



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년11월18일

(11) 등록번호 10-2046210

(24) 등록일자 2019년11월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 307/40 (2006.01) **B01J 23/75** (2006.01)
C07D 307/71 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 307/40 (2013.01)
B01J 23/75 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7027942
(22) 출원일자(국제) 2014년03월05일
심사청구일자 2019년02월28일
(85) 번역문제출일자 2015년10월07일
(65) 공개번호 10-2015-0127182
(43) 공개일자 2015년11월16일
(86) 국제출원번호 PCT/US2014/020482
(87) 국제공개번호 WO 2014/158838
국제공개일자 2014년10월02일
(30) 우선권주장
61/782,589 2013년03월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20070232815 A1*
WO2013033058 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
아처 다니엘 미드랜드 캄파니
미국 일리노이주 62526 데카투르 패리스 파크웨이
4666
(72) 발명자
산보른, 알렉산드라
미국, 일리노이 62656, 링컨, 1865 티파니 애비뉴
(74) 대리인
허용록

전체 청구항 수 : 총 4 항

심사관 : 박애영

(54) 발명의 명칭 **2,5-푸란디카르복실산의 제조 방법**

(57) 요약

HMF를 FDCA로 전환시키기 위한 방법이 기재되어 있으며, 본 방법은 물 중에 다량의 HMF를 용해시켜 HMF를 포함하는 수용액을 형성하는 단계, 균일 금속 염 촉매의 존재 하에서, 그러나 물 이외의 HMF 및 균일 금속 염 촉매를 위한 임의의 용매의 실질적인 부재 하에서, 그리고 촉매의 존재 하에서 HMF를 산화시켜 FDCA를 형성하기에 효과적인 조건 하에서, HMF를 포함하는 수용액을 산소 공급원과 배합시키는 단계; 및 이어서 FDCA 침전물을 회수하는 단계를 포함한다.

(52) CPC특허분류
C07D 307/71 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)를 포함하는 수용액을 제공하는 단계;

균일 금속 염 촉매의 존재 하에서, 그러나 물 이외의 HMF 및 균일 금속 염 촉매를 위한 임의의 용매의 부재 하에서, 그리고 80℃ 내지 180℃의 반응 온도, 2.1 MPa 내지 6.9 MPa의 반응 압력 및 1 시간 내지 10 시간의 반응 시간의 조건 하에서, HMF를 포함하는 수용액을 산소 공급원과 배합시켜 2,5-푸란디카르복실산(FDCA)을 형성하는 단계; 및

FDCA 침전물을 회수하는 단계;

를 포함하는, HMF를 FDCA로 전환시키기 위한 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 균일 금속 염 촉매는 코발트, 망간, 세륨 및 지르코늄 중 임의의 것의 아세트산염, 탄산염 및 할로젠화물 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 촉매는 브롬화코발트인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, HMF를 포함하는 수용액은,

산 촉매의 존재 하에서 하나 이상의 육탄당을 포함하는 수성 공급물을 탈수하여 HMF를 포함하는 조(crude) 탈수 생성물 혼합물을 수득하는 단계;

상기 조 탈수 생성물 혼합물을 균일 금속 염 촉매와 배합시키는 단계; 및

균일 금속 염 촉매가 있는 조 탈수 생성물 혼합물을 수용액으로서 산화 단계에 직접 공급하는 단계에 의해, 제공되고 균일 금속 염 촉매의 존재 하에서 산소 공급원과 배합되는 것을 특징으로 하는, 방법.

