

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202492170 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.11.15

(51) Int. Cl. C07D 307/68 (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2023.02.20

(54) СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

(31) 10 2022 201 794.3

(32) 2022.02.21

(33) DE

(86) PCT/EP2023/054244

(87) WO 2023/156668 2023.08.24

(71) Заявитель:
ЗЮДЦУКЕР АГ (DE)

(72) Изобретатель:

Кунц Себастьян, Крёнер Кристине,

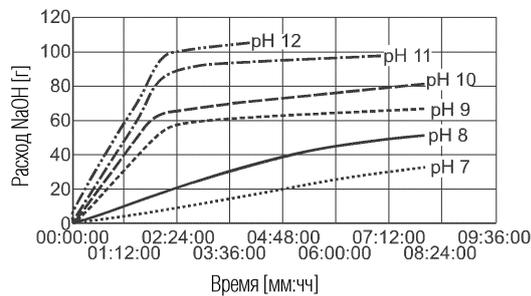
Вайнманн Марко, Хаджи Бегли

Алиреза (DE)

(74) Представитель:

Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способам получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) из гидроксиметилфурфурола (HMF) путем 2-ступенчатого окисления HMF и способам получения сложных полиэфиров, полиамидов или полиуретанов из полученного FDCA.



A1

202492170

202492170

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-581786EA/025

СПОСОБ ОКИСЛЕНИЯ ГИДРОКСИМЕТИЛФУРФУРОЛА

Настоящее изобретение относится к способам получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) из гидроксиметилфурфурола (HMF) путем 2-ступенчатого окисления HMF и способам получения сложных полиэфиров, полиамидов или полиуретанов из полученной FDCA.

5-гидроксиметилфурфурол (HMF) представляет собой многофункциональную молекулу с 5-кольцевой ароматической системой, альдегидной и спиртовой группами. Многочисленные функциональные возможности делают молекулу универсальным химическим веществом-платформером, которое может служить основой для широкого спектра других соединений. Соединения, которые могут быть получены на основе HMF, включают химические вещества, которые сегодня уже производятся в промышленных масштабах нефтехимическим способом, например капролактам или адипиновую кислоту, а также соединения с большим потенциалом применения, для которых до сих пор не существует технического производственного процесса с достаточной эффективностью, такого как для 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA). FDCA может служить мономером для производства полиэтиленфураноата (PEF), который конкурирует с полиэтилентерефталатом (PET) как устойчивая сырьевая база с благоприятными технологическими свойствами, такими как улучшенный газобарьерный эффект. Другими примерами применения пластмасс, в которых FDCA может быть использован в качестве субстрата терефталевой кислоты, являются полибутилентерефталат (PBT) или полибутиленадипаттерефталат (PBAT). В принципе, FDCA можно использовать во всех применениях полимеров, где в качестве мономера используются двухосновные кислоты.

При формальном окислении альдегидной и спиртовой функциональной группы 2,5-гидроксиметилфурфурола (HMF) (CAS № 67-47-0) в водном растворе получают промежуточные продукты HFCA (гидроксиметил-2-фуранкарбоновая кислота) (CAS № 6388-41-6) и FFCA (5-формил-2-фуранкарбоновая кислота) (CAS № 13529-17-4) с образованием 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) (CAS № 3238-40-2).

На современном уровне техники известны как гомогенные, так и гетерогенные процессы каталитического окисления для получения FDCA из HMF. Известны также способы окисления HMF до FDCA с помощью катализаторов из благородных металлов в одностадийном процессе при основных значениях pH. Учитывая, что для полного окисления второй альдегидной группы 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоты (FFCA), промежуточного продукта окисления HMF до FDCA, требуются высокие значения pH, неблагоприятно, что HMF чувствителен к высоким значениям pH из-за своей реакционной способности. Соответственно, в процессах предшествующего уровня техники часто устанавливаются значения pH, которые представляют собой компромисс между максимально возможной конверсией в FDCA и нестабильностью pH HMF, которой необходимо избежать, но, следовательно, не являются оптимальными для выполнения

обоих требований. Кроме того, обычные методы окисления HMF до FDCA обычно требуют длительного времени реакции, что экономически невыгодно. Эти процессы обычно осуществляются в одну стадию, т.е. регулировка и поддержание желаемых значений pH, необходимых для превращения HMF при подаче кислорода, осуществляется таким образом, что FDCA образуется за одну стадию процесса без какого-либо конкретного изменения установленных параметров процесса, в частности, значения pH.

В документе US 2012/0271060 раскрыт одностадийный процесс получения FDCA из HMF, при котором окисление HMF происходит при температуре более 140 °C. Такой процесс не является ни экономичным, ни щадящим из-за применяемых температур. В документе EP 2 601 182 A1 раскрыт одностадийный процесс получения FDCA из HMF, в котором используются слабые щелочи.

В основе настоящего изобретения лежит техническая задача преодоления недостатков предшествующего уровня техники и, соответственно, обеспечения, в частности, способов, позволяющих экономично окислять HMF до FDCA, в частности, с коротким временем реакции, повышенным выходом FDCA и/или лучшим углеродным балансом.

Настоящее изобретение предусматривает, в частности, способ получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) из гидроксиметилфурфуrolа (HMF), в частности, 2-ступенчатое окисление HMF, включающее следующие стадии:

а) предоставление водного раствора, содержащего HMF со значением pH в диапазоне от 7,0 до 10,0, по меньшей мере одну щелочь и по меньшей мере один катализатор из благородных металлов,

б) реакцию водного раствора, содержащего HMF, в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородного металла, предоставленного согласно стадии способа а), в окислительных условиях и при поддержании постоянного значения pH, находящегося в диапазоне от 7,0 до 10,0, путем добавления от 0,7 до 1,3 эквивалентов вещества (экв.) (на основе количества вещества HMF в используемом водном растворе) по меньшей мере одной щелочи для получения раствора промежуточного продукта, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA) и

с) реакция промежуточного раствора в диапазоне pH от 10,5 до 14,0 в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородных металлов, предоставленного в соответствии со стадией а) способа, в окислительных условиях для получения раствора, содержащего 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA).

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу, описанному выше, где стадию с) способа осуществляют путем добавления по меньшей мере одной щелочи при регулировании и поддержании постоянного значения pH, в частности, одного постоянного значения pH, которое находится в диапазоне от 10,5 до 14,0.

Настоящее изобретение предусматривает, в частности, способ получения 2,5-

фурандикарбоновой кислоты (FDCA) из гидроксиметилфурфуrolа (HMF), в частности, 2-ступенчатое окисление HMF, включающее следующие стадии:

а) предоставление водного раствора, содержащего HMF со значением pH в диапазоне от 7,0 до 10,0, по меньшей мере одну щелочь и по меньшей мере один катализатор из благородных металлов,

б) реакция водного раствора, содержащего HMF, в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородного металла, предоставленного согласно стадии способа а), в окислительных условиях и при поддержании постоянного значения pH, находящегося в диапазоне от 7,0 до 10,0, путем добавления от 0,7 до 1,3 эквивалентов вещества (экв.) (на основе количества вещества HMF в используемом водном растворе) по меньшей мере одной щелочи для получения раствора промежуточного продукта, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA) и

с) реакция раствора промежуточного продукта в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородных металлов, предоставленного в соответствии со стадией а), в окислительных условиях и при регулировке и поддержании постоянного значения pH, которое находится в диапазоне от 10,5 до 14,0, путем добавления по меньшей мере одной щелочи для получения раствора, содержащего 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA).

В предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу, описанному выше, где стадия с) способа осуществляется путем добавления по меньшей мере одной щелочи при регулировании и поддержании постоянного значения pH, в частности, одного постоянного значения pH, которое находится в диапазоне от 10,5 до 14,0.

Настоящее изобретение, в частности, предусматривает способ получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) из гидроксиметилфурфуrolа (HMF) путем, в частности, 2-ступенчатого, окисления HMF, включающий следующие стадии:

Предоставление водного раствора, содержащего HMF со значением pH в диапазоне от 7,0 до 10,0, по меньшей мере одну щелочь и по меньшей мере один катализатор из благородных металлов,

Реакция водного раствора, содержащего HMF, в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородного металла, предоставленного согласно стадии способа а), в окислительных условиях и при поддержании постоянного значения pH, находящегося в диапазоне от 7,0 до 10,0, путем добавления от 0,7 до 1,3 эквивалентов вещества (экв.) (на основе количества вещества HMF в используемом водном растворе) по меньшей мере одной щелочи для получения раствора промежуточного продукта, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA) и

Реакция с промежуточным раствором в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородных металлов, предоставленного в соответствии со стадией а)

способа, в окислительных условиях и при регулировке и поддержании постоянного значения рН, которое находится в диапазоне от 10,5 до 14,0, путем добавления по меньшей мере одной щелочи для получения раствора, содержащего 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA).

Соответственно, предусмотрен способ, в котором FDCA получают из HMF с помощью предпочтительно двухстадийного способа, включающего стадии (далее для краткости также называемые «стадиями») а), b) и с). Для этого на стадии а) способа в водном растворе с рН в диапазоне от 7,0 до 10,0 получают исходный продукт HMF, по меньшей мере одну щелочь и по меньшей мере один катализатор из благородных металлов.

На стадии b), т.е. на первой стадии, в присутствии катализатора из благородного металла HMF, содержащегося в водном растворе, в окислительных условиях при поддержании значения рН, установленного на стадии а), т.е. при постоянном значении рН в диапазоне от 7,0 до 10,0, путем добавления от 0,7 до 1,3 эквивалентов вещества (экв.) по меньшей мере одной щелочи, в частности окисленной, к гидроксиметил-2-фуранкарбоновой кислоте (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоте (FFCA), причем эквиваленты вещества основаны на количестве вещества HMF в водном растворе. Получают промежуточный раствор, содержащий гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA) с рН в диапазоне от 7,0 до 10,0.

Предпочтительно, в течение всего времени стадии b) в водный раствор непрерывно добавляют соответствующее изобретению количество количественных эквивалентов по меньшей мере одной щелочи, необходимое для поддержания постоянного значения рН.

Затем, т.е. после получения раствора промежуточного продукта, содержащего HFCA и/или FFCA, предпочтительно весь HMF был преобразован, на стадии с), т.е. на второй стадии, раствор промежуточного продукта подвергают дальнейшей реакции в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородных металлов в окислительных условиях и при регулировании и поддержании значения рН, которое, согласно изобретению, выше значения рН, используемого на предыдущей стадии b), в диапазоне от 10,5 до 14,0, путем добавления дополнительного количества по меньшей мере одной щелочи. На этой стадии с) способа значение рН раствора промежуточного продукта, полученного на стадии b) способа, повышается до значения рН в диапазоне от 10,5 до 14,0 и затем поддерживается постоянным при добавлении по меньшей мере одной щелочи, в результате чего HFCA и/или FFCA, в частности оба, преобразуются, в частности окисляются, в FDCA. На стадии с) HFCA и/или FFCA превращаются в FDCA, и таким образом на этой стадии получают раствор, содержащий FDCA.

На стадии с) по меньшей мере одна щелочь предпочтительно добавляется частями, т.е. часть по меньшей мере одной щелочи сначала добавляется к водному раствору промежуточного продукта в начале стадии с) для повышения значения рН, а затем другая часть добавляется непрерывно для поддержания постоянного значения рН в течение всего

времени стадии с).

В предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению имеет дополнительную стадию d) после стадии с), на которой по меньшей мере один катализатор из благородных металлов отделяется от раствора, содержащего FDCA, в частности, с помощью фильтрования.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящее изобретение относится к способу согласно изобретению, где на стадии a0) перед стадией a) pH водного раствора, содержащего HMF с pH от 3,0 до 6,0, повышают до pH в диапазоне от 7,0 до 10,0, в частности, в неокислительных условиях, в частности, без добавления воздуха или кислорода.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения pH может быть увеличен на стадии a0) путем добавления по меньшей мере одной щелочи.

В предпочтительном варианте щелочь предоставляют на стадии a) и используют на обеих стадиях b) и c), в частности, в предпочтительном варианте также на стадии a0).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения сильную щелочь предоставляют на стадии a) и используют ее на обеих стадиях b) и c), в частности, в предпочтительном варианте также на стадии a0).

В особенно предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере одна щелочь представляет собой NaOH или KOH.

В предпочтительном варианте осуществления на стадии a) способа предоставляют по меньшей мере две различные щелочи, причем предпочтительными для каждой из этих щелочей являются сильные щелочи.

В предпочтительном варианте осуществления на стадии a) способа предоставляют по меньшей мере две различные щелочи, причем предпочтительно, чтобы эти щелочи были сильной и слабой щелочью соответственно.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения на стадии a) предоставляют по меньшей мере две различные щелочи, причем первую щелочь используют на стадии b), а вторую щелочь используют на стадии c).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения на стадии a) предоставляют по меньшей мере две различных щелочи, причем первую слабую щелочь используют на стадии b), а вторую сильную щелочь используют на стадии c).

В особенно предпочтительном варианте первая слабая щелочь, в частности, используемая на стадии b), выбирается из группы, состоящей из аммиака, карбонатов, гидрокарбонатов, формиатов и ацетатов.

В особенно предпочтительном варианте осуществления вторая сильная щелочь, в частности, используемая на стадии c), представляет собой NaOH или KOH.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один катализатор из драгоценных металлов, предоставленный на стадии a) способа, содержит по меньшей мере один драгоценный металл, в частности, выбранный из группы, состоящей из меди, рутения, кобальта, иридия, родия, платины, палладия, золота и серебра.

В предпочтительном варианте осуществления по меньшей мере один катализатор из драгоценных металлов, предоставленный на стадии а) способа, содержит по меньшей мере один драгоценный металл, в частности, выбранный из группы, состоящей из рутения, кобальта, иридия, родия, платины, палладия, золота и серебра.

В особо предпочтительном варианте осуществления катализатор из драгоценных металлов содержит по меньшей мере один драгоценный металл, в частности, выбранный из группы, состоящей из меди, рутения, кобальта, иридия, родия, платины, палладия, золота и серебра, и по меньшей мере одну легирующую добавку, в частности свинец, олово, таллий, теллур, кобальт или висмут, в частности висмут.

В особо предпочтительном варианте осуществления катализатор из драгоценных металлов содержит по меньшей мере один драгоценный металл, в частности, выбранный из группы, состоящей из рутения, кобальта, иридия, родия, платины, палладия, золота и серебра, и по меньшей мере одну легирующую добавку, в частности свинец, олово, таллий, теллур, кобальт или висмут, в частности висмут.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения катализатор из благородного металла представляет собой катализатор из благородного металла Pt-Vi.

В особенно предпочтительном варианте осуществления катализатор из драгоценных металлов, используемый на стадии b) способа, представляет собой катализатор из золота, а катализатор из драгоценных металлов, используемый на стадии c) способа, представляет собой катализатор из Pt-Vi-драгоценных металлов, оба катализатора предпочтительно являются носителями.

В особенно предпочтительном варианте осуществления катализатор из благородных металлов не содержит меди.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения катализатор из благородного металла, предоставленный на стадии а), имеет по меньшей мере один носитель, в частности, выбранный из группы, состоящей из оксидов металлов, в частности оксида магния, оксида церия, оксида циркония, гидроксиапатита, диоксида титана, гидротальцита (НАТ), Al_2O_3 и углерода (С).

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения количество используемого катализатора из благородных металлов, предоставленного на стадии а), составляет от 0,1 до 25, в частности от 1 до 25, в частности от 2 до 20, в частности от 5 до 15, в частности от 7 до 14, в частности 5 г/л (из расчета на объем водного раствора, содержащего НМФ).

В особенно предпочтительном варианте осуществления используемое количество НМФ, предоставленного на стадии а), составляет 0,1-2,5, в частности 0,2-2,0, в частности 0,3-1,5, в частности 0,4-0,8, в частности 0,4 моль/л (из расчета на объем водного раствора, содержащего НМФ).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения на стадии b) к по меньшей мере одной щелочи добавляют от 0,8 до 1,2, в частности от 0,9 до 1,1 эквивалента вещества (экв.) (на основе количества вещества НМФ в используемом водном

растворе).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения к по меньшей мере одной щелочи на стадии с) добавляют от 0,7 до 1,3, в частности от 0,8 до 1,2, в частности от 0,9 до 1,1 эквивалента вещества (экв.) (исходя из количества вещества НМФ в используемом водном растворе).

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на стадии с) используется тот же по меньшей мере один катализатор из благородного металла, что и на предыдущей стадии b), в частности, по меньшей мере один катализатор из благородного металла, используемый на стадии b), используется на стадии с).

