



مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

[11] رقم البراءة: ٢٥٢٥
[45] تاريخ المنح: ١٤٣١/١٢/١٦ هـ
الموافق: ٢٠١٠/١١/٢٢ م

[19] المملكة العربية السعودية SA
مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[12] براءة اختراع

[30] بيانات الأسبقية:	[72] اسم المخترع: ويليام اتش. جونج
US 11/940097 2007/11/14 م	[73] مالك البراءة: بي بي كوربوريشن نورث اميركا، انك.
[51] التصنيف الدولي (IPC ⁸): C07C 63/00	عنوانه: ٤١٠١ وينفيلد رود، وارينفيل، الينوى ٦٠٥٥٥،
[56] المراجع:	الولايات المتحدة الأمريكية
US 3265762 1966/08/09 م	جنسيته: أمريكية
US 3226944 1967/06/20 م	[74] الوكيل: سعود محمد علي الشواف
اسم الفاحص: أحمد بن محمد السلامة	[21] رقم الطلب: ٠٨٢٩٠٣٤١
	[22] تاريخ الإيداع: ١٤٢٩/٠٥/٣٠ هـ
	الموافق: ٢٠٠٨/٠٦/٠٤ م

[54] اسم الاختراع: تركيب من حمض ترفثاليك وعملية لإنتاجه

Terephthalic acid composition and process for the production thereof

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الراهن بعملية لتحضير حمض

ترفتاليك terephthalic acid عن طريق مفاعلة ٢،

٥- فوران ثنائي كربوكسييلات -2,5

في ethylene مع إثيلين furandicarboxylate

وجود مذيب لإنتاج إيثر ثنائي الحلقة bicyclic

ether؛ ومن ثم نزع الماء منه. وتنتج عملية الاختراع

الراهن حمض الترفثاليك terephthalic acid

بشكل فعال، مع تقليل أو التخلص من الشوائب،

الأجسام الملونة وأكاسيد الكربون carbon

oxides الناتجة في التطبيق التجاري عن طريق

الأكسدة في طور السيولة لخامات تغذية من بنزين

تحمّل بدائل من مثيل methyl-substituted

benzene feedstocks.

تركيب من حمض ترفثاليك وعملية لإنتاجه

Terephthalic acid composition and process for the production thereof

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع على وجه العموم بحمض ترفثاليك terephthalic acid، وعلى نحو أكثر تحديداً، بتركيب جديد من حمض ترفثاليك terephthalic acid وعملية لإنتاجه من ٢، ٥- فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate.

يستخدم حمض الترفثاليك terephthalic acid وأحماض كربوكسيلية عطرية aromatic carboxylic acids أخرى بشكل واسع في صنع متعددات الإستر polyesters، عن طريق التفاعل عموماً مع غليكول الإثيلين ethylene glycol، مركبات غليكول ألكيلين مرتفعة الوزن الجزيئي higher alkylene glycols أو توليفات منها، لتحويلها إلى ألياف، أغشية، أوعية، قوارير ومواد تعبئة أخرى، ومواد مقولبة.

وفي التطبيق التجاري، تحضر عموماً الأحماض الكربوكسيلية العطرية عن طريق الأكسدة في طور السيوولة liquid-phase oxidation في مذيب مائي من حمض أسيتيك acetic acid يحتوي على بنزين يحمل بدائل من مثيل methyl-substituted benzene وخامات تغذية من نفثالين naphthalene، حيث تقابل مواقع البدائل من المثيل methyl مواقع مجموعات الكربوكسيل carboxyl في منتج الحمض الكربوكسيلي العطري المرغوب، بوجود الهواء أو مصدر آخر للأكسجين oxygen، الذي يكون غازي في العادة، في وجود حفاز معزز بالبروم bromine-promoted catalyst يشتمل على أيونات الكوبلت cobalt والمنغنيز manganese. وتفاعل الأكسدة طارد للحرارة exothermic ويُنتج حمض كربوكسيلي عطري ومنتجات ثانوية مرتفعة ومنخفضة الوزن الجزيئي، تشمل منتجات أكسدة جزئية أو متوسطة لخام التغذية العطري، ومنتجات تفاعل تحلل حمض الأسيتيك acetic acid، مثل الميثانول methanol، أسيتات المثيل methyl acetate، وبروميد المثيل methyl bromide. كما يتولد الماء كمنتج ثانوي. وتتشكل عادةً الأحماض الكربوكسيلية العطرية، المرافقة بشكل

نموذجي للمنتجات الثانوية لأكسدة خام التغذية، في صورة مركبات مذابة ومواد صلبة معلقة في خليط التفاعل الذي يكون في طور السيولة وتستعاد عموماً بواسطة البلورة وتقنيات فصل الصلب عن السائل.

ويجرى عموماً تفاعل الأكسدة الطارد للحرارة في وعاء تفاعل ملائم عند درجة حرارة وضغط مرتفعين. ويحافظ على خليط التفاعل الذي يكون في طور السيولة في الوعاء ويبخر طور بخاري متشكل نتيجة لتفاعل الأكسدة الطارد للحرارة من طور السيولة ويزال من المفاعل للتحكم بدرجة حرارة التفاعل. ويشتمل الطور البخاري على بخار الماء، مذيب التفاعل المبخر من حمض الأسيتيك acetic acid ومقادير قليلة من منتجات ثانوية للأكسدة، تتضمن المنتجات الثانوية من المذيب وخام التغذية. كما يحتوي الطور البخاري عادةً على غاز أكسجين oxygen غير مستهلك في الأكسدة، مقادير ثانوية من خام تغذية غير متفاعل، أكاسيد كربون carbon oxides، وعندما يكون مصدر الأكسجين oxygen للعملية عبارة عن هواء أو خليط غازي آخر يحتوي على الأكسجين oxygen، فإن الطور البخاري سيحتوي على نتروجين nitrogen ومكونات غازية خاملة أخرى للغاز المصدر.

والطور البخاري مرتفع الحرارة والضغط المتولد عن طريق الأكسدة في طور السيولة يكون على الأرجح مصدر مهم لمذيب التفاعل من حمض الأسيتيك acetic acid الذي يمكن استعادته، المادة الخام غير المتفاعلة والمنتجات الثانوية للتفاعل، إضافة إلى الطاقة. إلا أنه، يفرض المحتوى المائي الكبير له، درجة حرارته وضغطه المرتفعين وطبيعته الأكلية بسبب مكونات مثل بروميد ميثيل methyl bromide غازي، مذيب من حمض أسيتيك acetic acid وماء تحديات تقنية واقتصادية لفصل أو استعادة المكونات لإعادة تدويرها واستعادة محتوى الطاقة لها. وبالإضافة إلى ذلك، يمكن أن تمنع الشوائب غير المفصولة الموجودة في تيارات العملية المستعادة إعادة استخدام التيارات في حال كانت تؤثر بشكل عكسي على أوجه أخرى للعملية أو على نوعية المنتج.

وعادةً ما تفضل الأشكال المنقاة من الأحماض الكربوكسيلية العطرية لصنع متعددات الإستر polyesters للتطبيقات المهمة، مثل الألياف والقوارير، بسبب الشوائب، مثل المنتجات الثانوية المتولدة من خامات التغذية العطرية أثناء الأكسدة، وعلى نحو أكثر عموماً، الأنواع العطرية التي تحمل بدائل من كربونيل carbonyl المختلفة، المعروف بأنها تسبب أو ترتبط بتشكيل اللون في متعددات الإستر polyesters المصنوعة من الأحماض، وبدورها، تغير لون المنتجات المحولة من متعدد الإستر polyester.

وتحضر الأشكال المنقاة المفضلة من حمض الترفثاليك terephthalic acid والأحماض الكربوكسيلية العطرية الأخرى ذات المحتوى المنخفض من الشوائب، مثل حمض ترفثاليك منقى purified terephthalic acid أو "PTA"، عن طريق الهدرجة الحفزية لأشكال أقل نقاوة من الأحماض، مثل منتج خام يشتمل على حمض كربوكسيلي عطري ومنتجات ثانوية متولدة عن طريق الأكسدة في طور السيولة لخام التغذية العطري أو المنتجات المعروفة بأنها متوسطة النقاوة، في محلول عند درجة حرارة وضغط مرتفعين باستخدام حفاز من فلز نيبيل. وعملية التنقية لا تزال الشوائب من المنتجات الخام والمنتجات متوسطة النقاوة، وبالتحديد الشائبة الرئيسية، ٤-كربوكسي بنزالدهيد 4-carboxybenzaldehyde، فقط بل تقلل أيضاً من مستوى الأجسام الملونة ومقدار الفلزات، حمض الأسيتيك acetic acid ومركبات البروم bromine. وفي التطبيق التجاري، إن عملية الأكسدة في طور السيولة لمواد التغذية العطرية الألكيلية إلى حمض كربوكسيلي عطري خام وعملية تنقية المنتج الخام غالباً ما تجرى بواسطة عمليات متكاملة متواصلة حيث يستخدم المنتج الخام الناتج من الأكسدة في طور السيولة بصفته المادة الأولية للتنقية.

يبقى تقليل أو عملية إلغاء إنتاج الشوائب، الأجسام الملونة وأكاسيد الكربون carbon oxides من هذه العمليات التجارية تحدياً متواصلاً. وقد يوجد أحد الحلول في عملية بديلة لصنع الأحماض الكربوكسيلية العطرية من خامات التغذية الأخرى غير البنزين benzene الذي يحمل بدائل من مثيل methyl ومواد التغذية من النفثالين naphthalene.

وحددت مؤخراً وزارة الطاقة الأمريكية ("DOE") U.S. Department of Energy ١٢ وحدة بناء كيميائية رئيسية ناتجة من معالجة الكتلة الحيوية، كما ذكر في المرجع Biomass Report for the DOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy entitled Top Value Added Chemicals from Biomass, Volume 1 – Results of Screening for Potential Candidates from Sugars and Synthesis Gas, August 2004. ومن ضمن وحدات البناء الإثني عشر المحددة عن طريق DOE حمض ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيليك 2,5-furandicarboxylic acid. وتحث DOE على اقتراحات لاستخدام حمض ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيليك 2,5-furandicarboxylic acid في إنتاج السلع الكيميائية، مثل متعددات الإستر polyesters.