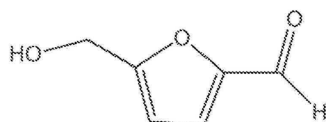
발명의 설명

기술 분야

[0001] 현재 석유 기반 또는 화석 연료 기반 출발 재료로부터 제조되고 있는 다양한 대규모 화학제품 및 연료 제품을 제조하기 위한, 또는 이들의 바이오기반 등가물 또는 유사체의 제조를 위한 출발 재료로서의 천연 생산물의 사용은 중요성이 점점 더 증가하는 분야로 되어 왔다. 예를 들어, 청정물질(cleaner)로서, 그리고 확실하게는, 화석-연료 기반 에너지 공급원의 더 지속가능한 대안물로서, 천연 생산물의 연료로의 전환에 대해 많은 연구가 수행되어 왔다

배경 기술

[0002] 농업용 원재료, 예컨대 전분, 셀룰로스, 수크로스 또는 이눌린은 헥소스, 예컨대 글루코스 및 프룩토스를 제조하기 위한 저가이며 재생가능한 출발 재료이다. 결국, 글루코스 및 기타 다른 헥소스, 특히 프룩토스는 5-하이드록시메틸푸르푸랄 또는 간단히 하이드록시메틸푸르푸랄(HMF)로도 알려진 2-하이드록시메틸-5-푸르푸랄데하이드와 같은 기타 다른 유용한 재료로 전환될 수 있는 것으로 오랫동안 인식되어 왔다.



[0003]

- [0004] 하이드록시메틸푸르푸랄
- [0005] 이용가능한 바이오매스 탄수화물의 완전한 풍부함은 HMF를 기재로 한 범용 화학제품 및 연료 제품의 개발을 위한 재생가능한 자원의 강력한 기반을 마련해준다. 예를 들어, 2008년 6월에 Gong에게 허여된 미국 특허 번호 7,385,081는, 예를 들어 연간 생산되는 바이오매스의 대략 2000 억 톤 중에서, 95%가 탄수화물의 형태였으며, 이어서 전체 탄수화물의 단지 3% 내지 4%만이 식품 및 기타 다른 목적에 사용된 것으로 평가한다.
- [0006] 이러한 사실에 비추어 볼 때, 그리고 HMF의 다양한 기능성으로 인해, 핵소스, 예컨대 프룩토스 및 글루코스로부터 이렇게 수득가능한 HMF가, 재생가능한 자원으로부터 유래된 광범위한 제품, 예컨대 중합체, 용매, 계면활성제, 의약품, 및 식물 보호제를 생산하는 데 이용될 수 있는 것으로 제안되어 왔다. 이와 관련하여, HMF는 매우 다양한 화합물, 예컨대 푸르푸릴 디알코올, 디알데하이드, 에스테르, 에테르, 할라이드 및 카르복실산의 합성에서 출발 재료 또는 중간체로서 제안되어 왔다.
- [0007] 문헌에서 논의된 다수의 생성물은 HMF의 산화로부터 유도된다. 하이드록시메틸푸란카르복실산(HMFCA), 포르밀푸란카르복실산(FFCA), 2,5-푸란디카르복실산(FDCA, 데하이드로점액산(dehydromucic acid)으로도 알려짐), 및 디포르밀푸란(DFF)이 포함된다. 이들 중에서, FDCA는, 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) 또는 폴리(부틸렌 테레프탈레이트)와 같은 멀티-메가톤(multi-megaton) 폴리에스테르 중합체의 생산에서, 바이오기반 재생가능 대체물로서 논의되어 왔다. 유도체, 예컨대 FDCA는 2,5-디하이드록시메틸푸란 및 2,5-비스(하이드록시메틸)테트라하이드로푸란으로부터 제조되고, 폴리에스테르 중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. FDCA 에스테르는 또한 최근에 PVC 용 프탈레이트 가소제의 대체품으로서 평가되어 왔으며, 예를 들어 WO 2011/023491A1 및 WO 2011/023590A1(둘 모두는 Evonik Oxeno GmbH사에 양도됨)뿐만 아니라, 문헌[R.D. Sanderson et al., Journal of Appl. Pol. Sci. 1994, vol. 53, pp. 1785-1793]도 참조한다.
- [0008] FDCA는, 예를 들어 미국 에너지청(United States Department of Energy)에 의하면 2004년 연구에서, 향후의 "그린" 화학제품 산업을 확립하기 위한 12개의 상위 화학제품들 중 하나로서 확인되어 있음과 함께, FDCA 및 이의 유도체는 최근에 상당한 상업적인 관심을 끌고 있지만, FDCA가 (테레프탈산과의 그의 구조적 유사성으로 인해) 폴리에스테르의 제조에서 사용될 수 있는 잠재성은 적어도 1946년만큼이나 일찍이 인식되어 있었으며, Drewitt 등에게 허여된 GB 621,971 "중합체의 개선(Improvements in Polymer)"을 참조한다.
- [0009] HMF 및 이의 산화 기반 유도체, 예컨대 FDCA는 이와 같이 오랫동안 다양한 응용을 위한 유망한 바이오기반 출발 재료, 중간체, 및 최종 생성물로 여겨져 왔지만, 불행하게도, 실행가능한 상업적 규모의 공정은 찾기 힘든 것으로 판명되어 있다. HMF를 제조하기 위한 것으로 산 기반 탈수 방법이 오랫동안 알려져 왔으며, 레블로스(문헌 [Dull, Chem. Ztg., 19, 216])로부터, 그리고 수크로스(문헌[Kiermayer, Chem. Ztg., 19, 1003])로부터 HMF를 제조하기 위해 적어도 1895년 시점에 사용되었다. 그러나, 이들 초기 합성은 출발 재료의 생성물로의 낮은 전환율로 인해 HMF를 생성하기 위한 실제적인 방법은 아니었다. 저가의 무기 산, 예컨대 H₂SO₄, H₃PO₄, 및 HCl이 사용되어 왔지만, 이들은 용액으로 사용되고 재순환시키기가 어렵다. 재생 및 처분 문제를 피하기 위하여, 고체 설포산 촉매가 또한 사용되어 왔다. 그러나, 고체 산 수지는 대안물로서 완전히 성공적인 것으로 입증되지 않았는데, 그 이유는 수지의 표면 상에, 불활성화시키는 후민(humin) 중합체가 형성되기 때문이다.
- [0010] 산 기반 탈수 방법에서는, HMF의 재수화(rehydration)로부터 부가적인 문제가 발생되는데, 이는 부산물, 예컨대 레불린산 및 포름산을 생성한다. 또 다른 원치 않는 부산물은 후민 중합체의 생성을 가져오는 HMF 및/또는 프룩토스의 중합을 포함하는데, 후민 중합체는 고형 폐기 생성물이며, 방금 언급된 바와 같이, 고체 산 수지 촉매가 이용되는 경우 촉매 독으로서 작용한다. 용매 선택의 결과로서 추가의 문제가 일어날 수 있다. 물은 프룩토스의 처분에 용이하고 이를 용해시키지만, 불행하게도 수성 조건 하에서, 낮은 선택성 및 중합체의 형성 및 후민 증가가 있다.
- [0011] HMF의 경제적인 상업적 생산의 실현은 또한 HMF의 상대적인 불안정성 및 분해 경향에 의해 방해되어 왔다. 고려되어 온 한 가지 접근은, 더 안정적이고 용이하게 분리되는 HMF 유도체, 예를 들어 HMF 에스테르 및 에테르 유도체를 형성하거나, 또는 이의 분해에 기여하는 경향이 있는 조건들, 예를 들어 산성 조건에 대한 노출로부터 HMF를 신속히 회수하는 것이었다.
- [0012] 전자의 접근의 일 예가, Sanborn 등에게 허여된 US 2009/0156841에서 확인될 수 있는데, 여기서는 탄수화물 공급원을 고상(solid phase) 촉매와 접촉시킴으로써 탄수화물 공급원으로부터 실질적으로 순수한 HMF 및 HMF 에스테르를 생성하는 방법이 제공되어 있으며; "실질적으로 순수한"은 HMF의 순도가 약 70% 이상, 선택적으로 약 80% 이상, 또는 약 90% 이상임을 언급하는 것으로 정의된다.

- [0013] 후자의 접근의 일 예는 Dignan 등에게 허여된 WO 2009/012445에서 확인될 수 있는데, 여기서는 무기 산 촉매 및 프록토스의 수용액을 수불혼화성 유기 용매와 혼합하거나 교반하여 수성 상 및 유기 상의 에멀전을 형성하고, 이어서 에멀전을 승압에서 유동형 반응기(flow-through reactor) 내에서 가열하며 수성 상 및 유기 상이 상 분리될 수 있게 함으로써 HMF를 제조하도록 제안되어 있다. HMF는 대략 동일한 양으로 수성 상 및 유기 상에 존재하며, 예를 들어 유기 상으로부터 진공 증발 및 진공 증류에 의해, 그리고 수성 상을 이온-교환 수지로 통과시킴으로써 이들 두 상 모두로부터 회수된다. 잔류 프록토스는 수성 상과 함께 머무른다. 높은 프록토스 수준이 초기 수성 상에 대해 지지되는데, 이는 반응되는 프록토스의 양에 대하여 비교적 더 작은 양의 용매를 사용하기 위해서이다.
- [0014] “에탄올로의 직접 발효에 적합한 미반응 당의 회수와 함께, 당으로부터 HMF 및 HMF 유도체를 제조하기 위한 방법(Process for Making HMF and HMF Derivatives From Sugars, With Recovery of Unreacted Sugars Suitable for Direct Fermentation to Ethanol)”에 대한 공동-양도된 특허 협력 조약 출원 번호 PCT/US12/66708(지금은 WO 2013106136(“WO '136”)로 공개되어 있음)에서, 본 발명자들은 헥소스 당 수용액으로부터 HMF 또는 HMF 유도체(예를 들어, 에스테르 또는 에테르 유도체)를 제조하기 위한 방법을 기재하였는데, 이 방법에서는, 특정 구현예에 따르면, 산-촉진 탈수 단계는 상온으로부터 반응 온도까지 헥소스 수용액을 급속하게 가열할 뿐만 아니라 HMF 및/또는 HMF 유도체 미전환 당 혼합물을 급속하게 냉각시킴에 의해 수행되며, 이때 냉각 후에, 즉시 발효가능한(fermentation-ready) 잔류 당 생성물의 HMF 및/또는 HMF 유도체 생성물로부터의 분리가 행해지게 된다. 게다가, 헥소스 수용액이 반응기 내로 도입되었을 때와 HMF 및/또는 HMF 에테르 생성물이 냉각되기 시작할 때 사이의 시간이 바람직하게는 제한된다.
- [0015] 1 회 통과당 HMF로의 제한된 전환율을 받아들임으로써, 임의의 제공되는 헥소스 수용액로부터 형성되는 HMF의 산성 고온 조건에 대한 전체 노출이 제한되며, 바람직하게는 폐기물 처리를 필요로 하는 원치 않거나 또는 사용 불가능한 부산물, 예컨대 후민이 거의 내지 전혀 생성되지 않는다. 생성물들의 분리 및 회수는 간소화되고, 발효에 의한 에탄올 생성을 억제하는 것으로 알려진 HMF 및 기타 다른 헥소스 탈수 생성물들의 수준은 잔류 당 생성물에서, 잔류 당 생성물이 필요하다면 에탄올 발효에 직접 사용될 수 있는 정도까지 감소된다. 기재된 바와 같이 수행되는 방법들은 매우 높은 당 점유율(sugar accountability) 및 높은 전환 효율과 함께, 매우 낮은 당 손실이 명백함을 특징으로 하였다.
- [0016] 훨씬 더 최근에는, “부산물 형성을 감소시키면서 당으로부터 HMF를 제조하기 위한 방법, 및 안정성이 개선된 HMF 조성물(Process For Making HMF From Sugars With Reduced Byproduct Formation, And Improved Stability HMF Compositions)”(“WO '186 출원”)에 대한 공동-양도된 특허 협력 조약 출원 일련 번호 PCT/US2014/18186에서, 예를 들어 특허 옥수수의 습식 또는 건식 밀링(milling)으로부터 유래된 일반적인 헥소스 당으로부터, 또는 리그노셀룰로스성 바이오매스의 셀룰로스성 분획으로부터 상업적 규모로 HMF를 제조하고자 시도함에 있어서 접했던 난제들 중 일부를 해결하기 위한 추가의 개선이 제공되어 있다. 특히, WO '136은 HMF의 산성 고온 조건에 대한 노출을 제한하는 것에 관한 것이지만, 본 발명자들은 WO '186 출원에서, 특히 자동산화(auto-oxidation)를 포함한 HMF의 산화가 또한 지금까지 이의 분해에서 인식되지 않은 역할을 한다는 것을 알아내었다. 결과적으로, WO '186 출원에서는, 다양한 방법이 고려되어 있는데, 여기서는 HMF로부터 FDCA 또는 기타 다른 산화 생성물을 제조하기 위해 원하는 HMF 생성물/공급원료의 분해를 감소시키면서, 하나 이상의 헥소스 당이 감소된 산소 환경 내에서 탈수된다. 일 예로서, 일 구현예에서, HMF(또는 HMF 유도체)가 FDCA를 제조하기 위한 산화 공정에 대한 공급원료로서 사용되기 전에, WO '136에 따른 HMF 생성 방법이 감소된 산소 환경 내에서 수행될 수 있다.
- [0017] 이에 관하여, HMF를 제조하기 위한 상업적으로 실행가능한 방법을 모색하는 데 있어서 다수의 어려운 점에 직면해 있지만(따라서, 적합한 HMF 공급원료의 대규모 생산이 지금까지 실현되지 않았음), 그럼에도 불구하고, FDCA에 대한 상업적인 관심을 인식하여, HMF로부터 FDCA를 제조하기 위한 다수의 방법이 기술 문헌 및 특허 문헌에 기재되어 왔다.
- [0018] 여러 참고문헌은, 미드-센츄리(Mid-Century) 유형 공정 또는 다소 변형된 미드-센츄리 유형 공정에서 HMF 또는 HMF 유도체를 산화시키기 위한 방법을 기재하며, 예를 들어 Sanborn에게 허여된 미국 특허 출원 공개 번호 2012/0059178 A1 및 Munoz de Diego 등에게 허여된 미국 특허 출원 공개 번호 2012/0271060을 (이들 공보 각각에 기재되어 있는 다수의 유사한 초기 참고문헌과 함께) 참조한다.
- [0019] “하이드록시메틸푸르푸랄로부터 2,5-푸란디카르복실산을 생성하기 위한 분무 산화 공정(Spray Oxidation Process for Producing 2,5-Furandicarboxylic Acid from Hydroxymethylfurfural)”에 대한 특허 협력 조약 출

원 번호 PCT/US2012/052600(지금은 WO 2013033058(“WO '058”)로 공개됨)이, 분무 산화 공정에서의 HMF를 FDCA로 산화시키기 위한 미드-센츄리, 균일 Co/Mn/Br 촉매의 용도를 기재할 때 마찬가지로 예시되어 있지만, 이러한 분무 산화 공정과 관련하여, 통상적인 산 탈수로부터의 조(crude) 탈수 생성물 혼합물이 촉매를 위한 용매(아세트산이 바람직함) 중에 직접 가용화되고, 반응기 내로 분무되며, 산화되고, 이어서 FDCA 생성물이 예기치 않게 높은 수율로 회수될 수 있었다는 발견이 또한 주목할 만하다. 결과적으로, 산화에 의해 HMF를 FDCA로 전환시키기 전에 HMF의 분해를 방지하기 위하여 HMF가 단리되거나 정제되거나 유도체화될 필요가 없는 일체형 무중단 방법(integrated, seamless process)이 고려되기는 하지만, Sanborn 등에 의해 US 2009/0156841에서 상기에 기재된 바와 같이, (아세트산 용매와의 배합으로부터 동일계내에서(in situ) 형성되는) HMF의 아세테이트 에스테르 유도체는 CoMnBr 촉매의 존재 하에서 용이하게 산화되어 FDCA를 생성한다.

[0020] 이와 같이 WO '136, WO '186 및 WO '058의 발견이 개별적으로 그리고/또는 조합하여, HMF를 제조하기 위한 그리고 HMF 산화 생성물 FDCA를 제조하기 위한 방법의 상업적인 실현에 대한 오래 지속된 한 가지 문제(즉, HMF의 불안정성 및 이의 분해 경향)를 처리하는 데 상당한 개선을 제공하는 것을 알 수 있지만, 그러나 그럼에도 불구하고 모든 미드-센츄리 유형 공정은 일부 종류의 유기 용매를 사용하는데, 이는 (사용되는 양을 고려하여) 회수되고 재순환되어야 하며; 아세트산과 같은 유기 용매의 사용, 회수 및 재순환은 전체 공정에 상당한 비용을 추가시킨다.

[0021] HMF의 FDCA로의 산화를 위해 상이한 불균일 촉매를 사용하는 방법들을 포함하여, HMF를 FDCA로 전환시키기 위한 기타 다른 방법들이 제안되어 있지만, 이들 다양한 불균일하게 촉진되는 방법은 또한 이들의 결점(예를 들어, 합리적인 전환율 및 수율을 위한 오랜 반응 시간, 매우 높은 기체(substrate) 농도, 높은 촉매-대-기체 비, 고함량의 고가 금속, 예컨대 금 및 백금, 재사용을 위해 고가의 금속을 회수하는 데 있어서의 어려움, 촉매를 후처리(work up)하는 데 있어서의 상당한 폐기물의 생성, 불균일 촉매로부터 FDCA의 분리에 있어서의 어려움 등)을 갖는다.

[0022] 결과적으로, 단독으로의 물 중에서 HMF의 FDCA로의 산화를 균일하게 촉진시키는 데 훨씬 덜 고가인 금속 촉매가 사용될 수 있는 방법이 이용가능하다면 매우 바람직할 것이며, 이로써, 불균일하게 촉진되는 방법에 관하여 상기에 언급된 결점과 함께, 이전에 알려진 균일하게 촉진되는 미드-센츄리 유형 공정에서의 유기 용매의 사용, 회수 및 재순환과 연관된 비용을 피할 수 있을 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0023] 이하의 설명에 기재된 바와 같은 기술을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0024] 따라서, 일 양태에서 본 발명은 HMF를 FDCA로 전환시키기 위한 방법에 관한 것으로, 본 방법에서는 다량의 HMF를 물 중에 용해시키고; 균일 수용성 금속 염 촉매의 존재 하에서 그리고 이러한 촉매의 존재 하에서 HMF를 산화시켜 FDCA를 형성하기에 효과적인 조건 하에서, 그러나 물 이외의 임의의 용매의 실질적인 부재 하에서, HMF를 함유하는 수용액을 산소 공급원과 배합시키며; FDCA 생성물을 침전시키고 회수한다.

[0025] 또 다른 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 육탄당을 함유하는 수성 공급물을 FDCA로 전환시키기 위한 방법에 관한 것으로, 본 방법에서는 산 촉매의 존재 하에서 수성 공급물을, HMF를 포함하는 조 탈수 생성물 혼합물로 탈수시키고; 이어서 균일 수용성 금속 염 촉매의 존재 하에서 그리고 이러한 촉매의 존재 하에서 HMF를 산화시켜 FDCA를 형성하기에 효과적인 조건 하에서, 그러나 물 이외의 임의의 용매의 실질적인 부재 하에서, 조 탈수 생성물 혼합물을 산소 공급원과 배합시키며; 이렇게 형성된 FDCA 생성물을 침전시키고 회수한다. 특정 구현예에서, 균일 금속 염 촉매는 브롬화코발트 촉매이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 어느 양태이든 이에 따른 본 발명의 바람직한 방법은 물 중에 가용화되는 균일 금속 염 촉매의 존재 하에 물 중에서 HMF를 산화시키는 단계, 이어서 침전시킨 후 여과함으로써 촉매로부터 수난용성(poorly water-soluble) FDCA 생성물을 분리하는 단계를 포함한다.

[0027] 일반적으로, HMF와 금속 염 촉매는, 제한 없이 임의의 특정 순서로 물 중에서 배합될 수 있다. 따라서 예를 들

어, 촉매는 HMF의 수용액에 첨가될 수 있다. 이는 제2 양태에 따른 일체형 방법에서 배합을 이루는 가장 편리한 수단일 것인데, 여기서는 선행하는 산-축진 탈수 단계가, 하나 이상의 육탄당을 함유하는 수성 공급물을 HMF를 포함하는 조 탈수 생성물 혼합물로 전환시키기 위해 이용된다. 선행하는 산-축진 탈수 단계는 상기에서 참고되고 전술된 방법들 중 임의의 것에 의해, 또는 이러한 변환을 수행하기 위한 임의의 다른 알려진 방법에 의해 수행될 수 있지만, 후속 산화 단계에 의해 HMF를 FDCA로 전환시키기 전에 HMF의 분해에 기여할 수 있는 (산성 조건, 특히 고온에서의 산성 조건뿐만 아니라, (WO '186에 나타난 바와 같이) 후속 산화 단계 전의 산소를 포함한) 조건에 대해 조 탈수 생성물 혼합물 중의 HMF의 노출을 감소시키면서 조 탈수 생성물 혼합물을 생성하기 위해서, 바람직한 방법은 고체 산 촉매를 이용하고/이용하거나 본 발명자들의 WO '136 또는 WO '186 출원의 교시내용을 사용하여 수행될 것이다.

[0028] 예를 들어, HMF가 미리 별도로 생성되었고/생성되었거나, 산-축진 탈수 단계 후에 중간 HMF 정제 또는 단리 단계가 일체형 방법에서 사용되는 다른 구현예에서, HMF 및 금속 염 촉매는 동시에 물 중에 가용화될 수 있으며; 이러한 구현예는 상기에 관련되어 있는 대강의 공정 단계와 일치하는 것으로 이해될 것이다. 또 다른 구현예에서, HMF는, 금속 염 촉매가 이미 가용화되어 있는 물에 첨가된다.

[0029] 산소 공급원은 FDCA를 포함한 HMF의 산화 생성물을 형성하도록 HMF를 산화시키기 위한 산소를 제공할 임의의 재료일 수 있으며, 예를 들어 공기, 산소-농축 공기 또는 산소이다. 산소 공급원은 HMF 및 금속 염 촉매를 함유하는 수용액 내로 버블링될 수 있거나, 또는 하기 실시예에 나타난 바와 같이, 가압 가스로서 수용액이 담긴 반응기에 첨가될 수 있다.

[0030] 수용액 중 HMF의 농도는, 불균일하게 축진된 공정의 실시에서와 같이, 수용액 중에서 낮은 FDCA 농도를 유지하고, FDCA 생성물이 침전됨으로써 불균일 촉매로부터의 분리를 복잡하게 하는 것을 방지하도록 제한될 필요가 없다. 마찬가지로, FDCA의 더 용이하게 가용성인 카르복실레이트 염을 형성하기 위하여 이러한 더 높은 HMF 공급물 농도가 사용되기 위하여 어떠한 염기도 필요하지 않은데, 그 이유는 본 발명의 방법은 수용액 중에 여전히 남아 있는 금속 염 촉매로부터 FDCA 생성물을 분리하기 위하여 궁극적으로 원하는 FDCA 생성물의 수반용성 성질을 이용하기 때문이다.

[0031] 다양한 금속 염 촉매가 사용될 수 있으며, 예를 들어 코발트, 망간, 세륨 및 지르코늄의 수용성 염, 특히 이들 금속의 아세트산염, 탄산염 및 할로겐화물(특히, 브롬화물) 염이다. 바람직한 촉매는 브롬화코발트이다. 브롬화코발트 촉매는 상기에 요약된 여러 참고문헌들의 불균일 백금, 금 및 루테튬 촉매보다 상당히 덜 고가이며, 균일 촉매로서, 반응물질(reactant)이 더 용이하게 이용가능하고, 이는 HMF 반응물질의 허용되는 전환율을 달성하기에 합리적인 반응 시간 및 적어도 원하는 FDCA 생성물의 특성의 허용되는 수율을 가지면서 훨씬 감소된 촉매-대-기재 비가 사용될 수 있게 한다.

[0032] 통상적으로, 반응 온도는 80℃ 내지 180℃일 것이며, 반응기를 2.1 MPa, 게이지(300 psig) 내지 6.9 MPa, 게이지(1000 psig)로 가압하기 위해 산소를 사용하거나, 반응에 대한 등가의 산소 공급을 제공하기 위하여 산소-농축 공기 또는 공기의 상응하는 압력을 사용한다. (HMF 기재에 대한) 0.1 몰% 내지 1.0 몰%의 브롬화코발트 함량에서, FDCA의 적어도 30%의 수율을 제공하기 위해 약 1 시간 내지 10 시간 정도의 반응 시간이 예측될 수 있다. 바람직하게는, 최적으로, FDCA의 적어도 35%의 수율이 실현될 것이며, 더 바람직하게는 적어도 40%가 실현될 것이다. 우수 내지 탁월한 촉매 수명과 함께, HMF의 정량적 내지 거의 정량적인 전환율이 예측된다.

[0033] 본 발명은 하기의 비제한적인 실시예에 의해 추가로 예시된다:

[0034] 실시예 1

[0035] 증류된 HMF(5 g, 92% 순도)를 100 mL MC 시리즈, 스테인리스 강 교반식 반응기 용기(Pressure Products Industries사, 미국 펜실베이니아주 워민스터 소재) 내로 도입하였으며, 브롬화코발트(II) 탈수화물(28.8 mg) 및 물(50 g)을 첨가하였다. 반응기에 2.1 MPa(300 psi)까지 산소를 장입하고, 50 분 후에 4.6 MPa(650 psi)까지 증가시켰다. 온도를 상온으로부터 100℃의 반응 온도까지 증가시켰으며, 100℃에서 0.5 시간 후에, 반응 온도를 100℃로부터 115℃까지 증가시켰다. 온도를 추가 1.5 시간 동안 약 115℃ 내지 117℃ 및 4.2 MPa(600 psi)의 산소 압력에서 유지하였으며, 이 시간에서 반응 혼합물이 냉각되게 하였으며, 15 시간 동안 상온에서 산소 분위기 하에서 반응물을 유지하였다. 샘플들을 정기적으로 취출하였으며, 이때 고형물은 진공 여과에 의해 분리시켰다(잔류시켰다). HMF의 전환율은 가스 크로마토그래피/질량 분석, 고성능 액체 크로마토그래피 및/또는 1H 핵자기 공명에 의해 확인되었다. 침전된 고형물은 GC/FID에 의해 본질적으로 순수한 FDCA로서 확인되었다.