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения по меньшей мере один катализатор из благородного металла, используемый на стадии b), не отделяется от раствора промежуточного продукта, включающего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA), и таким образом также используется на стадии с).

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения на стадии с) используют катализатор из благородных металлов, отличный от катализатора на предыдущей стадии b).

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения катализатор из благородных металлов, отличный от катализатора, используемого на предыдущей стадии способа, используется на стадии с).

В предпочтительном варианте осуществления изобретения на стадии а) способа используют два катализатора из благородных металлов, где первый катализатор из благородного металла используется на стадии b) способа, а второй катализатор из благородного металла используется на стадии с) способа, где первый катализатор из благородного металла не равен второму катализатору из благородного металла.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения два катализатора из благородных металлов используются на стадии а), где первый катализатор из благородного металла используется на стадии b), а второй катализатор из благородного металла используется на стадии с), где первый катализатор из благородного металла состоит из другого благородного металла, чем второй катализатор из благородного металла.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения два катализатора из драгоценных металлов или более катализаторов из драгоценных металлов используются на стадии а), где первый катализатор из драгоценного металла используется на стадии b), а другой катализатор из драгоценного металла используется на стадии с), где первый катализатор из драгоценного металла не равен другому катализатору из драгоценного металла.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения два или более катализаторов из благородных металлов используются на стадии а), где первый катализатор из благородного металла используется на стадии b), а другой катализатор из

благородного металла используется на стадии с), где первый катализатор из благородного металла включает другой благородный металл, чем другой катализатор из благородного металла.

В особенно предпочтительном варианте осуществления окислительные условия, в частности, на стадиях способа b) и/или с), представляют собой условия реакции, которые приводят к подаче кислорода или воздуха в водный раствор, в частности, с помощью устройства для подачи воздуха или кислорода, в частности, барботажной мешалки или газодувки и/или проточного канала, в частности, с одновременным механическим перемешиванием раствора, например, с помощью мешалки или вихревого устройства.

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения окислительные условия, в частности, на стадиях b) и/или с), в частности b) и с), заключаются в подаче кислорода в раствор с помощью устройства газообразования воздуха или кислорода, в частности, устройства газообразования воздуха или кислорода со скоростью потока от 10 до 5000, в частности от 100 до 5000, в частности от 400 до 2000, в частности от 600 до 1500, в частности 1000 мл/мин на литр реакционного объема.

В особенно предпочтительном варианте осуществления окислительные условия, в частности, на стадиях b) и/или с), в частности b) и с), заключаются в подаче воздуха в раствор с помощью устройства для подачи воздуха или кислорода, в частности, со скоростью потока от 50 до 25000, в частности от 500 до 25000, в частности от 2000 до 10000, в частности от 3000 до 7500, в частности 5000 мл/мин воздуха на литр реакционного объема, и механическом перемешивании раствора, например, с помощью мешалки или вихревого устройства.

В особенно предпочтительном варианте осуществления окислительные условия на стадиях способа b), с) или b) и с) обеспечиваются с помощью барботажной мешалки.

Барботажная мешалка, предпочтительно используемая в соответствии с изобретением на стадиях b) и с), выполняет функции как устройства для барботирования воздухом или кислородом, так и перемешивания.

В предпочтительном варианте осуществления стадии способа b) и/или с) выполняются при механическом перемешивании, в частности при перемешивании или перемешивании, в частности, с помощью барботажной мешалки.

В предпочтительном варианте водный раствор перемешивают на стадии b) с помощью мешалки, в частности, со скоростью от 50 до 5000, в частности, от 200 до 1000, в частности, от 300 до 900, в частности, от 400 до 500 об/мин (оборотов вала мешалки в минуту, также обозначаемых как об/мин).

В предпочтительном варианте водный раствор перемешивают на стадии с) с помощью мешалки, в частности, со скоростью от 50 до 5000, в частности, от 200 до 1000, в частности, от 300 до 900, в частности, от 400 до 500 об/мин (оборотов вала мешалки в минуту).

В предпочтительном варианте водный раствор перемешивается на стадиях b) и с) с помощью мешалки, в частности, со скоростью от 50 до 5000, в частности, от 200 до 1000,

в частности, от 300 до 900, в частности, от 400 до 500 об/мин (оборотов вала мешалки в минуту).

В особенно предпочтительном варианте осуществления изобретения стадии способа a0), a), b) и c), в частности a), b) и c), в частности b) и c), выполняют при нормальном давлении до 20 бар, в частности нормальном давлении до 10 бар, в частности нормальном давлении до 5 бар.

В особо предпочтительном варианте осуществления стадии способа a0), a), b) и c), в частности, a), b) и c), в частности b) и c), выполняют при нормальном давлении.

В предпочтительном варианте осуществления стадии b) или c) или обе стадии способа выполняют при температуре от 40 до 100 °С, особенно при температуре от 50 до 90 °С, особенно при температуре от 55 до 80 °С, особенно от 55 до 65 °С, особенно при 60 °С.

В предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению имеет дополнительную стадию f) после стадии c) или d), на которой FDCA, полученный на стадии c), предпочтительно в виде аниона, т.е. непротонированная FDCA, протонируется, в частности, путем доведения раствора, содержащего FDCA, до pH от 1,0 до 6,5 и осаждения FDCA.

В предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению имеет дополнительную стадию способа f) после стадии способа c) или d), на которой раствор, содержащий FDCA, доводят до значения pH от 1,0 до 6,5, осаждают FDCA и получают протонированную FDCA.

В предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению имеет дополнительную стадию способа e) после стадии способа c) или d) и предпочтительно перед стадией способа f), особенно после стадии способа d) и перед стадией способа f), на которой очищается раствор, содержащий FDCA.

В предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению имеет дополнительную стадию g) после стадии c) или d) или f), в частности, после стадии d) или f), на которой протонированный (после стадии f)) или непротонированный FDCA (после стадии c) или d)) является дополнительной стадией g) после стадии c) или d) или f), в которой протонированный (после стадии f)) или непротонированный FDCA (после стадии c) или d)) предпочтительно очищают с помощью промывания, перекристаллизации, плавления, адсорбции или их комбинации.

В предпочтительном варианте осуществления способ согласно изобретению имеет дополнительную стадию способа g) после стадии способа f), на которой протонированный или непротонированный FDCA, предпочтительно очищают с помощью промывания, перекристаллизации, плавления, адсорбции или их комбинации.

В предпочтительном варианте осуществления изолированный FDCA получают в соответствии со стадией способа g).

В предпочтительном варианте осуществления способ по изобретению имеет дополнительную стадию способа h) после стадии способа c), d), e), f) или g), на которой

протонированный или непротонированный FDCA переводят в метиловый, этиловый или диметиловый эфир.

Настоящее изобретение также относится к способам получения полиэфиров, полиамидов или полиуретанов, в частности полиэтиленфураноата (PEF), включающим способ согласно изобретению для получения FDCA и последующей полимеризации FDCA, полученного на стадии с), d), e), f) или g), предпочтительно после стадии d), e), f) или g).

В предпочтительном варианте осуществления способ получения полиэфиров, полиамидов или полиуретанов включает очистку FDCA, полученного на стадиях с), d) или f), предпочтительно d) или f), перед полимеризацией, в частности, на стадии g).

В особо предпочтительном варианте осуществления способ в соответствии с изобретением состоит из стадий способа a), b) и c), в частности, никакие другие стадии способа не выполняются между этими стадиями способа.

В предпочтительном варианте осуществления никакие другие стадии способа не выполняются между стадиями b) и c).

В предпочтительном варианте осуществления стадию очистки не выполняют между стадиями b) и c) способа.

В предпочтительном варианте осуществления промежуточный раствор, полученный на стадии b) способа, содержащий гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA), переводят на стадию c) способа без дополнительных стадий, в частности стадий очистки и/или стадий разделения, в частности стадий фильтрования.

В предпочтительном варианте осуществления содержит имеет стадию b1) после стадии b) и перед стадией c), на которой по меньшей мере один катализатор из благородного металла отделяют от раствора промежуточного продукта, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA), в частности, путем фильтрования.

В особенно предпочтительном варианте осуществления способ имеет стадию b2) после стадии b1) и перед стадией c), на которой по меньшей мере один катализатор из благородного металла, в частности по меньшей мере один катализатор из благородного металла, отличный от по меньшей мере одного катализатора из благородного металла, выделенного на стадии b1), добавляют к раствору промежуточного продукта, включающему гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA).

В контексте настоящего изобретения под «разделением» или «стадией разделения» понимается отделение по меньшей мере одного катализатора от раствора, в частности промежуточного раствора, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA), или раствора, содержащего 2, 5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA), при этом состав раствора, в частности промежуточного раствора, содержащего гидроксиметил-2-фуранокарбоновую кислоту

(HFCA) и/или 5-формил-2-фуранокарбоновую кислоту (FFCA), или раствора, содержащего 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA), остается неизменным. Предпочтительно, после разделения или после стадии разделения вещества, содержащиеся в растворе, в частности растворе промежуточного продукта, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA), или растворе, содержащем 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA), в частности реактивы, продукты и побочные продукты, присутствуют в том же соотношении, в частности объемном и/или количественном соотношении веществ, что и до разделения или до стадии разделения.

В контексте настоящего изобретения «отделение» или «стадия отделения» по меньшей мере одного катализатора от раствора, в частности промежуточного раствора, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA), или раствора, содержащего 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA), не является стадией очистки или очисткой катализатора, содержащегося в растворе, в частности промежуточном растворе, содержащем гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA). Стадия очистки гидроксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоты (FFCA) или раствора, содержащего 2, 5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA), в частности промежуточного продукта или продукта, в частности гидроксиметил-2-фуранокарбоновой кислоты (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранокарбоновой кислоты (FFCA) или 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA).

В контексте настоящего изобретения под „очисткой“ или „стадией очистки“ понимается удаление продуктов и/или побочных продуктов из смеси, содержащей один продукт и продукты и/или побочные продукты. Предпочтительно под стадией вторичной очистки или очистки понимается удаление продуктов, особенно HMF, промежуточных продуктов, в частности гидроксиметил-2-фуранкарбоновой кислоты (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновой кислоты (FFCA), и/или побочных продуктов 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA). Предпочтительной стадией очистки или очистки является промывание, перекристаллизация, плавление, адсорбция, экстракция, дистилляция или их комбинация.

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения способ согласно изобретению включает стадии a), b) и c), при этом между стадиями a), b) и c) не проводятся никакие другие стадии, но, по желанию, перед проведением стадии a) и/или после проведения стадии c) проводятся другие стадии, в частности, стадия a0) перед стадией a) и по меньшей мере одна из стадий d)-g) после стадии c).

Согласно изобретению, настоящий способ включает стадии a)-c), предпочтительно a0)-c), в частности a)-d), предпочтительно a0)-d), предпочтительно a)-e), предпочтительно a0)-e), в частности a)-f), предпочтительно a0)-f), предпочтительно a)-g), предпочтительно a0)-g). В соответствии с изобретением, особенно предпочтительным способом является включение стадий способа a0), a), b), c), d), e) и f). Однако также может быть

предусмотрено, что настоящий способ включает стадии а), b), с), d), е) и f). Согласно изобретению, особенно предпочтительным способом является включение стадий способа а0), а), b), с), d), е), f) и g). В соответствии с изобретением, особенно предпочтительным является то, что настоящий способ включает в себя стадии способа а), b), с), d), е), f) и g).

В особенно предпочтительном варианте осуществления настоящий способ включает стадии а)-с), предпочтительно а)-d), более предпочтительно а)-е), более предпочтительно а)-f), предпочтительно а0)-с), в частности а0)-d), в частности а0)-е), в частности а0)-f), предпочтительно а0)-g), более предпочтительно а)-g).

В предпочтительном варианте осуществления метод осуществляют в последовательности стадий а), b), с) и, если это предусмотрено дополнительно, d), е) и f), в частности а0), а), b), с) и, если это предусмотрено дополнительно, d), е), f) и g).

Согласно изобретению предпочтительно, в способе получения FDCA в соответствии, по меньшей мере, со стадиями способа от а) до с) превращение HMF в FDCA происходит периодическим способом, то есть путем периодической подачи исходных материалов и удалением продуктов, предпочтительно в реакторной системе периодического действия, в частности, в реакторе.

Согласно изобретению, в одном варианте осуществления способа получения FDCA в соответствии с по меньшей мере стадиями от а) до с), превращение HMF в FDCA осуществляется в непрерывном способе, т.е. с постоянной подачей исходных материалов и удалением продуктов, предпочтительно в непрерывной реакторной системе.

Согласно настоящему изобретению, ни HMF, ни промежуточные соединения и FDCA не вводятся, не вступают в реакцию и не получают в способе в растворителе, отличном от воды, в частности, не в органическом растворителе. Предлагаемый в изобретении способ предпочтительно свободен от использования органических растворителей.

В предпочтительном варианте осуществления вода используется в качестве единственного растворителя в способе, описанном в изобретении.

Таким образом, настоящее изобретение предусматривает, в частности, способ получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) из гидроксиметилфурфурола (HMF), в частности, 2-ступенчатое окисление HMF, включающее следующие стадии:

а) предоставление водного раствора, содержащего HMF со значением pH в диапазоне от 7,0 до 10,0, по меньшей мере одну щелочь и по меньшей мере один катализатор из благородных металлов,

б) реакцию водного раствора, содержащего HMF, в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородного металла в окислительных условиях и при поддержании постоянного значения pH, которое находится в диапазоне от 7,0 до 10,0, путем добавления от 0,7 до 1,3 эквивалентов вещества (экв.) (на основе количества вещества HMF в используемом водном растворе) по меньшей мере одной щелочи для получения раствора промежуточного продукта, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA),

и

с) реакцию раствора промежуточного продукта в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородных металлов в окислительных условиях и при регулировании и поддержании постоянного значения рН в диапазоне от 10,5 до 14,0 путем добавления по меньшей мере одной щелочи для получения раствора, содержащего 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA).

В контексте настоящего изобретения под нормальным давлением понимается давление газа, соответствующее среднему давлению воздуха у поверхности Земли, равному $101\,325\text{ Па} = 1,013\,25\text{ бар}$.

В контексте настоящего изобретения „мешалка“ означает устройство для перемешивания, т. е. устройство, имеющее перемешивающий элемент, расположенный по меньшей мере на одном валу мешалки, и предназначенное для перемешивания раствора.

В контексте настоящего изобретения "вихревое устройство" означает устройство, сконструированное таким образом, что оно может вызывать движение потока в растворе.

В контексте настоящего изобретения под „слабой щелочью“ понимается щелочь с рKS от 10,4 до 3,75.

В контексте настоящего изобретения под «сильной щелочью» понимается щелочь с рKb < 3.

В контексте настоящего изобретения термин «количество эквивалентов вещества (экв.)» означает количество вещества в моле, соответствующее количеству вещества, на которое делается ссылка. Если, например, в растворе объемом 2 л содержится 3 моль вещества А (концентрация А 1,5 моль/л) и необходимо добавить 0,5 эквивалента вещества В, то эти 0,5 эквивалента соответствуют 1,5 моль вещества, которые необходимо добавить в раствор (концентрация В 0,75 моль/л).

В контексте настоящего изобретения под «окислительными условиями» понимаются условия реакции или реакционные среды, которые характеризуются, в частности, параметрами способа - температурой, рН, давлением и присутствием кислорода - таким образом, что окисление исходного материала, в частности НМФ, или промежуточного продукта, в частности HFCA и/или FFCA, становится возможным, в частности, на стадиях способа b) и/или с). В контексте настоящего изобретения под «окислительными условиями» понимаются, в частности, условия реакции, характеризующиеся подачей кислорода или воздуха в водный раствор, например, с помощью устройства для барботирования воздухом или кислородом, такого как барботажная мешалка или воздуходувка и/или проточный канал, в частности, с одновременным механическим перемешиванием раствора, например, с помощью мешалки или турбулентного устройства.

В контексте настоящего изобретения под «неокислительными условиями» понимаются условия реакции или реакционные среды, которые характеризуются, в частности, параметрами способа - температурой, рН, давлением и присутствием кислорода - таким образом, что окисление исходного материала, в частности НМФ, или

промежуточного продукта, в частности HFCA и/или FFCA, невозможно, в частности, на стадиях способа b) и/или c). В контексте настоящего изобретения под "неокислительными условиями" понимаются, в частности, условия реакции, которые не характеризуются добавлением кислорода или воздуха в водный раствор.

В контексте настоящего изобретения „подача" воздуха или кислорода понимается приток, то есть локальное повышение концентрации, воздуха или кислорода в водном растворе, специально вызванное соответствующими технологическими мерами и, в частности, использованием устройств для барботирования воздухом или кислородом, в частности мешалки для барботирования, который выходит за рамки чисто диффузионных процессов. Предпочтительно, чтобы эта подача была непрерывной. Подача служит для компенсации кислорода, присутствующего в водном растворе, который расходуется в ходе реакции, так что обеднения кислорода в водном растворе не происходит.

В контексте настоящего изобретения „воздух" означает газовую смесь, объемная доля кислорода в которой составляет от 20 до 22, в частности, приблизительно 21% по объему, в частности 21% по объему (в пересчете на общий объем воздуха).

В контексте настоящего изобретения под “двухстадийным, или “двухэтапным" способом понимается способ, характеризующийся начальным состоянием, при котором начинается по меньшей мере одна желаемая химическая реакция и начальные условия реакции являются или являются предпочтительными, и конечным состоянием, при котором желаемое, в частности максимальное, химическое реагирование является предпочтительным. Количество исходного вещества, причем между начальным и конечным состояниями условия реакции, в частности значение pH, были целенаправленно изменены оператором, человеком или искусственным путем, по меньшей мере, один раз. Для сравнения, одностадийный способ характеризуется тем, что между начальным и конечным состояниями значение pH не было специально изменено оператором, в частности, вообще никаких условий реакции.

В контексте настоящего изобретения термин «постоянное» значение pH или «поддержание постоянного значения pH» означает, что конкретное значение pH, указанное в каждом случае, должно поддерживаться постоянным с максимальным отклонением +/- 0,2 единицы значения pH, в частности, что конкретное значение pH, указанное в каждом случае, должно поддерживаться постоянным с максимальным отклонением +/- 0,1 единицы значения pH, в частности, имеет точно указанное значение pH.

В контексте настоящего изобретения значение pH определяется следующим образом:

Для регулировки и контроля значения pH используется титратор, например, Dulcometer PHD от Prominent, который сочетает в себе измерение значения pH и дозирование щелочи. Например, в качестве pH-электрода используется электрод Mettler Toledo HA 405-DXK-S8/325 или аналогичный электрод другого производителя. Перед использованием pH-электрод калибруют с помощью 2 буферных растворов (например,

технических буферов WTW) с рН 7,00 и рН 10,01 при 25 °С. Элемент Pt-100 подключается к титратору для температурной компенсации, поскольку реакция протекает при более высоких температурах, чем 25 °С.

В контексте настоящего изобретения под „протонированной FDCA“ понимается 2,5-фурандикарбоновая кислота, номер CAS 3238-40-2.

В контексте настоящего изобретения термин „непротонированная FDCA“ означает одно- или двухвалентный анион 2,5-фурандикарбоновой кислоты.

В контексте настоящего изобретения под „FDCA“ понимается 2,5-фурандикарбоновая кислота, номер CAS 3238-40-2, которая, будучи в растворе, может быть в протонированной или непротонированной форме, в зависимости от значения рН раствора, содержащего FDCA.

В контексте настоящего изобретения термин „по меньшей мере один“ означает указание количества, которое выражает число 1, или 2, или 3, или 4, или 5, или 6, или 7, или 8, или 9, или 10 и так далее. В особенно предпочтительном варианте осуществления обозначение „по крайней мере один“ может точно представлять число 1. В другом предпочтительном варианте осуществления термин „по меньшей мере один“ может также означать 2, или 3, или 4, или 5, или 6, или 7.

В контексте настоящего изобретения под термином "по меньшей мере один катализатор из благородных металлов" понимается численно определенное количество катализаторов из благородных металлов, где число 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 или может быть больше.

Если в связи с настоящим изобретением приводятся количественные данные, в частности процентное соотношение, компонентов продукта или композиции, то они составляют 100% композиции и/или продукта вместе с другими явно указанными или технически очевидными дополнительными компонентами композиции или продукта, если явно не указано иное или не очевидно для специалиста в данной области.

Если „наличие“, „содержание“, „наличие“ или „содержание“ компонента прямо указано или подразумевается в контексте настоящего изобретения, это означает, что соответствующий компонент присутствует, в частности, присутствует в измеримом количестве.

Количество указанных знаков после запятой соответствует точности применяемого метода измерения в каждом конкретном случае.

Если в контексте настоящего изобретения первый и второй знаки после запятой или вторые знаки после запятой не указаны, они должны быть обозначены как 0.

Термин "и/или" в контексте настоящего изобретения означает, что все члены группы, связанные термином „и/или“, представлены как альтернативно друг другу, так и совокупно друг с другом в любой комбинации. Для выражения „А, В и/или С“ это означает, что под ним следует понимать следующее содержание раскрытия: а) А, или В, или С, или б) (А и В), или с) (А и С), или d) (В и С), или e) (А и В и С).

В контексте настоящего изобретения термины "включающий" и "имеющий"

означают, что в дополнение к элементам, явно охватываемым этими терминами, могут быть добавлены другие элементы, явно не упомянутые. В контексте настоящего изобретения под этими терминами также понимается, что охватываются только явно указанные элементы, и никаких других элементов не существует. В этом конкретном варианте осуществления значения терминов "включающий" и „имеющий“ являются синонимами термина "состоящий из". Кроме того, термины „включающий“ и „имеющий“ также охватывают композиции, которые, помимо явно указанных элементов, содержат другие неназванные элементы, которые, однако, имеют функциональный и качественный второстепенный характер. В этом варианте осуществления термины "включающий" и „имеющий“ являются синонимами термина "по существу состоящий из". Термин "состоящий из" означает, что присутствуют только явно указанные элементы и что присутствие других элементов исключено.

Другие варианты осуществления настоящего изобретения являются объектами дополнительных пунктов и других независимых пунктов.

Изобретение более подробно объясняется на следующих примерах и связанных с ними чертежах.

Краткое описание чертежей:

Фиг. 1: Кривые расхода NaOH в зависимости от значения pH, установленного на стадии b) для экспериментов 5a - f.

Фиг. 2: С-Баланс в зависимости от значения pH, установленного на стадии b) для экспериментов 5a - f.

Фиг. 3: Кривые расхода NaOH в зависимости от значения pH, установленного на стадии c) для экспериментов 6a-6d.

Фиг. 4: Селективность в отношении промежуточных продуктов и HMF, а также С-баланс в зависимости от значения pH, установленного на стадии c) для экспериментов 6a-6d.

Фиг. 5: Кривая расхода NaOH в соответствии с изобретением при использовании двух различных катализаторов.

ПРИМЕРЫ

Пример 1 - одностадийный способ (способ сравнения)

В качестве катализатора использовался платина/висмут, нанесенные на активированный уголь (3,5%Pt/1% Bi/C (=Norit SX UltraCat)). Окисление HMF происходило в следующих условиях реакции:

Объем реакции (порция): 500 мл

Количество катализатора: 10,1 г/л

Начальная концентрация субстрата: 0,4 моль/л

pH: 9,0

Температура: 60 °C

Давление: Нормальное давление

Расход O₂: 0,5 л/мин

Титрующий агент: NaOH (16% сухого вещества (СВ) по массе от общей массы)

Скорость перемешивания: 300 об/мин (мешалка)

Продолжительность реакции составляла 5,8 ч один раз (пример 1a) и 23,1 ч один раз (пример 1b) при прочих равных условиях реакции.

Пример 2 - двухстадийный способ по изобретению

В качестве катализатора использовался тот же катализатор, что и в примере 1 (3,5%Pt/ 1% Bi/C (=Norit SX UltraCat)). Окисление HMF происходило в следующих условиях реакции:

Объем реакции: 500 мл

Количество катализатора: 9,5 г/л

Начальная концентрация субстрата: 0,4 моль/л

pH, стадии a) и b): 9,0

pH, стадия c) 12,0

Температура: 60 °C

Давление, стадии b) и c): Нормальное давление

Расход O₂, стадии b) и c): 0,5 л/мин

Титрующие агенты, стадии b) и c): NaOH (16% сухого вещества (СВ) по массе от общей массы)

Скорость перемешивания, стадии b) и c): 300 об/мин (мешалка)

Переход к стадии обработки c) осуществляли после добавления 1,13 эквивалента NaOH на стадии обработки b), в рамках которого значение pH поддерживалось постоянным.

Для регулировки и поддержания pH на стадии c) добавляли 0,88 эквивалента NaOH.

Результаты, полученные в условиях реакции из примеров 1 и 2, представлены в таблице 1.

Таблица 1: Сопоставление результатов из примеров 1 и 2.

Способ	Пример 1a - одностадийный способ сравнения	Пример 1b - одностадийный способ сравнения	Пример 2 - двухстадийный по изобретению
Время реакции	5,8 ч	23,1 ч	0,8 ч
С-Баланс на конец периода реагирования	85,6	87,7	92,3
FDCA [г/100 г]	2,19	4,65	4,62
FFCA [г/100 г]	1,96	0,4	0,08
HFCA [г/100 г]	0,06	0,02	0,02

Видно, что в примере 2 изобретения С-баланс значительно лучше, чем в примере сравнения 1. Кроме того, в примере 2 сопоставимое количество FDCA может быть

получено за значительно меньшее время, чем в примере 2b, с меньшим содержанием второстепенных компонентов.

Пример 3 - Добавление 2 и 4 эквивалентов щелочи в начале реакции (сравнительный пример)

В качестве катализатора был использован катализатор Pt/висмут, нанесенный на гидротальцит (2,5% Pt/1% Vi/HT). Окисление НМФ происходило в следующих условиях реакции:

Объем реакции (порция): 500 мл

Количество катализатора: 5,0 г/л

Начальная концентрация субстрата: 0,4 моль/л

pH: Нет постоянного значения pH, начальное значение pH 13,2 - конечное значение pH 9,6

Температура: 60 °C

Давление: Нормальное давление

Расход O₂: 0,5 л/мин

Титрующий агент: NaOH (16% сухого вещества (СВ) по массе от общей массы)

Скорость перемешивания: 300 об/мин (мешалка)

Пример 3a:

Все необходимое количество NaOH в 100 г NaOH (16 мас.%), эквивалентное 2 эквивалентам NaOH на моль НМФ, добавляли непосредственно в начале реакции.

Пример 3b:

Все необходимое количество NaOH в 200 г NaOH (16 мас.%), эквивалентное 4 эквивалентам NaOH на моль НМФ, добавляли непосредственно в начале реакции.

Пример 4 - способ в соответствии с изобретением

Был использован тот же катализатор, что и в примере 3. Окисление НМФ происходило в следующих условиях реакции:

Объем реакции (порция): 500 мл

Количество катализатора: 5,0 г/л

Начальная концентрация субстрата: 0,4 моль/л

pH, стадии a) и b): 9,0

pH, стадия c): 11,6

Температура, стадии b) и c): 60 °C

Давление, стадии b) и c): Нормальное давление

Расход O₂, стадии b) и c): 0,5 л/мин

Титрующие агенты, стадии b) и c): NaOH (16% сухого вещества (СВ) по массе от общей массы)

Скорость перемешивания, стадии b) и c): 300 об/мин (мешалка)

Переход на стадию c) способа осуществляли после добавления 0,8 эквивалента NaOH на стадию b) способа, в рамках которой значение pH поддерживалось постоянным. Для регулировки и поддержания pH на стадии c) добавляли 1,2 эквивалента NaOH. Всего

было добавлено 2 эквивалента NaOH.

Результаты из примеров 3а, 3б и 4 представлены в таблице 2.

Таблица 2: Сопоставление результатов экспериментов из примеров 3 и 4.

Способ	Пример 3а - 2 эквивалента, прямое добавление NaOH	Пример 3б - 4 эквивалента, прямое добавление NaOH	Пример 4 - 2 стадийное по изобретению
Время реакции	5 ч	5 ч	4,82 ч
С-Баланс на конец периода реагирования	11,31	21,07	95,14
FDCA [г/100 г]	0,00	0,84	4,81
FFCA [г/100 г]	0,29	0,01	0,06
HFCA [г/100 г]	0,26	0,11	0,00

Видно, что в примере 4 по изобретению был получен значительно лучший С-баланс, больше FDCA и меньше промежуточных продуктов, чем в двух сравнительных примерах 3а и 3б.

Пример 5 - Изменение значения pH на стадии b):

В качестве катализатора использовался катализатор платина/Vi, нанесенный на гидротальцит (2,5% Pt/1% Vi/HT).

Окисление HMF происходило в следующих условиях реакции на стадиях способа а) и b):

Объем реакции (порция): 500 мл

Количество катализатора: 5,0 г/л

Начальная концентрация субстрата: 0,4 моль/л

Температура: 60 °С

Давление: Нормальное давление

Расход O₂: 0,5 л/мин

Титрующий агент: NaOH 16 (16% сухого вещества по массе (СВ) к общей массе)

Скорость перемешивания: 900 об/мин (барботажная мешалка Бюхи)

Значения pH на стадии b) способа выбирали следующим образом (Таблица 3) и поддерживали постоянными путем добавления соответствующих количеств NaOH. Стадия способа с) не была выполнена.

Таблица 3: Значения pH на стадии b) для экспериментов 5а-f.

№	Значение pH, стадия b)	Эквиваленты NaOH, добавленного на стадии b)
5а	7,0	0,6
5б	8,0	1,0

5c	9,0	1,3
5d	10,0	1,6
5e	11,0	1,9
5f	12,0	2,1

Сравнение кривых титрования показано на фиг. 1.

Очевидно, что скорость конверсии на стадии b) зависит от значения рН. По мере увеличения рН реакция ускорялась. На фиг. 2 показан С-баланс в конечной точке стадии способа b) (добавление 1 эквивалента NaOH (эквивалентно 50 г NaOH)).

Более высокая скорость реакции при более высоких значениях рН сопровождается увеличением потерь продукта и/или промежуточных продуктов. Приемлемые уровни С-баланса $\geq 93\%$ достигаются только при значениях $\text{pH} \leq \text{pH } 10$.

Пример 6 - Изменение значения рН на стадии c):

В качестве катализатора использовался катализатор платина/Vi, нанесенный на гидротальцит (2,5% Pt/1% Vi/НТ).

Окисление НМФ происходило в следующих условиях реакции:

Объем реакции (порция): 500 мл

Количество катализатора: 5,0 г/л

Начальная концентрация субстрата: 0,4 моль/л

Уровень рН, стадии a) и b): 9,0

Температура, стадии b) и c): 60 °С

Давление, стадии b) и c): Нормальное давление

Расход O₂, стадии b) и c): 0,5 л/мин

Скорость перемешивания, стадии b) и c): 900 об/мин (барботажная мешалка Бюхи)

Переход к стадии способа c) произошел после добавления 0,8 эквивалента NaOH к стадии способа b).

Значения рН для стадии способа c) выбирались для различных примеров так, как указано в таблице 4, и корректировались путем добавления соответствующих количеств NaOH и поддерживались постоянными:

Таблица 4: Значения рН на стадии c) для экспериментов ба-d.

№	Значение рН, стадия c)	Эквиваленты NaOH, добавленного на стадии c)
ба	10	0,8
6b	11	1,2
6с	12	1,2
6d	13	1,6

На фиг. 3 показаны кривые титрования для различных значений рН на стадии способа c).

На фиг. 4 показаны С-баланс, селективность по FDCA и селективность по

промежуточным продуктам в зависимости от pH.

С-Баланс является самым высоким (98% для pH 10), но селективность по FDCA также является самой низкой (64%). Высокая селективность в отношении промежуточных продуктов (34%) указывает на то, что реакция еще не закончилась. Наибольшая селективность в отношении FDCA проявляется на уровне 97,5% при pH 12. В этих условиях селективность в отношении промежуточных соединений также является наименьшей на уровне 0,44%.

Пример 7 - Использование различных катализаторов для стадий 1 и 2

Катализатор 1-й ступени: 1% Au/Al₂O₃

Катализатор 2-й ступени: 2,5% Pt/ 1,0% Vi/НАТ (НТ=гидротальцит)

Реакция протекала в следующих реакционных условиях:

Объем реакции: 500 мл

Количество катализатора 1-й ступени: 12,5 г/л

Количество катализатора 2-й ступени: 5,0 г/л

Начальная концентрация субстрата: 0,4 моль/л

pH 1-й ступени: 9,0

pH 2-й ступени: 11,7

Температура: 60 °С

Давление: нормальное давление

Расход O₂: 500 мл/мин

Скорость перемешивания: 900 об/мин (барботажная мешалка Бюхи)

После добавления 0,8 эквивалента NaOH на стадии b) катализатор отделяют с помощью фильтрования, и профильтрованный раствор вводят без дополнительной обработки на второй стадии на стадии c) с добавлением 1,1 эквивалента NaOH.

На фиг. 5 показана кривая расхода NaOH в соответствии с изобретением с использованием двух различных катализаторов.

В таблице 5 приведены результаты.

Конверсия HMF	100%
С-Баланс	97,03%
Селективность FDCA	96,83%
Промежуточный продукт	0,21%

Достигается полная конверсия HMF при приемлемом С-балансе и высокой селективности FDCA.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения 2,5-фурандикарбоновой кислоты (FDCA) из гидроксиметилфурфурола (HMF) путем 2-ступенчатого окисления HMF, включающий следующие стадии способа:

а) предоставление водного раствора, содержащего HMF с рН в диапазоне от 7,0 до 10,0, по меньшей мере одной щелочи и по меньшей мере одного катализатора из благородных металлов,

б) реакцию водного раствора, содержащего HMF, в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородного металла, предоставленного согласно стадии способа а), в окислительных условиях и при поддержании постоянного значения рН, находящегося в диапазоне от 7,0 до 10,0, путем добавления от 0,7 до 1,3 эквивалентов вещества (экв.) (на основе количества вещества HMF в используемом водном растворе) по меньшей мере одной щелочи для получения раствора промежуточного продукта, содержащего гидроксиметил-2-фуранкарбоновую кислоту (HFCA) и/или 5-формил-2-фуранкарбоновую кислоту (FFCA) и

с) превращение промежуточного раствора в диапазоне рН от 10,5 до 14,0 в присутствии по меньшей мере одного катализатора из благородных металлов, предоставленного в соответствии со стадией способа а), в окислительных условиях для получения раствора, содержащего 2,5-фурандикарбоновую кислоту (FDCA).

2. Способ по п.1, где стадию с) осуществляют путем добавления по меньшей мере одной щелочи при регулировании и поддержании постоянного значения рН, которое находится в диапазоне от 10,5 до 14,0.

3. Способ по п.1 или 2, где на стадии а) перед стадией а) значение рН водного раствора, содержащего HMF со значением рН от 3,0 до 6,0, повышается до значения рН в диапазоне от 7,0 до 10,0, в частности, в неокислительных условиях, в частности, без добавления воздуха и кислорода.

4. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на стадии а) предоставляются по меньшей мере две различные щелочи, а на стадии б) используется первая щелочь, в частности слабая щелочь, и на стадии с) вторая щелочь, в частности сильная щелочь.

5. Способ по любому из предыдущих пунктов, где по меньшей мере одной щелочью, в частности сильной, является NaOH или KOH.

6. Способ по любому из предыдущих пунктов, где на стадии с) добавляют 0,7-1,3 количественных эквивалента (экв.) по меньшей мере одной щелочи (в пересчете на количество HMF в используемом водном растворе).

7. Способ по любому из предыдущих пунктов, где окислительные условия, в частности, на стадиях б) и/или с), представляют собой условия реакции, которые приводят к подаче кислорода или воздуха в водный раствор, в частности, с помощью устройства для барботирования воздухом или кислородом, в частности, барботажной мешалки, или газодувки, или/и проточного канала, в частности, с одновременным механическим перемешиванием раствора, например, мешалкой или турбулентным устройством.

8. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадии способа b) и c) выполняются при механическом перемешивании, в частности при перемешивании с помощью мешалки или вихревого устройства.

9. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором по меньшей мере один катализатор из драгоценных металлов содержит по меньшей мере один драгоценный металл, выбранный из группы, состоящей из меди, рутения, родия, кобальта, иридия, платины, палладия, золота и серебра.

10. Способ по любому из предыдущих пунктов, в котором по меньшей мере один катализатор из благородных металлов содержит по меньшей мере один благородный металл и по меньшей мере одну легирующую добавку, в частности свинец, олово, таллий, теллур, кобальт или висмут, в частности, представляет собой катализатор из Pt-Bi-благородных металлов.

11. Способ по любому из предыдущих пунктов, где стадии b), c) или обе, выполняются при температуре от 40 до 100 °C.

12. Способ по любому из предыдущих пунктов, где после стадии c), на стадии d), по меньшей мере один катализатор из благородных металлов, содержащий FDCA, отделяют от раствора, в частности, с помощью фильтрования.

13. Способ по любому из предыдущих пунктов, где после стадии c) или d), на стадии f), FDCA, полученный на стадии c) или d), протонируют, в частности, путем доведения pH раствора, содержащего FDCA, до значения от 1,0 до 6,5 и получения протонированного FDCA.

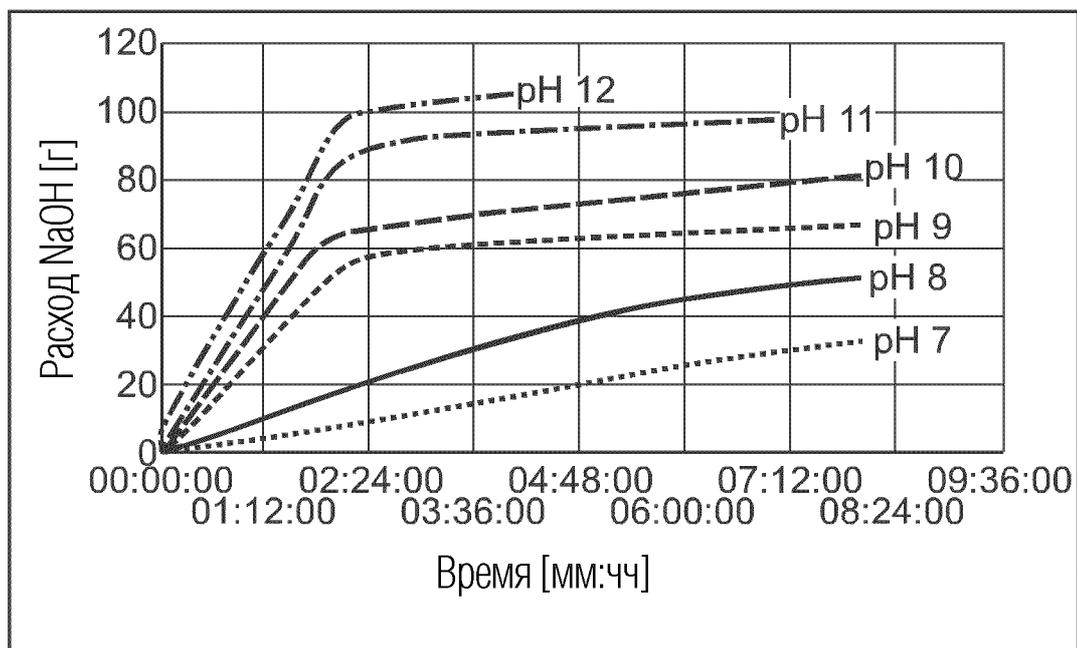
14. Способ по любому из предыдущих пунктов, где после стадии c) или d) на стадии e) раствор, содержащий FDCA, очищают.

15. Способ по любому из предыдущих пунктов, где после стадии c), d) или f) на стадии способа g) протонированный или непротонированный FDCA очищают, предпочтительно путем промывания, перекристаллизации, плавления, адсорбции или их комбинации.

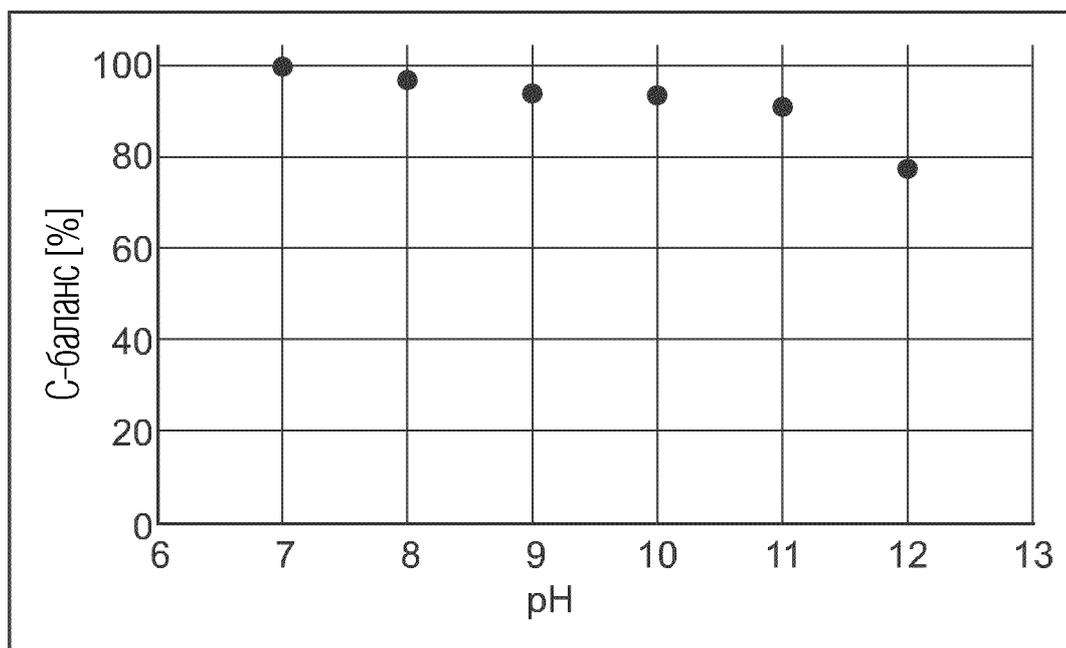
16. Способ по любому из предыдущих пунктов, где протонированный или непротонированный FDCA после стадии c), d), e), f) или g) на стадии h) переводят в метиловый, этиловый или диметиловый эфир.

17. Способ получения сложных полиэфиров, полиамидов или полиуретанов, в частности, полиэтиленфураноата (PEF), с использованием способа по любому из пп.1-16 и последующей полимеризацией FDCA, полученного на стадиях c), d), e), f) или g) способа.

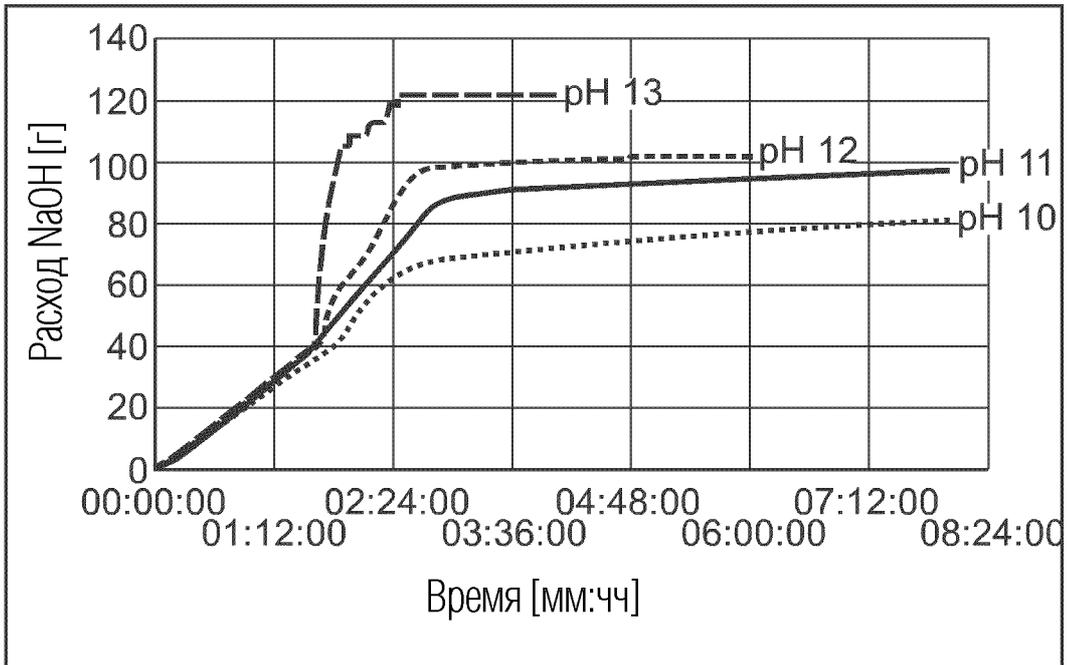
1/3



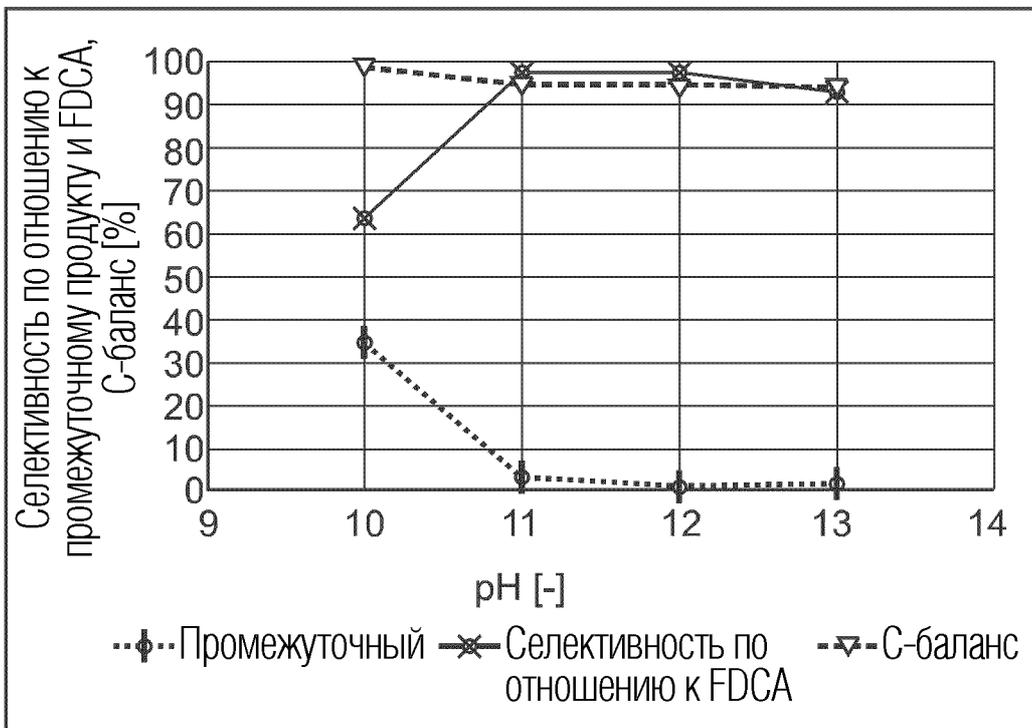
ФИГ. 1



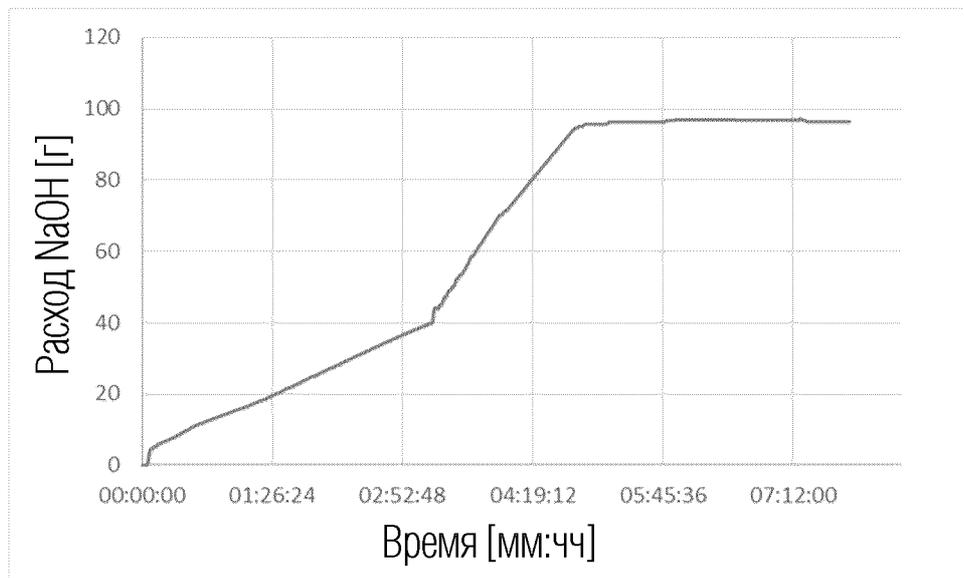
ФИГ. 2



ФИГ. 3



ФИГ. 4



ФИГ. 5