ومن المعروف عموماً أنه يمكن تحويل المركبات الكربوهيدراتية في الكتل الحيوية إنزيمياً إلى فركتوز fructose وسكريات أخرى. وفي ظروف نزع الماء السلسلة، تحوّل هذه السكريات بعد ذلك إلى ٥-هيدروكسي مثيل فورفورال 5-hydroxymethylfurfural، الذي يتأكسد بسهولة إلى حمض ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيليك 2,5-furandicarboxylic acid. وقد ذكر أنه يتم إنتاج

حوالي ٢٠٠ مليار طن من الكتلة الحيوية كل عام، ٩٥٪ منها في صورة مركبات كربوهيدراتية، و ٣-٤٪ فقط من المركبات الكربوهيدراتية الكلية تستخدم حالياً للغذاء والأغراض الأخرى. ولذلك، هناك مورد غير محدد وفير من المركبات الكربوهيدراتية في الكتلة الحيوية، يمكن استخدامه بشكل محتمل في إنتاج السلع الكيميائية ذات الأساس غير البترولي التي يمكن تجديدها بالكامل.

ووفقاً لذلك، من المرغوب تزويد عملية لإنتاج حمض ترفثاليك terephthalic acid من خام غذائية أحر غير مادة غذائية عطرية ألكيلية، مثل بارازيلين paraxylene، لا تقل أو تلغي إنتاج الشوائب، الأجسام الملونة وأكاسيد الكربون carbon oxides فقط، بل تلغي أيضاً الحاجة إلى خطوة تنقية في العمليات التجارية الحالية. وقد يكون من المرغوب أيضاً إذا كان خام التغذية البديل المستخدم في العملية مشتق من الكتلة الحيوية.

الوصف العام للاختراع

تتطلب عملية الاختراع، في تجسيدها وسماتها، مفاعلة ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate مع الإثيلين ethylene في وجود مذيب لإنتاج إيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether؛ ثم نزع الماء منه.

وفي أحد تجسيدها الاختراع، يشق ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate من الكتلة الحيوية، بواسطة التحلل الإنزيمي أو الميكروبي الذي يحدث للمركبات الكربوهيدراتية في الكتلة الحيوية لإنتاج الفركتوز fructose، السكروز sucrose ومخاليط منها، ثم تحول السكريات إلى ٥-هيدروكسي مثيل فورفورال 5-hydroxymethylfurfural، ويتأكسد ٥-هيدروكسي مثيل فورفورال 5-hydroxymethylfurfural بسهولة إلى ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 5-hydroxymethylfurfural.

وتنتج عملية الاختراع على نحو كفؤ وفعال حمض ترفثاليك terephthalic acid بنقاوة مماثلة لتلك لـ PTA تقليدي منقى عن طريق هدرجة المنتج الخام الناتج من عملية أكسدة البارازيلين paraxylene، مع تقليل أو التخلص من الشوائب، الأجسام الملونة وأكاسيد الكربون carbon oxides الناتجة في التطبيق التجاري من عملية الأكسدة في طور السيولة لخامات التغذية من البنزين benzene الذي يحمل بدائل مثيل methyl.

وفي وجه آخر، يزود الاختراع تركيب من حمض ترفثاليك terephthalic acid يشتمل على مقدار ثانوي من حمض ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيليك 2,5-furandicarboxylic acid بصفته شائبة حيث يكون لحمض الترفثاليك terephthalic acid نسبة لنظير الكربون ١٤-carbon إلى نظير الكربون ١٢-carbon تتراوح من حوالي ١.٥×١٠^{-١٢} إلى ١.

كما يزود الاختراع تركيب من حمض ترفثاليك terephthalic acid ذي نقاوة كافية لتحويله مباشرة بالتفاعل مع غليكول glycol واحد على الأقل إلى متعدد إستر polyester ملائم لصنع ألياف وأغشية بدون تنقيته بشكل إضافي يحتوي على حمض ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيليك 2,5-furandicarboxylic acid بمقدار يقل عن ٢٥ جزء في المليون بصفته شائبة.

٥ الوصف التفصيلي

يوجه الاختراع الراهن نحو عملية لإنتاج حمض ترفثاليك (TA) terephthalic acid وتركيب جديد من TA. ووفقاً لهذا الاختراع، يفاعل ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-bicyclic furandicarboxylate مع الإثيلين ethylene في وجود مذيب لإنتاج إيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether، ومن ثم ينزع الماء منه. ويكون لـ TA الناتج نقاوة مماثلة لتلك لـ PTA التقليدي المنقى عن طريق هدرجة المنتج الخام الناتج من تفاعل أكسدة البارازيلين paraxylene وتكون كافية لتحويله مباشرة إلى ألياف وأغشية.

ووفقاً لأحد التجسيديات، يشتق ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate من الكتلة الحيوية. وتعرف "الكتلة الحيوية" عموماً بمادة نباتية، مخلفات نباتية أو زراعية تستخدم كوقود أو مصدر للطاقة. وتكون نسبة نظير الكربون carbon-14 إلى نظير الكربون carbon-12 في الكتلة الحيوية معروفة عموماً لأولئك المتمرسين في التقنية وتتراوح من حوالي ١٠×٢-١٢ إلى ١ اعتماداً الوفرة الطبيعية الحالية للكربون carbon-14 إلى الكربون carbon-12 كما أخذت من عينات الهواء.

وعند استخدام ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate مشتق من الكتلة الحيوية في تطبيق الاختراع، يكون لـ TA الناتج نسبة لنظير الكربون carbon-14 إلى نظير الكربون carbon-12 تتراوح من حوالي ١٠×١.٥-١٢ إلى ١، أو يتفكك ١٢ مرة في الدقيقة لكل غرام من الكربون carbon، كما قيس باستخدام عداد غير Geiger counter.

وبالإضافة إلى ذلك، بخلاف PTA التقليدي الناتج من خام تغذية عطري ألكيلي مشتق من عملية لتهديب البترول، يحتوي تركيب TA المشتق من الكتلة الحيوية وفقاً للاختراع الراهن على مقدار ثانوي من حمض ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيليك 2,5-furandicarboxylic acid (FDCA) بصفته شائبة ويخلو من الملوثات، مثل ٤-كربوكسي بنزالدهيد 4-carboxybenzaldehyde والأجسام الملونة. ولا يقل بشكل نموذجي مقدار FDCA الموجود في تركيب TA المشتق من الكتلة الحيوية عن حوالي ١٠ جزء في المليون، كما حدد عن طريق الاستشراب بسائل عالي الضغط high pressure liquid chromatography. ويفضل أن يقل أقصى

مقدار من FDCA في تركيب TA عن حوالي ٢٥ جزء في المليون. ومن المرغوب تحديد مقدار الشوائب في تراكيب TA التي يراد استخدامها في صنع متعدد الإستر polyester لتفادي تغير الخواص الفيزيائية أو الميكانيكية. وبالتالي، حسب الرغبة، يمكن تقليل مستوى الشائبة من FDCA عن طريق التبلور في مذيب مثل الماء. إلا أنه، يكون لتركيب TA وفقاً للاختراع، نقاوة كافية لتحويله مباشرة بالتفاعل مع غليكول glycol واحد على الأقل إلى متعدد إستر polyester ملائم لصنع الألياف والأغشية بدون أي حاجة لتتقيته بشكل إضافي.

وفي أحد أوجه الاختراع الراهن، يكون ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate الذي يمكن استخدامه عبارة عن FDCA. ومن المعروف عموماً لأولئك المتمرسين في التقنية أن التحلل الإنزيمي والميكروبي يحدث للكتلة الحيوية لإنتاج خليط من فركتوز fructose وسكروز sucrose. كما يمكن تحويل الكتلة الحيوية إلى سكريات بواسطة عملية حلمأة ذات مرحلتين كما وصفت في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤٤٢٧٤٥٣، التي أدمجت هنا كمرجع. ففي المرحلة الأولى، تسحق الكتلة الحيوية وتعالج بحمض معدني مخفف عند درجة حرارة تتراوح من حوالي ١٣٥°م إلى ١٩٠°م عند ضغط يكفي للمحافظة على خليط سائل لفترة تتراوح من حوالي ٠.٠٥ إلى ٢٠ دقيقة. وفي المرحلة الأولى، تتم حلمأة السليلوز النصفية hemicellulose وبعض السليلوز cellulose بشكل أساسي إلى سكريات. ثم يخفض ضغط وعاء التفاعل بسرعة لإيماض ناتج الحلمأة. ثم يعالج الركاز مرة أخرى في المرحلة الثانية بحمض معدني مخفف، يسخن إلى درجة حرارة تتراوح من حوالي ٢١٠°م إلى ٢٥٠°م ويرفع ضغطه للمحافظة على طور السيولة لفترة تتراوح من حوالي ٠.٠٥ إلى ٢٠ دقيقة. ثم يخفض ضغط وعاء التفاعل بسرعة لإيماض ناتج الحلمأة لإنتاج سكريات.

٢٠ ثم ينتج عن تفاعل هذه السكريات مع حفاز حمضي ٥-هيدروكسي مثيل-٢-فورفورال 5-hydroxymethyl-2-furfural (HMF) عن طريق تشكيل حلقة بنزع الهيدروجين dehydrocyclization، كما وصف في المرجع Zhao et al., Science, June 15, 2007, 316, 1597؛ والمرجع 1600 - 284 - 280، Bicker et al., Green Chemistry, 2003, 5، حيث ذكرا في هذا البيان كمرجع. وفي مرجع Zhao et al.، يعالج السكر بملح فلزي مثل كلوريد الكروم (II) chromium(II) chloride في وجود سائل أيوني عند ١٠٠°م لثلاث ساعات للحصول على HMF بمعدل إنتاج يبلغ ٧٠٪. وفي مرجع Bicker et al.، يتم تشكيل حلقة بنزع الهيدروجين hydrogen في السكريات للحصول على HMF بفعل الأسيتون acetone تحت وفوق الحرج بصفته المذيب

وحمض الكبريتيك sulfuric acid بصفته الحفاز، عند درجة حرارة تزيد عن ١٨٠ م° لحوالي دقيقتين للحصول على HMF بانتقائية تبلغ حوالي ٧٠٪.

ثم يؤكسد HMF بسهولة إلى FDCA، كما وصف من قبل ميرات Merat ومعاونيه في براءة الاختراع الفرنسية رقم ٢٦٦٩٦٣٤، التي أدمجت هنا كمرجع. وفي البراءة باسم ميرات Merat ومعاونيه، يُستخدم حفاز من بلاتين platinum-رصا ص lead في وجود الأكسجين وظروف قلووية مائية لأكسدة HMF إلى FDCA عند درجة حرارة الغرفة (حوالي ٢٥ م°) لساعتين لتحقيق تحويل كامل لـ HMF، ومعدل إنتاج لـ FDCA بعد التحميص يبلغ ٩٤٪، بنقاوة تبلغ حوالي ٩٩٪.

وفي تجسيد آخر للاختراع، يمكن تصنيع FDCA بواسطة أية طريقة تقليدية من مصدر غير الكتلة الحيوية، مثل أكسدة HMF في موقع التفاعل كما وصف في المرجع Kroger et al., Topics in Catalysis, 2000, 13, 237-242؛ الأكسدة عن طريق كاشف من فضة silver-nحاس copper، كما وصف في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٣٣٢٦٩٤٤؛ والأكسدة الكهربائية الكيميائية إلى FDCA، كما وصف من قبل غراباوسكي Grabowski ومعاونيه، في براءة الاختراع البولندية رقم ١٦١٨٣١، التي أدمجت هنا كمرجع. وقد يشمل مصدر غير الكتلة الحيوية من هذا القبيل، بدون حصر، ٢، ٥-ثنائي مثيل فوران 2,5-dimethylfuran.

وتشمل المذيبات الملائمة التي يمكن استخدامها في تطبيق الاختراع مع FDCA الماء، ثنائي مثيل كبريتوكسيد dimethylsulfoxide، N-مثيل-٢-بيروليدينون N-methyl-2-pyrrolidinone، N، N، N-dimethylformamide، مركبات كحولية C₁ إلى C₁₀ alcohols، C₁ to C₁₀ ketones، مركبات كيتون C₂ إلى C₆، ومركبات إستر C₂ إلى C₁₀ esters، والمذيب المفضل هو الماء. كما يمكن اختيارياً استخدام مواد مضافة، مثل مركبات هيدروكسيد hydroxides قلوية وقلوية قلووية ترابية، في الماء لتحويل FDCA إلى أملاح قابلة للذوبان في الماء بدرجة أكبر وتعزيز تفاعلية FDCA. وتشمل مركبات الهيدروكسيد hydroxides القلوية والقلوية الترابية هيدروكسيد الصوديوم sodium hydroxide، هيدروكسيد البوتاسيوم potassium hydroxide وهيدروكسيد الكالسيوم calcium hydroxide. وتركيز FDCA في المذيب يقع بشكل نموذجي في المدى من حوالي ٥ إلى حوالي ٢٠٪ وزناً من FDCA.

وعندما يتفاعل FDCA مع الإثيلين ethylene في وجود مذيب، يكون المركب الوسيط الناتج، الإيثر ثنائي الحلقة عبارة عن حمض ٧-أكسا- [٢.٢.٢] هبتين (٢) ثنائي حلقي-١، ٤- ثنائي كربوكسيليك 7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-1,4-dicarboxylic acid. ويمكن رش

الإيثيلين ethylene أو ببقته في محلول من FDCA. وينبغي أن يزيد مقدار الإيثيلين ethylene عن مقدار FDCA، ويفضل أن لا يقل عن حوالي ٢ مول من الإيثيلين ethylene لكل مول من FDCA.

وفي وجه آخر للاختراع الراهن، يكون ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate الذي يمكن استخدامه عبارة عن ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات ثنائي مثيل dimethyl 2,5-furandicarboxylate (DM FDCA)، أي، مشتقة إستر ثنائي مثيل لـ FDCA. وبشكل نموذجي يمكن اشتقاق DM FDCA عن طريق تفاعل FDCA وميثانول methanol في وجود حفاز من حمض بروتيك protic acid، مثل حمض كبريتيك sulfuric acid أو فوسفوريك phosphoric acid مركز. ويدمج FDCA مع الميثانول methanol وحمض الفوسفوريك phosphoric acid، ثم يسخن إلى حوالي ٢٠٠م° عند ضغط للمحافظة على طور سيولة لفترة تتراوح من حوالي ٦ إلى ٩ ساعات.

وتشمل المذيبات الملائمة التي يمكن استخدامها في تطبيق الاختراع مع DM و FDCA مركبات هيدروكربونية عطرية، ثنائي مثيل كبريتوكسيد dimethylsulfoxide، N-مثيل-٢-بيروليدينون N-methyl-2-pyrrolidinone، N، N-ثنائي مثيل فورماميد N,N-dimethylformamide، مركبات كحولية C₁ إلى C₁₀، مركبات كيتون C₂ إلى C₆ ketones، ومركبات إستر C₂ إلى C₁₀ esters C₂ to C₁₀. ويمثل التولوين toluene مذيب مفضل. كما يمكن تحسين فعالية التفاعل عن طريق إضافة مقدار حفزي من أحماض لويس Lewis acids، مثل أملاح الألومنيوم aluminum، البورون boron، الخارصين zinc أو التيتانيوم titanium، يقع في المدى من ٥ جزء في المليون إلى حوالي ٢٠٠٠ جزء في المليون.

وعند مفاعلة DM FDCA مع الإيثيلين ethylene في وجود مذيب، يكون المركب الوسيط، الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether الناتج عبارة عن ٧-أكسا- [١.٢.٢] هبتين (٢) ثنائي حلقي-١، ٤-ثنائي كربوكسيلات ثنائي مثيل dimethyl 7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-1,4-dicarboxylate.

وفي وجه آخر للاختراع الراهن، يكون ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate الذي يمكن استخدامه عبارة عن خليط من FDCA و DM FDCA. والمذيبات الملائمة التي يمكن استخدامها في تطبيق الاختراع مع FDCA و DM FDCA تشمل الماء، مركبات هيدروكربونية عطرية، ثنائي مثيل كبريتوكسيد dimethylsulfoxide، N-مثيل-٢-بيروليدينون N-methyl-2-pyrrolidinone، N، N-ثنائي مثيل فورماميد N,N-dimethylformamide.

dimethylformamide، مركبات كحولية C_1 إلى C_{10} alcohols C_1 to C_{10} ، مركبات كيتون C_2 إلى C_6 ketones C_2 to C_6 ، مركبات إستر C_2 إلى C_{10} esters C_2 to C_{10} ، ومخاليط منها.

وتحدث التوليفة من ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate والإيثيلين ethylene في وجود مذيب تفاعل دييلز آلدرد Diels Alder reaction لإنتاج المركب الوسيط، الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether. ويكون الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether الوسيط عبارة عن ٧-أكسا-[١.٢.٢] هبتين (٢) ثنائي حلقي-١، ٤-ثنائي كربوكسيلات 7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-1,4-dicarboxylate.

وعندما يتم إنتاج المركب الوسيط، الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether، يحدث تفاعل نزع ماء تلقائي للإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether إذا تمت المحافظة على درجة الحرارة من تفاعل FDCA مع الإيثيلين ethylene بحيث تكون كافية لإجراء تفاعل نزع الماء. ولا تقل درجة حرارة مفضلة يحافظ عندها على نظام التفاعل لإجراء تفاعل نزع الماء عن حوالي ١٠٠م°، والأفضل، أن لا تقل عن حوالي ٢٠٠م°. وتتيح عملية نزع الماء التلقائية هذه إنتاج TA من ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate في خطوة واحدة، أي، يمكن إنتاج TA في مفاعل واحد لأن نزع الماء من الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether يحدث ذاتياً دون الحاجة لفصل الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether في وعاء منفصل.

وفي وجه آخر للاختراع الراهن، يمكن فصل الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether بواسطة أية طريقة تقليدية، مثل الترشيح، ومن ثم نزع الماء منه بواسطة تفاعل نزع ماء محفز بحمض عن طريق إذابة الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether في مذيب مثل حمض الأسيتيك acetic acid وتسخينه إلى الغليان، لتسهيل تنقية منتج TA النهائي. ويعرف عموماً تفاعل نزع الماء المحفز بحمض للملمين في التقنية نوي الصلة بهذا الاختراع. ويمكن إجراء التنقية عن طريق إعادة التبلور في مذيب، مثل الماء، حيث يكون TA قابلاً للذوبان، بالإضافة إلى إجراءات أخرى معروفة.

وينبغي المحافظة على درجة حرارة كلاً من تفاعل ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate مع الإيثيلين ethylene وتفاعل نزع الماء من الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether في المدى من حوالي ١٠٠م° إلى ٢٥٠م°، ويفضل في المدى من حوالي ١٨٠م° إلى ٢١٠م°. ويفاعل الإيثيلين ethylene مع ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate عند ضغط في المدى من حوالي ٦٩ كيلوباسكال قياسي إلى ١٣٧٨٩ كيلوباسكال قياسي (١٠ رطل/بوصة^٢ قياسي إلى ٢٠٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي). وعلى نحو أكثر تفضيلاً، يكون ضغط الإيثيلين ethylene في المدى من حوالي ٣٤٥ كيلوباسكال قياسي إلى حوالي ٦٨٩٤ كيلوباسكال

قياسي (٥٠ رطل/بوصة^٢ قياسي إلى ١٠٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي)، بينما الأفضل في المدى حوالي ٦٨٩ كيلوباسكال قياسي إلى حوالي ٢٠٦٨ كيلوباسكال قياسي (١٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي إلى ٣٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي). وينبغي مفاعلة ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate لفترة تتراوح من حوالي ٦٠ دقيقة إلى حوالي ٤٨٠ دقيقة، ويفضل من حوالي ٩٠ دقيقة إلى حوالي ١٢٠ دقيقة. ٥

ومن الممكن استعادة TA عن طريق تبريد خليط التفاعل إلى درجة حرارة الجو المحيط، ومن ثم ترشيح المواد الصلبة من المادة الطافية.

وتنتج على نحو فعال عملية الاختراع الراهن TA بدون استخدام خام تغذية عطري ألكيلي تقليدي، مثل البارازيلين paraxylene. وبمفاعلة ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate مع الإيثيلين ethylene في وجود مذيب لإنتاج إيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether؛ ومن ثم نزع الماء منه، اكتشف المخترع على نحو مثير للدهشة أنه يتم إنتاج تركيب من TA عالي النقاوة. وفي الحقيقة، تكون نقاوة TA مماثلة لتلك لـ PTA التقليدي المنقى عن طريق هدرجة المنتج الخام الناتج من تفاعل أكسدة البارازيلين paraxylene وتكون كافية لتحويله مباشرة بالتفاعل مع غليكول glycol واحد على الأقل إلى متعدد إستر polyester ملائم لصنع الألياف والأغشية دون الحاجة لتنقيته بشكل إضافي. ١٠

كما لا تنتج عملية الاختراع منتجات أكسدة جزئية تتولد عموماً كمنتجات ثانوية في عمليات أكسدة البارازيلين paraxylene تقليدية. وتشمل هذه المنتجات الثانوية ٤-كربوكسي بنزالدهيد 4-carboxybenzaldehyde وملوثات أخرى، مثل حمض بارا-تولويك p-toluic acid، بارا-تولوالدهيد p-tolualdehyde، وحمض بنزويك benzoic acid، توجد جميعها في عمليات PTA التجارية. ولا تكون أيضاً وبشكل أساسي أكاسيد الكربون carbon oxides المرتبطة عموماً بترسب حمض الأسيتيك acetic acid موجودة (أي، قد تكون هناك مستويات ضئيلة من ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide الناتج من تفاعل نزع الكربوكسيل decarboxylation لـ ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate) في العملية الراهنة، بالإضافة إلى الأجسام الملونة الناتجة أثناء أكسدة البارازيلين paraxylene في طور السيولة. ٢٠

وبالإضافة إلى ذلك، يتيح استخدام ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate كخام تغذية بديل في الاختراع الراهن إنتاج TA بدون استخدام حمض أسيتيك acetic acid، حفازات أو أكسجين oxygen، توجد جميعها في عمليات PTA التقليدية. ومن الجدير بالذكر أنه بالرغم من أن الحفازات غير مطلوبة في تطبيق هذا الاختراع، إلا أنه يمكن ٢٥

استخدام حفازات غير تقليدية لها حموضة لويس تشمل، بدون حصر، أملاح الخارصين (II) zinc(II)، مثل أسيتات الخارصين (II) zinc(II) acetate أو أملاح البروميد bromide والحديد (III) iron(III)، مثل أسيتات الحديد (III) iron(III) acetate، لتحسين معدلات التفاعل. وعلاوة على ذلك، يتيح استخدام ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate استخدام خام تغذية يمكن تجديده لإنتاج TA. ٥

وبالإضافة إلى ذلك، يسهل تركيب TA وفقاً للاختراع الراهن خطوات التنقية التقليدية أو يلغيها حيث أنه يستخدم فيها بشكل نموذجي حفازات بلاديوم palladium عالية الثمن.

الأمثلة

الهدف من الأمثلة التالية توضيح الاختراع الراهن وتعليم الملم في التقنية كيفية تطبيق واستخدام الاختراع. ولا يقصد من هذه الأمثلة تحديد الاختراع أو نطاق حمايته بأية طريقة. ١٠

المثال ١

تم خلط ٥ غرام من FDCA (متوفر من شركة أتلانتيك كيميكال كمباني Atlantic Chemical Company) و ١٠٠ غرام من ماء مقطر ومزال الأيونات distilled and deionized water (D&D) في محم موصل ثم رفع ضغطه باستخدام الإيثيلين ethylene وسخن لمدة ١٢٠ دقيقة. وبعد انتهاء زمن التفاعل، بردت الوحدة وخفض ضغطها، وجمّع خليط التفاعل (أي، خليط المواد الصلبة المغطاة بمذيب التفاعل، والمعروف بـ "المحلول الأم"). ثم فصل هذا الخليط بالترشيح للحصول على راسب ترشيح (أي، المواد الصلبة) والمحلول الأم. وتم تحليل راسب الترشيح والمحلول الأم عن طريق الاستشراب بسائل عالي الضغط high pressure liquid chromatography (HPLC). ١٥

وكما هو مبين في الجدول ١، بزيادة شدة ظروف التفاعل عن طريق زيادة درجة الحرارة والضغط، لم يتم إنتاج TA في خطوة واحدة فقط، أي، في وعاء تفاعل واحد، بل ازداد أيضاً معدل إنتاجه. وفي الظروف المعتدلة للمثال رقم ١أ، حيث استخدم إيثيلين ethylene ضغطه ٦٨٩ كيلوباسكال قياسي (١٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي) عند درجة حرارة بلغت ١٠٠م°، لم يلاحظ وجود TA عن طريق التحليل بواسطة HPLC بعد ١٢٠ دقيقة. وفي المثال رقم ١ب، نتج عن زيادة درجة الحرارة فقط إلى ١٥٠م° TA بتركيز ضئيل في المحلول الأم. وبزيادة الضغط فقط من ٦٨٩ كيلوباسكال قياسي (١٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي) إلى ١٣٧٩ كيلوباسكال قياسي (٢٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي)، مع المحافظة على درجة الحرارة عند ١٠٠م° في المثال ١ج، ازداد تركيز TA في المحلول الأم. وبزيادة ضغط ودرجة حرارة الإيثيلين ethylene في المثال رقم ١د أيضاً إلى ٢٥

١٣٧٩ كيلوباسكال قياسي (٢٠٠ رطل/بوصة^٢ قياسي) و ٢٠٠م، على الترتيب، وجد بأن راسب الترشيح اشتمل على مستوى محدود من TA بلغ ٣٧٢ جزء في المليون وزناً. وأخيراً في المثال رقم ١هـ، زادت الكمية المشحونة من FDCA من ٥ إلى ١٠ غرام، وُفِع ضغط الإيثيلين ethylene بشكل إضافي إلى ١٧٢٤ كيلوباسكال قياسي (٢٥٠ رطل/بوصة^٢ قياسي)، مع المحافظة على درجة الحرارة عند ٢٠٠م. ولم يلاحظ وجود مواد صلبة غير قابلة للذوبان في خليط التفاعل. وتم الحصول على عينة من المادة السائلة المتجانسة وتركت لتجف تاركة مواد صلبة كانت ذائبة في السائل المتجانس. والتركيز الكلي للمواد الصلبة، الذي حدد عن طريق وزن المادة المتبقية من العينة المبخرة، مقسوماً على الوزن الكلي للمحلول الأم، ومضروباً في ١٠٠، بلغ ٤.٢٧٨٥٪ وزناً. ووجد بأن الركاز المبخر يحتوي على ٣٥٠٤ جزء في المليون وزناً من TA.

واعتماداً على هذه النتائج ومقدار FDCA المشحون، قدر بأنه تم تحضير TA بمعدل بلغ ٠.١٤ مول٪. كما لوحظ وجود حمض ٧-أكسا- [١.٢.٢] هبتين (٢) ثنائي حلقي-١، ٤-ثنائي كربوكسيليك 7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-1,4-dicarboxylic acid عن طريق التحليل بواسطة HPLC. وبالتالي، كما هو موضح في الجدول ١، أنتجت عملية الاختراع TA من FDCA بنجاح. وبالإضافة إلى ذلك، لأنه لم يتم استخدام البارازيلين paraxylene، تم إنتاج TA في غياب ٤-كربوكسي بنزالدهيد 4-carboxybenzaldehyde والأجسام الملونة المرتبطين عادةً بأكسدة البارازيلين paraxylene.

الجدول

رقم المثال	أ١	ب١	ج١	د١	ه١
المقدار المشحون للمفاعل (غم)					
FDCA	٥	٥	٥	٥	١٠
ماء D&D	١٠٠	١٠٠	١٠٠	١٠٠	١٠٠
الإيثيلين (رطل/بوصة ^٢ قياسي)	١٠٠	١٠٠	٢٠٠	٢٠٠	٢٥٠
درجة الحرارة (م°)	١٠٠	١٥٠	١٠٠	٢٠٠	٢٠٠
الزمن (بالدقائق)	١٢٠	١٢٠	١٢٠	١٢٠	١٢٠
اتزان المادة (%)	٨٨	٨٢	٨١	١٠٣	٩٤
المنتجات (جزء في المليون وزناً)					
TA (المحلول الأم)	لا يوجد	٠.٨٠١	٤.٥٦	غير متوفر	غير متوفر
TA (راسب الترشح)	لا يوجد	لا يوجد	لا يوجد	٣٧٢	٣٥٠٤

المثال ٢

تم شحن ١٠٠ غرام من FDCA، ٨٠٠ غرام من ميثانول methanol، ٩.٤١ غرام من حمض فوسفوريك phosphoric acid (٨٥٪)، و ١.٢٦ غرام من الماء إلى مفاعل عالي الضغط مزود بمدخل ومخرج للغاز. وأحكم سد المفاعل، ملء وأدخل دفق من النتروجين nitrogen فيه تسع مرات. ثم تم إغلاق المدخل والمخرج وقلب خليط التفاعل وسخن إلى ٢٠٠ م° لتسع ساعات. وبرد المفاعل، تم تنفيسه، وجمع ٨٧٨.٩٥ غرام من المحتوى الكلي للمفاعل. وأجري تحليل بالاستشراب الغازي على المواد الصلبة للكشف عن النسب المئوية للمساحة الذرية لمنحنى الاستشراب الغازي: DM FDCA بنسبة ٦٣٪، FDCA أحادي المثل monomethyl FDCA بنسبة ٢١٪، و FDCA غير متفاعل بنسبة ١٤.٩٪. وقدر وجود مواد غير معروفة بنسبة ١.١٪.

وفصل DM FDCA عن المكونات الأخرى بترشيح المواد الصلبة. وغسلت المواد الصلبة مرتين بميثانول methanol جديد ثم جففت عند ٦٠ م° في خواء ضغطه خفيف بلغ ٢٧ ملم زئبق لإنتاج حوالي ٤٤.٨١٣ غرام من المواد الصلبة. ثم حللت هذه المادة بواسطة الاستشراب الغازي-مطيافية الكتلة للكشف عن المساحات الذرية المعايير التالية: DM FDCA بنسبة ٩٥.٠٪، FDCA أحادي المثل monomethyl FDCA بنسبة ٣.٢٪، و FDCA بنسبة ١.٩٠٪.

وأضيف ٥ غرام من DM FDCA و ٦٠.٥ غرام من التولوين toluene في مفاعل من نوع Parr reactor. وأحكم سد المفاعل ورفع ضغطه باستخدام الإيثيلين ethylene إلى ١٧٢٤ كيلوباسكال قياسي (٢٥٠ رطل/بوصة^٢ قياسي). وسخن الخليط مع التقليب إلى درجة حرارة تراوحت من ١٢٠-١٢٥ م°، ثم ترك لحوالي ٧ ساعات. وبرد المفاعل وخفض ضغطه، وجمع ