自多种可获得的催化剂。典型地,氢化催化剂在载体上包含一种或多种选自元素周期表第8-10族的金属的金属或金属化合物。这些合适的金属包括Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Os、Ni、Co及其混合物。如本领域已知的,这种氢化工艺通常在完全溶解的条件下进行。

[0040] 氧化至少一部分的5-甲酰基-2-呋喃甲酸的步骤对应于通过后氧化进行纯化,并且基于这样的概念,即不完全氧化的产物,即FFCA,可以在随后的氧化反应中被氧化成FDCA。

[0041] 通过重结晶至少一部分的FDCA而进行的纯化对应于熟知的将羧酸产物溶解在第二溶剂中和/或通过改变温度来改变FDCA在原始溶剂中的溶解度的技术,以便溶解并随后沉淀所需的产物。

[0042] 最后,水解2,5-呋喃二甲酸的二烷基酯的步骤对应于这样的纯化工艺:其中粗羧酸组合物中的FDCA和/或FDCA的单烷基酯用醇酯化,得到2,5-呋喃二甲酸的二烷基酯(例如FDCA-DMe),其中纯化通过所得组合物的蒸馏、重结晶或熔融结晶实现,随后水解纯化的FDCA的二烷基酯,得到纯化的FDCA。换句话说,水解2,5-呋喃二甲酸的二烷基酯的步骤对应

于从粗羧酸组合物形成FDCA的二烷基酯,纯化FDCA的二烷基酯,然后水解FDCA的二烷基酯以获得FDCA。

[0043] 在步骤c)中,提供或生产处理溶剂组合物,相对于处理溶剂组合物的重量,处理溶剂组合物包含按重量计95%的水。处理溶剂组合物是在热处理步骤期间用作溶剂以及在剩余固体的分散体中用作载液的溶剂组合物。优选的处理溶剂组合物包含具有2至6个碳原子的饱和有机酸和水。

[0044] 惊奇地发现,当处理溶剂组合物包含水作为主要组分,即相对于处理溶剂组合物的重量,处理溶剂组合物包含大于按重量计95%的水时,可以获得可接受的结果。由于水的使用相当便宜并且允许非常可持续的工艺,使用基本上纯的水作为处理溶剂组合物是优选的。

[0045] 处理溶剂组合物可以例如通过在不同的反应器中混合水和其他溶剂并将其进料到本发明的工艺中来提供。然而,处理溶剂组合物也可以在本发明的工艺的框架内生产。其中,特别优选使用纯化步骤b)中使用的溶剂组合物来生产处理溶剂组合物。从纯化步骤b)中使用的溶剂生产处理溶剂组合物可以包括用于达到如上定义的处理溶剂组合物的所有合适的步骤,包括过滤、添加具有2至6个碳原子的有机酸溶剂、添加水、去除有机酸化化合物或去除水。

[0046] 在优选的实施方式中,步骤b)中获得的纯化的羧酸组合物和至少一部分用于步骤b)中纯化的溶剂都被输送到热处理反应器中,其中优选具有2至6个碳原子的饱和有机酸溶剂和/或水作为额外的溶剂被加入或被除去以生产热处理组合物。例如,所述部分溶剂可以由在过滤或离心步骤后仍粘附在固体上的溶剂组成。

[0047] 步骤d)包括提供或生产包含纯化的羧酸组合物和处理溶剂组合物的热处理组合物。热处理组合物实际上将包含液相和固相。纯化的羧酸组合物由步骤b)获得。处理溶剂组合物来自步骤c)。热处理组合物可以通过以本领域技术人员已知合适的任何方式结合纯化的羧酸组合物和处理溶剂组合物来获得。

[0048] 在本发明的上下文中,步骤e)经常被称为热处理或热处理步骤。

[0049] 根据本发明,热处理组合物经受140°C至200°C范围内的升高的温度达5分钟至240分钟范围内的时间。对于本发明来说,溶解的FDCA相对于FDCA总量的百分比在10至80%的范围内是基本的。优选的是,在整个热处理期间,该溶解程度保持至少5分钟,其中优选的是,在整个5分钟至240分钟的热处理期间,溶解的FDCA的相应量在给定的范围内。优选的是,当在热处理期间取平均值时,溶解的2,5-呋喃二甲酸的百分比在给定的范围内,条件是实际值处于规定的范围内持续至少5分钟内。

[0050] 本领域技术人员可以将热处理条件调整到所需的溶解程度,其中可以使用下表,该表列出了在给定温度下取决于所用溶剂组合物的FDCA的溶解度值。这些数据是从实验值发展而来,并符合适当的溶解度模型。中间值可以通过插值得到。

给定温度和溶剂的 FDCA 的溶解度(以 wt%计)							
按重量计的 溶剂组 合物 HAc: 水	140°C	150°C	160°C	170°C	180°C	190°C	200°C
[0051]	95:5	3.3	4.4	5.7	7.3	9.3	11.6
	90:10	3.5	4.5	5.6	7.0	8.7	10.6
	80:20	4.9	6.1	7.5	9.1	10.9	12.9
	70:30	6.8	8.3	10.0	12.0	14.2	16.6
	60:40	8.2	10.0	12.1	14.5	17.0	19.9
	50:50	9.0	11.0	13.4	16.0	19.0	22.1
	40:60	9.1	11.3	13.9	16.7	19.9	23.4
	30:70	8.9	11.1	13.8	16.8	20.1	23.8
	20:80	8.3	10.6	13.3	16.3	19.8	23.7
	10:90	7.7	9.9	12.6	15.6	19.2	23.1
	0:100	7.0	9.2	11.7	14.8	18.4	22.4

[0052] 在热处理步骤e)中使热处理组合物经受升高的温度后,将经处理的组合物冷却至20°C至80°C范围内的温度,从而降低FDCA在溶剂中的溶解度,导致羧酸组合物沉淀。从经处理的组合物中分离出至少一部分固体FDCA,以获得羧酸组合物,其中留下包含水的母液。

[0053] 与纯化的羧酸组合物相比,该羧酸组合物不仅显示出增加的纯度,而且与纯化的羧酸组合物不同,其特征在于固体颗粒不趋于显示出不利的板状形状,而是趋于更多为球形。而且,颗粒尺寸的分布趋于更有利,其允许更方便地处理固体产品。所得羧酸组合物趋于表现出非常有益的与亚烷基二醇(优选乙二醇)的混合行为,因此构成了用于生产聚亚烷基呋喃酸酯的非常有前景的起始材料。

[0054] 在本发明的工艺中使用的上述热处理步骤可以有利地结合到用于生产包含FDCA的羧复合肥物的现有工艺中,因为本发明的工艺在用于获得粗FDCA的技术方面不受限制,并且可以与现有技术中已知的最相关的纯化工艺相结合。

[0055] 有利的是,处理溶剂组合物包含水,因为水是现有技术中用于氧化反应和粗FDCA纯化的几种工艺(例如在氢化或杂质的后氧化过程)中最常用的溶剂之一。这允许有效的工厂管理,并减少储存额外化学物质的需要,从而降低储存成本。

[0056] 令人惊讶的是,使用本发明的工艺,可以获得上述的有益效果,而不需要昂贵的催化剂或高腐蚀性和/或有害物质,其中水作为处理溶剂组合物的主要组分的令人惊讶的高适用性是特别有益的。此外,可以将包含水的处理母液重新用于根据本发明的工艺的其他步骤,优选用于氧化步骤和/或纯化步骤和/或热处理步骤。这允许获得少产生废物的特定的可持续过程。

[0057] 优选的工艺是在步骤b)中包括选自步骤b)中定义的组的至少两个步骤。同样优选的是根据本发明的工艺,其中在步骤b)中,纯化包括氢化至少一部分5-甲酰基-2-呋喃甲酸的步骤和从氢化反应混合物中结晶至少一部分固体2,5-呋喃二甲酸的步骤。

[0058] 在本发明的框架内,表述“至少一部分”优选意指至少20%,优选至少30%,更优选至少40%,甚至更优选至少50%,最优选至少60%,其中对于浓度,如果没有另外指出,这些

值以重量百分比给出。

[0059] 优选的是根据本发明的工艺,其中粗羧酸组合物和/或纯化的羧酸组合物包含2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯,优选2,5-呋喃二甲酸的单甲酯(FDCA-Me)。

[0060] 如之前所讨论,优选的工艺是特别有益的,因为发现本发明潜在的问题对于那些在粗羧酸组合物和/或纯化的羧酸组合物中包含FDCA的单烷基酯的方法特别明显。包含FDCA的单烷基酯的相应粗羧酸组合物可以例如通过氧化包含5-HMF的烷基醚的起始材料进料来生产。由于大多数现有技术的纯化方法不太适合从粗羧酸组合物中完全除去FDCA的单烷基酯,经常观察到粗羧酸组合物和纯化的羧酸组合物都包含2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯。

[0061] 在本领域最成熟的技术之一中,FDCA的单甲酯和FDCA的单乙酯是最相关的FDCA的单烷基酯,其中FDCA的单甲酯特别普遍,因此由于其高度的工业相关性,在粗羧酸组合物和纯化的羧酸组合物中存在FDCA的单甲酯(FDCA-Me)是特别优选的。如以上所详细阐述的,当纯化的FDCA还包含FDCA的单烷基酯,特别是FDCA的单甲酯时,常常发现固体纯化的FDCA的机械和物理性质不太理想。不希望被任何理论限制,相信这是由于形成了所谓的FDCA和FDCA-Me的固体溶液。令人惊讶的是,本发明的发明人发现用本发明的工艺可以非常有效地补偿和/或防止FDCA和FDCA-Me的固体溶液,该工艺被证明在去除FDCA-Me以及增强固体产物的物理和机械特性方面特别有效。

[0062] 优选的是根据本发明的工艺,其中步骤e)在用惰性气体(优选氮气或氩气)加压的反应器中进行,和/或其中步骤e)中的热处理组合物被搅动至少一部分时间,优选通过搅拌,以使固体2,5-呋喃二甲酸受到剪切力。

[0063] 在用惰性气体加压的反应器中进行步骤e)是特别有益的,因为这减少了反应器中氧气或其它反应性气体化合物的存在,否则这些气体化合物会来自前面的工艺步骤中。在这些实施方案中,操作期间反应器中的气氛主要由惰性气体和蒸发的有机酸溶剂和/或水组成。因此,抑制了FDCA与反应性气体化合物的不期望的副反应。因此,惰性气体的使用允许特别安全的过程,因为潜在危险的副反应和/或放热反应和/或火灾的可能性降低了。

[0064] 虽然根据本发明的工艺的结果经常被发现对于单独的热处理组合物的热处理是令人满意的,但是我们发现,当步骤e)中的热处理组合物也被搅拌以使固体FDCA颗粒受到剪切力时,可以进一步增加对所获得的羧酸组合物颗粒的机械和物理性能的有益影响。不希望被任何理论限制,相信热处理期间热处理组合物的搅拌也增强了液相的均匀性并降低了杂质的浓度梯度,从而促进了所得颗粒的纯化和机械特性的改善。可以用本领域技术人员已知的所有合适的方式提供搅拌,例如通过搅拌热处理组合物或利用外部泵送回路。

[0065] 优选的是根据本发明的工艺,其中相对于热处理溶剂组合物的重量,热处理组合物包含按重量计15%至45%(优选20%至40%)的2,5-呋喃二甲酸。

[0066] 这种优选的工艺是有益的,因为当使用相应量的FDCA时,可以容易地获得步骤e)中溶解的FDCA和固体的FDCA之间的所需比例,而不需要高温,并且对于所用溶剂的组成具有高灵活性。

[0067] 优选是本发明的工艺,其中处理溶剂组合物包含乙酸,相对于处理溶剂组合物的重量,乙酸的量优选为按重量计0.05-4.5%、优选0.1-3%的范围内。

[0068] 如果主要目的是获得最高可能的纯度和最有益的机械特性,则特别优选具有规定

量的乙酸的相应处理溶剂组合物。发现乙酸的存在提供了最佳的杂质去除。

[0069] 如之前所讨论,使用水作为处理溶剂组合物的主要组分在热处理中令人惊讶地产生合理的结果,并且根据成本和可持续性的角度来看可以是有利的。特别地,发现在水中的热处理产生与在有机酸中的热处理相似的颗粒形状,有时发现在杂质去除方面产生更好的结果,但是具有其它缺点,例如在工艺的可持续性和起始材料的成本方面。此外,如果调整工艺参数(例如,更长的停留时间),水中热处理至少有可能导致关于FDCA-Me和FCA含量的类似产品质量。不希望受任何理论的束缚,相信这至少部分可能是由于FDCA-Me通过水解转化为FDCA。发现与有机酸中的热处理相比,主要使用水或仅使用水作为溶剂的热处理有时需要更高的温度或更长的停留时间。因此,优选的工艺是,其中步骤e)中的热处理组合物经受过在160°C至200°C范围内的升高的温度持续30min至240min范围内的时间。

[0070] 优选的是根据本发明的工艺,其中相对于纯化的羧酸组合物的重量,步骤b)中生产的纯化的羧酸组合物包含的溶剂小于按重量计25%,优选小于按重量计15%,最优选小于按重量计10%。

[0071] 相应工艺是优选的,因为在将纯化的羧酸组合物与处理溶剂组合物混合以获得热处理组合物之前,从纯化的羧酸组合物中除去在纯化步骤b)中使用的大量溶剂可能是有益的(例如,为了将来自纯化步骤的水保持在用于热处理溶剂回路之外,热处理将在低水含量下进行)。相应工艺特别有利于采用纯化方法的工艺,其使用可能不利于热处理步骤的不同溶剂,例如芳族化合物,或者生产大量可溶性副产物和/或杂质的工艺,这些副产物和/或杂质可以在热处理之前通过纯化的羧酸的中间分离而去除。

[0072] 优选的是根据本发明的工艺,其中选择步骤e)和f)中的工艺参数以生产2,5-呋喃二甲酸的颗粒,其

[0073] -在0.2巴和2巴分散压力下的颗粒尺寸测量之间,平均粒径减小小于35%,优选小于25%,和/或

[0074] -具有在50 μ m至300 μ m的范围内(优选在60 μ m至200 μ m的范围内)的体积平均中值尺寸(d50)。

[0075] 本发明的工艺的最有益方面之一是,它可以提供额外的纯化并提高所得产品的机械和物理特性。这种协同关系令人惊讶地允许通过测量和分析相应的其他参数来可靠地估计或预测纯度方面或机械特性方面。由于在根据本发明的工艺中获得的产品的机械特性和/或颗粒尺寸分布在大多数情况下可以容易地确定,因此优选的方法是特别有利的,因为本领域技术人员可以监控上述参数,并且可以非常可靠地预测何时达到期望的纯度,而不需要对产品进行全面的化学分析。发现对于包含FDCA的单烷基酯的工艺,相应的优点特别明显。不希望被理论限制,相信这是由FDCA的单烷基酯在几种情况下对所得产品的机械特性和颗粒尺寸分布的不良影响引起的。换句话说,当也获得了关于FDCA-Me的所需纯度时,经常发现达到了在优选工艺中定义的所需颗粒形状。

[0076] 平均粒径和体积平均中值颗粒尺寸(d50)都是本领域技术人员熟知的参数,并且可以可靠地确定。在实践中,本领域中用于确定各个参数的典型测量被预期产生至少相似的值。因此,在绝大多数情况下,用于测定平均粒径和体积平均中值颗粒尺寸(d50)的设备并不是关键的。然而,在有疑问的情况下,平均粒径和体积平均中值颗粒尺寸(d50)使用最常用的颗粒尺寸测量装置之一来测量,即Mastersizer 3000型激光衍射颗粒尺寸分析仪,

由Malvern Panalytical制造,使用PSD干燥方法,激光遮蔽度设置为1.5%,折射率值为1.538,分散压力为0.2巴。

[0077] 在0.2巴和2巴分散压力下的颗粒尺寸测量之间的平均颗粒直径的减小是针对相同的物质但在不同的等分试样上测量的(即,不是对相同颗粒的后续测量)。为此,使用两种不同水平的气压测试样品,以产生颗粒分散。使用0.2巴的分散压力的结果被认为是“最温和的”,而使用2巴的分散压力是更积极的分散。这可以用作在一定条件下颗粒强度和稳定性的测试,例如,这可能代表在气动输送操作期间所经历的应力。

[0078] 优选的是根据本发明的工艺,其中粗羧酸组合物包含2-呋喃甲酸,相对于组合物的重量,其量优选在按重量计1ppm至2000ppm的范围内,相对于组合物的重量,其量更优选在按重量计1ppm至1000ppm的范围内,并且其中羧酸组合物优选包含不超过按重量计700ppm(更优选不超过按重量计500ppm)的量的2-呋喃甲酸。

[0079] 如上所讨论的,FCA是包含FDCA的粗羧酸组合物中的杂质之一,这些杂质通常不能被现有技术的纯化方法充分去除。特别是,FCA是一种芳香羧酸,在氧化条件下相当稳定,很难通过氧化除去。此外,作为芳族羧酸,它在氢化FFCA而不是FDCA的条件下也耐氢化,这使得它难以通过氢化除去。此外,尽管可以通过FDCA的酯化形成二酯,然后蒸馏、重结晶或熔融结晶来除去它,但是当纯化的二烷基酯水解生产二酸时,会形成新的FCA,因此这种方法也不适于除去FCA。令人惊讶地发现,本发明的工艺,即包括热处理的工艺,能够显著降低羧酸组合物中FCA的量。由于从包含FDCA的羧酸组合物中去除FCA的惊人的高适用性,优选的工艺是特别有利的。如前面关于机械特性和物理特性的讨论,发现对于包含FCA的羧酸组合物,当使用热处理时,令人惊讶地可以从羧酸组合物中FCA的浓度非常可靠地评估或预测产品的机械特性和物理特性是否也足够。发现相对于羧酸组合物的重量,热处理后包含FCA的量不超过按重量计700ppm(优选500ppm)的羧酸组合物显示出满意的物理特性和机械特性。这是有益的,因为根据设施中可用的设备,可以优选分析化学组成,而不是直接分析所得产品的机械特性。

[0080] 优选的工艺是,其中相对于粗羧酸组合物的重量,粗羧酸组合物包含按重量计90%至99.5%的范围内的量(优选按重量计94%至99%的范围内的量)的2,5-呋喃二甲酸,

[0081] 和/或

[0082] 其中相对于粗羧酸组合物中所有呋喃的总重,粗羧酸组合物包含按重量计90%至99.5%的范围内的量(优选按重量计94%至99%的范围内的量)的2,5-呋喃二甲酸,

[0083] 和/或

[0084] 其中相对于粗羧酸组合物的重量,粗羧酸组合物包含按重量计100ppm至3800ppm的范围内的量(优选150ppm至3000ppm的范围内的量,且更优选不大于1500ppm的量)的5-甲酰基-2-呋喃甲酸,

[0085] 和/或

[0086] 其中相对于粗羧酸组合物的重量,粗羧酸组合物包含按重量计0.2%至5.0%的范围内的量(优选地0.3%至3%的范围内的量)的2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯。

[0087] 以上工艺是优选的,因为发现在这种工艺中进行的热处理在以相应的粗羧酸组合物开始的工艺中使用特别有效。术语呋喃类化合物是本领域已知的,并且描述了包含至少一个呋喃部分(即取代或未取代的呋喃环)的所有化合物。在实践中,最相关的呋喃类化

合物通常是呋喃、5-HMF及其醚和酯、FCA及其酯、FDCA及其酯、FFCA及其酯、2,5-二甲酰基呋喃、5-甲基呋喃-2-羧酸以及这些化合物的二聚体。

[0088] 优选的是根据本发明的工艺,其中步骤b)中的纯化包括氢化至少一部分5-甲酰基-2-呋喃甲酸的步骤,

[0089] 和/或

[0090] 其中步骤b)中的纯化还包括分离纯化的羧酸组合物的步骤,其中分离包括过滤和/或洗涤和/或干燥。

[0091] 相应工艺是优选的,因为发现当与氢化结合作为纯化方法时,热处理显示出特别好的结果。通过氢化的纯化不仅成本特别低并且适合于以连续或半连续工艺处理的大量产品,而且在从粗羧酸组合物中去除FFCA方面非常有效。氢化作为纯化方法也是特别优选的,因为该工艺通常使用主要包含水的氢化溶剂。因此,氢化溶剂组合物经常可以用作热处理过程中使用的处理溶剂组合物的前体。虽然在大多数情况下,需要加入水和/或有机酸来调节处理溶剂组合物的所需组成,但在一些情况下,可以直接使用至少一部分氢化溶剂作为处理溶剂组合物,而无需改进。然而,在这些情况下,通常优选去除至少一部分氢化溶剂,以便在热处理期间建立所需的溶解FDCA百分比。例如,利用完全溶解条件的氢化过程,然后可以使用蒸发结晶器结晶,以除去一部分氢化溶剂并增加工艺中FDCA的浓度。去除部分溶剂的其他选择包括诸如倾析、水力旋流器或澄清器的工艺。

[0092] 尽管本发明的工艺在羧酸组合物的纯度和机械特性方面可靠地产生良好的结果,但是发现包括分离步骤可能是特别有益的,因为纯化的羧酸组合物与其它组分(例如用于纯化的溶剂)分离。这种分离步骤通常包括过滤和/或洗涤和/或干燥的步骤。虽然相应的工艺通常在成本和/或时间效率方面不是最佳的,但是固体产物的中间分离有利于热处理期间的纯化,允许对热处理组合物的组成进行精密控制,而不需要考虑液体组分的变化。相应地,如上所述,相应工艺预期产生最高纯度的羧酸组合物。

[0093] 优选的是根据本发明的工艺,其中相对于纯化的羧酸组合物的重量,纯化的羧酸组合物包含按重量计95%至99.9%的范围内的量(优选按重量计98%至99.9%的范围内的量)的2,5-呋喃二甲酸,

[0094] 和/或

[0095] 其中相对于纯化的羧酸组合物的重量,纯化羧酸组合物包含按重量计1ppm至200ppm的范围内的量(优选1ppm至100ppm的范围内的量)的5-甲酰基-2-呋喃甲酸,

[0096] 和/或

[0097] 其中相对于纯化的羧酸组合物的重量,纯化的羧酸组合物包含按重量计100ppm至13000ppm的范围内的量(优选200ppm至11000ppm的范围内的量)的2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯,

[0098] 和/或

[0099] 其中相对于纯化的羧酸组合物的重量,纯化的羧酸组合物包含按重量计1ppm至2500ppm的范围内的量(优选1ppm至1700ppm的范围内的量)的2-呋喃甲酸。

[0100] 相应工艺是优选的,因为发现本发明的工艺的热处理对给定规格的纯化的羧酸组合物特别有效。虽然本发明的工艺趋于为所研究的多种纯化的羧酸组合物提供产物的提高的纯度以及增强的机械特性和物理特性,但有时观察到当杂质的总量(特别是FDCA的烷基

酯和FCA的量)超过一定阈值时,效率下降。对于其它纯化方法,观察到类似的效果,这是由于可用于溶解杂质的溶剂的量受到热处理的基本特征的限制,即在热处理期间特定量的FDCA需要保留在固相中。

[0101] 相似地,上述工艺是优选的,因为发现本发明的热处理不太适合去除FFCA,FFCA也是聚合物级FDCA中不希望的链终止剂。相应地,优选的工艺是在热处理之前以除去大部分FFCA的方式进行纯化步骤b)。已知热处理去除FFCA的能力相对较低,本领域技术人员能够毫无问题地调整现有技术的纯化方法,以产生具有所需FFCA量的纯化的羧酸组合物。

[0102] 优选的工艺是,其中步骤e)中的温度在150°C至190°C的范围内,优选在160°C至190°C的范围内,

[0103] 和/或

[0104] 其中步骤e)中的热处理组合物经受升高的温度达15分钟至120分钟的范围内,优选在30分钟至90分钟的范围内,最优选 $0.7 * (220 - T / ^\circ\text{C})$ 至 $3.0 * (220 - T / ^\circ\text{C})$ 分钟范围内的时间,其中T是步骤e)中的温度,

[0105] 和/或

[0106] 其中在步骤e)中,相对于2,5-呋喃二甲酸的总量,溶解的2,5-呋喃二甲酸的百分比在20%至60%的范围内,优选在30%至60%的范围内。

[0107] 上述工艺是优选的,因为它限定了热处理的那些工艺参数,这些工艺参数被发现最适于获得羧酸组合物在纯度和机械特性方面的最好结果。其中,热处理期间的温度范围和溶解的FDCA的百分比与主要由处理溶剂组合物的组成和量决定的因素相关。方便地,基于筛选实验,可以根据上面公开的热处理温度给出适当的停留时间。

[0108] 优选的是根据本发明的工艺,其中将步骤f)中的经处理的组合物冷却到30°C至80°C的范围内(优选40°C至80°C的范围内)的温度,

[0109] 和/或

[0110] 其中步骤f)包括处理处理母液以从残余的经处理的组合物中除去至少一部分水的步骤,

[0111] 和/或

[0112] 其中步骤f)包括再循环至少一部分处理母液以提供步骤c)中的处理溶剂组合物的步骤。

[0113] 由于温度的降低减小了FDCA在处理溶剂组合物中的溶解度(可导致溶解的FDCA沉淀),可以理解步骤f)中的冷却预计会对所得产品的机械特性产生影响。相应地,打算改变羧酸组合物的机械特性的本领域技术人员应该考虑改变步骤e)中的热处理和步骤f)中的冷却之间的温度梯度。已经发现,如果步骤f)期间的温度梯度被可再现地控制并且不太陡,这可能是有益的。优选将经处理的组合物冷却到仍远高于20°C至25°C的典型室温的温度。高达600K/小时的冷却速率是非常可接受的,但是30K/小时至120K/小时的水平是优选的。虽然不希望被理论限制,但我们相信在加工温度下大量固体部分的存在降低了细粒形成或自发成核的风险,否则在这些相对高的冷却速率下可能会出现这种风险。高冷却速率是有利的,因为不会使到系统的热应力延长超过提供所需处理效果所需的时间。过度的热应力会导致不期望的反应,包括例如颜色的形成。通过蒸发至少一部分溶剂,例如通过使溶剂沸腾,有利地提供高冷却速率。

[0114] 为了增加热处理步骤的可持续性并减少根据本发明的工艺生成的废物量,优选将至少一部分处理母液循环回热处理步骤。这意指至少一部分处理母液用作纯化的羧酸组合物的热处理中的处理溶剂组合物。在这种再循环工艺中,针对已经发生的任何变化来调整溶剂组成可能是重要的。例如,如果纯化的羧酸组合物是水湿的,例如被过滤和水洗但未干燥,那么水将在热处理后被引入母液中,并且至少一部分应该在再循环前从母液中除去。以这种方式,整个热处理组合物可以保持在所需的浓度水平。

[0115] 此外,本发明涉及一种羧酸组合物,相对于该羧酸组合物的重量,该羧酸组合物包含大于按重量计98%的2,5-呋喃二甲酸,并且该羧酸组合物颗粒在0.2巴和2巴分散压力下的颗粒尺寸测量之间显示出小于35%的平均粒径减小,其中该羧酸组合物优选包含小于按重量计0.1%的具有2至6个碳原子的饱和有机酸溶剂,并且其中该羧酸组合物优选使用本发明的工艺生产。

[0116] 面对提供具有良好物理和/或机械特性并可在例如产品的储存或运输过程中有效加工的羧酸组合物的目标,我们惊奇地发现该技术问题可通过提供上述羧酸组合物来解决。相应的参数指示颗粒适合于有效处理和长时间储存,因此是有益的。

[0117] 使用本发明的工艺,特别是通过纯化的羧酸组合物的热处理步骤,可以生产本发明的羧酸组合物。相应地,使用本发明的工艺或本发明工艺的优选实施方式生产的羧酸组合物是优选的。

[0118] 优选的是根据本发明的羧酸组合物,其中羧酸组合物颗粒的体积平均中值颗粒尺寸(d_{50}) 在 $50\mu\text{m}$ 至 $300\mu\text{m}$ 的范围内,优选在 $60\mu\text{m}$ 至 $200\mu\text{m}$ 的范围内,

[0119] 和/或

[0120] 其中羧酸组合物颗粒的 d_{10} 为 $20\mu\text{m}$ 或更大,其中 d_{10} 定义为按体积计10%的颗粒具有较小直径时的直径,

[0121] 和/或

[0122] 其中羧酸组合物颗粒具有 $400\mu\text{m}$ 或更小的 d_{90} ,其中 d_{90} 定义为按体积计90%的颗粒具有更小直径时的直径,

[0123] 和/或

[0124] 其中 d_{50} 与 d_{10} 的比率在1至3的范围内,优选在1.5至2.5的范围内。

[0125] 在分析那些表现出最有益的机械特性的羧酸组合物颗粒时,发现相应的羧酸组合物颗粒趋于表现出特定的颗粒尺寸分布,这被认为至少有助于这样的事实,即根据本发明的羧酸组合物颗粒可以容易地通过管道倾倒和泵送,同时即使在长时间储存后仍保持这些性能。此外,发现这些羧酸组合物颗粒具有有利于制备具有良好的稳定性以及良好的泵送和混合特性的浆料的性质。

[0126] 优选的是根据本发明的羧酸组合物,其中相对于羧酸组合物的重量,羧酸组合物包含按重量计200ppm至5000ppm重量的范围内的量的2,5-呋喃二甲酸的单烷基酯,优选2,5-呋喃二甲酸的单甲酯,

[0127] 和/或

[0128] 其中相对于羧酸组合物,羧酸组合物包含按重量计10ppm至500ppm(优选地20ppm至200ppm)的范围内的量的2-呋喃甲酸,

[0129] 和/或

[0130] 其中相对于羧酸组合物,羧酸组合物包含按重量计1ppm至100ppm(优选地2ppm至50ppm,最优选小于30ppm)的范围内的量的5-甲酰基-2-呋喃甲酸。这种羧酸组合物是优选的,因为不仅机械参数特别有利,而且该组合物还包含已知对羧复合肥物的聚合行为具有最有害影响的那些杂质的量少。

[0131] 本发明还涉及用于生产聚亚烷基呋喃酸酯(也称为聚亚烷基-2,5-呋喃二甲酸酯)的起始材料,其包含根据本发明的羧酸组合物和亚烷基二醇(优选乙二醇)以及聚合催化剂,其中聚亚烷基呋喃酸酯优选是聚(亚乙基-2,5-呋喃二甲酸酯)。

[0132] 用于生产聚亚烷基呋喃酸酯的相应的起始材料是本发明的羧酸组合物与亚烷基二醇和本领域已知的典型聚合催化剂的混合物。相应的组合物特别适用于产生聚亚烷基呋喃酸酯的聚合反应。如上所讨论,这归因于本发明的羧酸组合物(即通过本发明的工艺获得的羧酸组合物)的有益的机械和物理特性。FDCA颗粒的形状和颗粒尺寸的特定分布趋于允许与亚烷基二醇非常有效的混合,甚至在低摩尔比下。形成鲜明对比的是,通过现有技术纯化方法获得的固体FDCA经常被发现不能以低摩尔比与乙二醇形成所需的混合物。这给聚合工艺带来了严重的问题,该聚合工艺将产生给定组成的高性能聚合物,因此不能容易地采用以简单地增加摩尔比来允许起始材料的增强混合或提供去除不需要的过量二醇所需的额外能量。因此,本发明的羧酸组合物及其在聚亚烷基呋喃酸酯的聚合中作为起始材料的用途是非常有益的,并且满足了长期以来的需求,特别是与纯化的羧酸组合物相比,纯化的羧酸组合物由于其生产历史而包含FDCA的单烷基酯。

[0133] 下文,使用实验更详细描述本发明。

[0134] 实施例A-热处理

[0135] A1-制备纯化的FDCA

[0136] 根据WO 2017/003293 A1的教导,如前所述制备包括2,5-呋喃二甲酸和5-甲酰基-2-呋喃甲酸的粗羧酸组合物(cFDCA)。根据WO2016195499和WO2016195500的教导,使该cFDCA经历通过氢化的纯化,以生产纯化的FDCA,表示为hFDCA(针对氢化的FDCA)。为了理解结果,分析hFDCA的实际组成是有利的。

[0137] 分析hFDCA,发现其含有>按重量计98%的2,5-呋喃二甲酸(FDCA),主要杂质包括以按重量计10300ppm存在的2,5-呋喃二甲酸的单甲酯(FDCA-Me),以及以按重量计1680ppm存在的2-呋喃二甲酸(FCA)。这些含量的杂质通常被认为不太适合用于聚合物生产。尤其,FDCA的单酯会在聚合物生产期间生成甲醇,这是不利的。单羧酸FCA只有一个聚合位点,且为链终止剂,限制了分子量的增长。此外,FCA也与颜色形成有关。

[0138] A2-热处理的实验装置

[0139] 热处理测试在实验室高压釜中进行。加热和冷却通过高压釜的壁进行,并使用搅拌器。

[0140] A3-比较例1和比较例2-FDCA的溶解。

[0141] 比较例1和比较例2使用在水中10wt%的hFDCA,并在热处理期间加热至160°C,以便完全溶解FDCA(需要少量的hFDCA来实现完全溶解)。这种完全溶解不符合本发明。然后将热处理组合物在给定温度下保持30分钟。在比较例1中,随后通过快速冷却将样品冷却至40°C。在比较例2中,样品首先通过减压蒸发水在15分钟内冷却到109°C,随后通过快速冷却冷却到40°C。在每种情况下,然后将样品在40°C下真空过滤,用水洗涤(与干燥固体相比,重量

比为1:1),随后干燥。

[0142] 如下表所示,该处理导致干燥FDCA的单酯含量合理降低,但是相对于初始进料,FCA含量实际上增加了(表明当在水中加工时,FDCA/FDCA-Me发生了额外的脱羧作用)。

[0143] 显微镜照片显示,热处理后获得的颗粒具有“碎玻璃”的外观,具有相当平的板,具有尖锐的边缘和显著水平的细粒。这种颗粒形状被认为是不利的。在比较例1和比较例2中获得的颗粒的示例性照片分别显示在图1和图2中。照片是使用放大20倍的Euromex iScope IS.1053-PLPOLRi显微镜获得的。

[0144] 表1-比较例1和比较例2

测试	溶剂混合物 (HAc: 水)	hFDCA (wt%)	T (°C)	溶解的 hFDCA %	FCA, 干燥 滤饼 (ppm)	FDCA-Me, 干燥滤饼 (ppm)
比较例 1	0:100	10	160	100	2300	4350
比较例 2	0:100	10	160	100	3230	4260

[0146] A4-比较例3和比较例4-温度

[0147] 比较例3和比较例4以与上述比较例1和比较例2类似的方式制备,其中工艺参数总结在下表2中。在两种情况下,加热速率为1.5K/min,以达到保持1小时的工艺温度(即低于本发明定义的温度),随后以1K/min冷却至40°C。

[0148] 为了更好地理解,还提供了在工艺温度下给定溶剂中估计的FDCA溶解度。

[0149] 如下表2所示,在较低温度下不完全溶解的热处理导致干燥FDCA的单酯和FCA含量的合理降低。然而,当将比较例4与比较例1和比较例2比较时,虽然FCA的去除效率增加,但是FDCA-Me的去除效率降低。显微镜照片显示,热处理后获得的颗粒具有锋利的边缘和板状外观。这种颗粒形状被认为是不利的。

[0150] 表2-比较例3和比较例4

测试	溶剂混合物 (HAc: 水)	hFDCA (wt%)	T (°C)	T 时的 溶解度, 溶剂中的 wt%	溶解的 hFDCA %	FCA 干燥 滤饼 (ppm)	FDCA- Me 干燥滤 饼(ppm)
比较例 3	70:30	24	125	6.1	25	820	3730
比较例 4	0:100	24	130	5.3	22	1340	5880

[0152] A5-实施例1、2和3

[0153] 实施例1、2和3以与上述比较例1和比较例2类似的方式制备,其中工艺参数总结在下表3中。在所有情况下,加热速率为1.5K/min以达到工艺温度,保持1小时,随后冷却至40°C。对于实施例1和实施例3,冷却以1K/min的速率进行。对于实施例2,通过使用减压蒸发水,样品首先在7分钟内冷却到107°C,随后以1K/min的速率冷却到40°C。

[0154] 为了更好地理解,还提供了在工艺温度下给定溶剂中估计的FDCA溶解度。

[0155] 实施例1和2不被认为是根据本发明的,并且包括仅用于比较目的。

[0156] 如实施例3的表3所示,根据本发明的热处理导致干燥的FDCA的FDCA-Me和FCA含量

显著降低,这与比较例1至4中相比更明显,表明温度以及FDCA溶解的正确程度是相关的。

[0157] 此外,显微镜照片显示,热处理后获得的颗粒具有相当光滑和圆形的形状,具有低水平的细粒。这种颗粒形状被认为是非常有利的。实施例3中获得的颗粒的示例性照片在图3中显示。照片是使用放大20倍的Euromex iScope IS.1053-PLPOLRi显微镜获得的。

[0158] 表3-实施例1、2和3

测试	溶剂 混合物 (HAc: 水)	hFDCA (wt%)	T (°C)	温度时的溶解 度, 溶 剂中的 wt%	溶解的 hFDCA%	FCA, 干燥 滤饼 (ppm)	FDCA-Me, 干燥滤饼 (ppm)
[0159] 实施例 1	70:30	30	180	14.2	47	440	1950
实施例 2	70:30	30	180	14.2	47	330	1180
实施例 3	0:100	30	180	18.4	61	500	1490

[0160] 实施例B-颗粒

[0161] B1-用于热处理的不同FDCA进料的制备

[0162] 根据W0 2017/003293 A1的教导,通过果糖在甲醇中的酸催化脱水,随后部分中和酸并回收5-甲氧基甲基糠醛和5-羟甲基糠醛,制备主要包含5-甲氧基甲基糠醛(5-HMF醚)和5-羟甲基糠醛(5-HMF)的混合呋喃类化合物。

[0163] 根据W0 2011/043660 A1的教导,在回收之后,将混合的呋喃类化合物与乙酸和包含钴、锰和离子溴源的催化剂一起进料到氧化反应器中。氧化产物主要是2,5-呋喃二甲酸和2,5-呋喃二甲酸的单甲酯,以及较少量的5-甲酰基-2-呋喃甲酸和少量的其它副产物。这对应于下文中称为cFDCA的粗羧酸组合物。注意粗cFDCA的使用允许对本发明热处理的影响进行特别好的分析,因为cFDCA具有最大量的杂质,使得观察到的效果特别明显。因此,尽管cFDCA没有经历本发明的工艺中定义的纯化步骤,但此后用cFDCA获得的结果与评估本发明的工艺的效果高度相关。

[0164] 通过各种方法进一步纯化粗羧酸组合物。

[0165] 在一种纯化工艺中,用甲醇酯化二酸,形成2,5-呋喃二甲酸的二甲酯,将其纯化,然后在碱存在下水解,再酸化,形成纯化的羧酸组合物。相应的样品被命名为eFDCA。

[0166] 在另一种纯化工艺中,根据W0 2016/195499 A1和W0 2016/195500 A1的教导,通过将粗羧酸组合物与水 and 氢气混合,加热以溶解固体,然后在流动系统中在催化剂的存在下氢化以形成纯化的羧酸组合物,来纯化粗羧酸组合物。相应的样品被命名为hFDCA。

[0167] 最后,从完全溶解并随后从水中重结晶的氢化FDCA(hFDCA)中获得另一种FDCA进料。相应的样本被命名为rFDCA。

[0168] 对这些进料进行了分析,发现它们含有下表所示的FDCA-Me和FCA水平(范围表示对同一类型样品的几次测量结果)。

[0169] 表4-粗羧酸

[0170]		FDCA-ME, ppm	FCA, ppm
	cFDCA	16000	900
	eFDCA	0	51
	hFDCA	9140-12200	790-1200
	rHDCA	910	810

[0171] B2-颗粒尺寸分析

[0172] 将通过上述各种方法制备的FDCA样品进行颗粒尺寸分析,以确定样品的颗粒尺寸分布(PSD)。颗粒尺寸分析使用Malvern Panalytical制造的Mastersizer 3000型激光衍射颗粒尺寸分析仪。该仪器用于生成颗粒尺寸的完整分布,然后与公认的d10、d50和d90参数一起记录在汇总表中,这些参数代表样品体积的10%、50%和90%的体积平均颗粒尺寸(直径)界限。此外,提供了统计数据来表示颗粒尺寸分布的宽度,报告为d50/d10的比值。该比值较大时,表明分布中有大量比中值或细粒小得多的颗粒,发现这是不利的。

[0173] B3-应力测试

[0174] 除了标准的颗粒尺寸分析,还使用多级气压对样品进行测试,以生产颗粒分散。使用0.2巴的分散压力的结果被认为是“最温和的”,而使用2巴的分散压力是更积极的分散。这可以用作在一定条件下颗粒强度和稳定性的测试,例如,这可能代表在气动输送操作期间所经历的应力。该测试在下表中定量给出,作为在2.0巴下测试时与0.2巴下测试相比d50的减少。

[0175] B4-用于热处理的实验装置

[0176] 由316L不锈钢制成的5升高压釜用于热处理和相应的结晶。该系统是额定压力,以适应所选择的温度和溶剂。该容器由316L不锈钢制成。记录温度、压力和轴速。叶轮是适用于此目的的Ekato“Viscoprop”。

[0177] B5-比较例5至比较例12-颗粒尺寸分布

[0178] 对于比较例5-12,相应材料在热处理过程中完全溶解,并且然后根据下表中的细节冷却和结晶。在每种情况下,在热处理温度下保持30分钟后,将材料冷却至40°C。比较例7使用更复杂的冷却方案,其中从180°C冷却到140°C的冷却速率为20K/小时,然后从140°C冷却到100°C的冷却速率为40K/小时,并且然后从100°C冷却到40°C的冷却速率为60K/小时。

[0179] 分析所得颗粒以确定颗粒尺寸分布。d50/d10的比值被用作分布宽度的量度,大的数值表示大部分颗粒的直径远小于中值。

[0180] 表5-比较例5至12

测试	进料	溶剂	FDCA (wt%)	T (°C)	冷却速率 (K/hr)	d10 μm	d50 μm	d50/d10
比较例 5	hFDCA	水	20	180	30	38	165	4.3
比较例 6	2%hFDCA + 8%cFDCA	水	10	160	30	53	231	3.8
比较例 7	hFDCA	水	20	180	20/40/60	51	195	3.8
比较例 8	hFDCA	水	20	180	60	69	459	6.6
比较例 9	hFDCA	HAc: 水 70:30	14	180	30	34	342	10.0
比较例 10	cFDCA	HAc: 水 95:5	9.3	180	30	81	350	4.3
比较例 11	cFDCA	HAc: 水 70:30	14	180	30	23	314	13.6
比较例 12	cFDCA	水	9.2	150	30	12	100	8.3

[0182] B6-实施例4至9-颗粒尺寸分布

[0183] 实施例4至9的热处理以与上述比较例5至12相似的方式进行,其中工艺参数总结在以下表6中。在实施例8和9中,热处理时间增加到240min。

[0184] 表6-实施例4至9

测试	进料	溶剂	Wt% FDCA	T °C 维持 时间	冷却 速率 (K/hr)	d10 μm	d50 μm	d50/d10
实施例 4	hFDCA	HAc: 水 70:30	30	180	30	70	133	1.9
实施例 5	rFDCA	HAc: 水 70:30	30	180	30	122	223	1.8
实施例 6	rFDCA	HAc: 水 70:30	30	180	60	127	257	2.0
实施例 7	cFDCA	HAc: 水 70:30	30	180	30	52	100	1.9
实施例 8	cFDCA	HAc: 水 70:30	21	160	30	56	106	1.9
实施例 9	cFDCA	HAc: 水 70:30	30	160	30	38	74	1.9

[0186] 实施例4至9在处理溶剂组合物中使用较低的水浓度,并且不符合本发明。然而,我们发现对于包含超过按重量计95%水的处理溶剂组合物也有上述趋势。因此,从获得的数据可以假设,根据本发明的热处理将导致更有利得多的颗粒尺寸分布,并且细粒显著减少,这由d50/d10比率的降低来表示。

[0187] B7-比较例13和14-颗粒强度

[0188] 根据下表中的条件,通过取出已经通过氢化纯化的FDCA样品(hFDCA),并使其完全溶解和受控结晶,比较较例13和14来进行热处理。在每种情况下,样品是水中20wt%的FDCA,加热至180°C以完全溶解hFDCA,并且随后冷却至40°C。

[0189] 测试这些样品以在0.2巴分散压力和也在2.0巴分散压力下生成颗粒尺寸分布,以便测试颗粒强度。结果如以下表7所示。

[0190] 表7-比较例13和14

[0191]	测试	进料	溶剂	FDCA (wt%)	T (°C)	冷却速率 (K/hr)	d50 μm (在 0.2 巴下)	d50 μm (在 2 巴下)	相对的减少%
	比较例 13	hFDCA	水	20	180	30	198	89.2	54.9
	比较例 14	hFDCA	水	20	180	60	254	116	54.3

[0192] B8-实施例10至12-颗粒强度:

[0193] 根据下表中的条件,通过取出已经通过氢化纯化的FDCA样品 (hFDCA) 并使其部分溶解和受控结晶,对实施例10至12进行热处理。在每种情况下,将样品在所需温度下保持特定时间,并且随后冷却至40°C。

[0194] 测试这些样品以在0.2巴分散压力和也在2.0巴分散压力下生成颗粒尺寸分布,以便测试颗粒强度。结果如以下表8所示。

[0195] 表8-实施例10至12

[0196]	测试	进料	溶剂 HAc: 水 (按重量计)	FDCA (wt%)	T (°C)	时间 (hrs)	d50 μm (在 0.2 巴下)	d50 μm (在 2 巴下)	相对的减少%
	实施例 10	hFDCA	70:30	30	180	1	157	127	19.1
	实施例 11	hFDCA	95:5	12	140	4	70.5	55.7	21.0
	实施例 12	hFDCA	95:5	12	140	4	60.6	49.4	18.5

[0197] 实施例10至12在处理溶剂组合物中使用较低的水浓度,因此不符合本发明。然而,我们发现对于包含按重量计超过95%的水的处理溶剂组合物也有上述趋势。因此,从获得的数据可以假设,对于根据本发明的热处理,热处理后获得了更稳定得多的颗粒,如当在2.0巴下与0.2巴分散压力下的测试相比时d50的减小百分比更低所指示的。

[0198] 实验C-热处理

[0199] 通过在水中氢化粗FDCA,然后结晶、冷却、过滤并且用水洗涤,制备纯化的FDCA。溶剂组合物由重量比为65:35的乙酸和水制成。对于每个实验,将30克FDCA与70克溶剂混合。将混合物在高压釜中加热至所需温度,并在搅拌下保持该温度60分钟。然后将混合物快速冷却至40°C,然后过滤。用溶剂洗涤滤饼,然后干燥并分析列出的杂质。结果如下表所示。还显示了在热处理温度下溶解的总FDCA的估计百分比。在40°C下的试验是为了比较,而不是根据本发明的。

[0200] 表9-比较例15和实施例13-15

测试	T (°C)	% FDCA 溶解	FDCA-Me			FCA		
			进料 (ppm)	滤饼 (ppm)	去除率	进料 (ppm)	滤饼 (ppm)	去除率
[0201] 比较例 15	40	2	7700	7230	6%	1330	1290	3%
实施例 13	140	25	10300	4540	56%	1680	720	57%
实施例 14	160	37	10300	3750	64%	1680	650	61%
实施例 15	180	52	7700	1930	75%	1330	410	69%

[0202] 实施例13至15在处理溶剂组合物中使用较低的水浓度,因此不符合本发明。然而,我们发现上述趋势也适用于包含超过按重量计95%的水的处理溶剂组合物。因此,从所获得的数据可以假设,对于根据本发明的热处理,温度和溶解程度与通过热处理获得的产物相关,其分别被测量为FDCA-Me和FCA的相对去除率。

[0203] 实验D-溶剂组合物

[0204] 通过在水中氢化,随后结晶、冷却、过滤并且用水洗涤,来制备FDCA。如表中所示,溶剂组合物由不同重量比的乙酸和水组成。对于每个实验,在期望的溶剂中制备包含27-30wt %的FDCA的组合物。混合物在高压釜中加热至180°C,并在搅拌下保持在该温度60分钟。然后将混合物快速冷却至40°C,然后过滤。用溶剂洗涤滤饼,然后干燥并分析报告的杂质。结果如以下表10所示。还报告了在热处理温度(180°C)下溶解的总FDCA的估算百分比。

[0205] 表10-实施例16-20

测试	溶剂, wt/wt	%溶解	FDCA-Me			FCA		
	HAc:H ₂ O		进料 (ppm)	滤饼 (ppm)	去除率	进料 (ppm)	滤饼 (ppm)	去除率
[0206] 实施例 16	95:5	34	8400	3000	64%	820	220	73%
实施例 17	80:20	36	7700	1910	75%	1330	370	72%
实施例 18	65:35	52	7700	1930	75%	1330	410	69%
实施例 19	55:45	60	7700	2180	72%	1330	440	67%
实施例 20	50:50	58	8100	1380	83%	1030	260	75%

[0207] 实施例16至20在处理溶剂组合物中使用较低的水浓度,因此不符合本发明。然而,我们发现对于包含超过按重量计95%的水的处理溶剂组合物也有上述趋势。因此,从获得的数据可以假设,对于根据本发明的热处理,对于各种各样的溶剂组合物,可以获得优异的FDCA-Me和FCA去除率。

[0208] 实验E-完全溶解后从水中结晶

[0209] 在完全溶解时进行了进一步的比较实验。提供了通过混合不同的纯化的FDCA组合物制备的FDCA混合物,以生成相对于FDCA具有不同FCA和FDCA-Me的样品。为了在140°C下提供完全溶解,在4wt %的FDCA总浓度下制备样品。在水中处理后,冷却样品以结晶FDCA,并分析滤饼的纯度。下表显示了从水中重结晶的结果。

[0210] 表11-比较例16-20

[0211]

测试	FDCA-Me			FCA		
	进料 (ppm)	滤饼 (ppm)	去除率	进料 (ppm)	滤饼 (ppm)	去除率
比较例 16	690	670	3%	10300	1880	82%
比较例 17	1380	1460	无	10300	2270	78%
比较例 18	5170	4970	4%	10400	3790	64%
比较例 19	6860	6920	无	10200	5040	51%
比较例 20	13620	13810	无	10200	7600	25%

[0212] 从数据中可以看出,当仅存在有限量的FDCA-Me时,FCA的去除率显著提高。此外,可以看出,在这种条件下,FDCA-Me没有通过从水中重结晶而被去除,基本上完全重新并入到滤饼中。比较实验20类似于实际操作中遇到的FDCA-Me的浓度,并显示出在许多情况下不足的去除率。

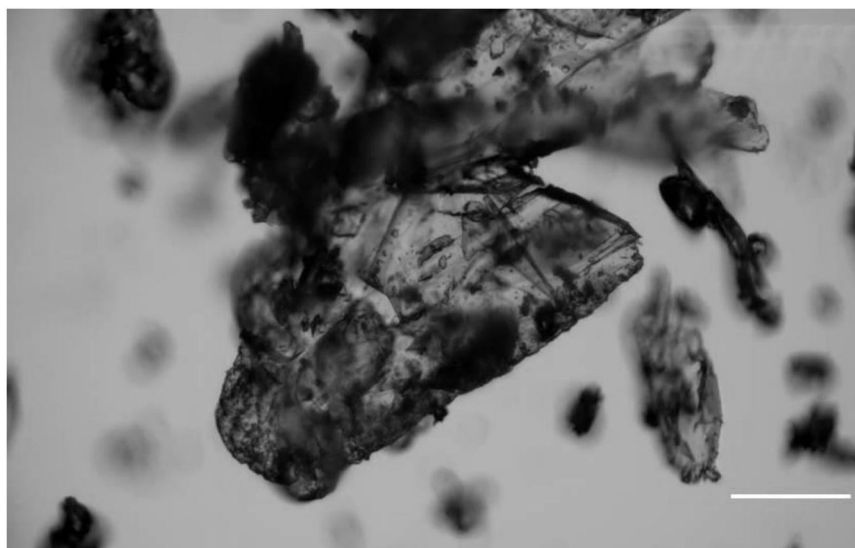


图1

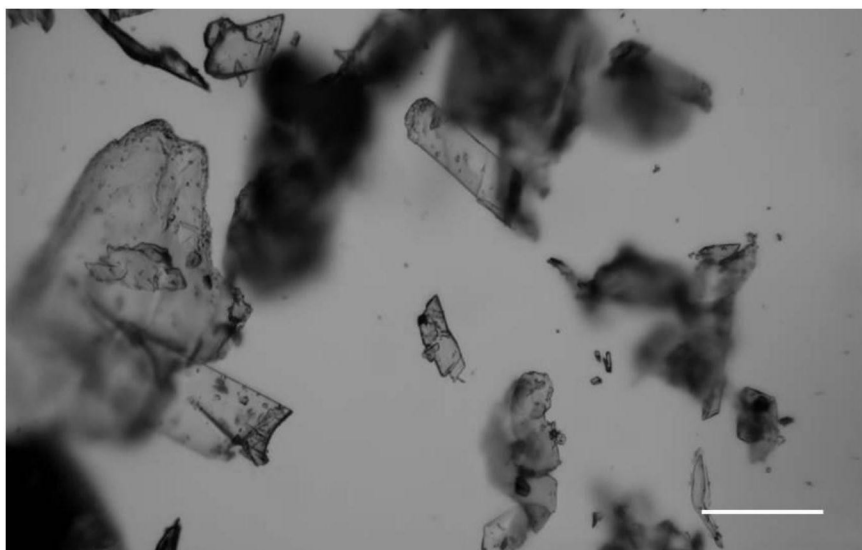


图2

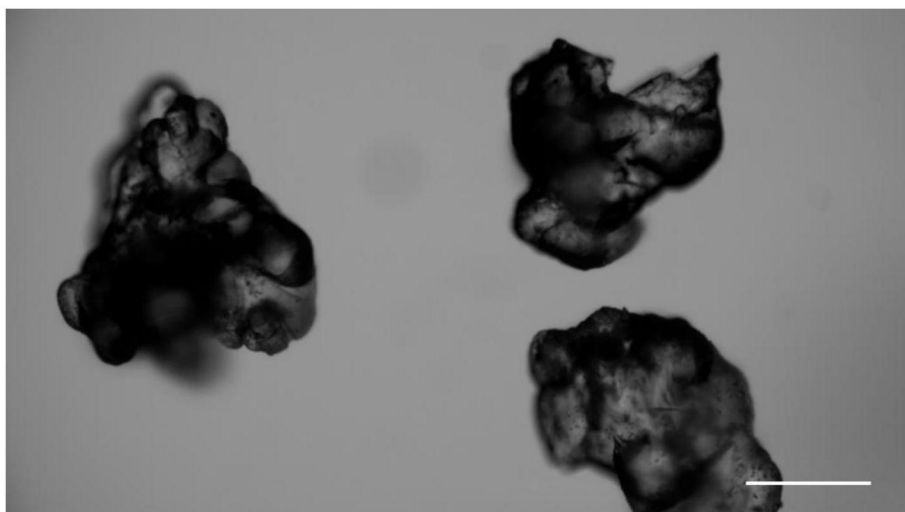


图3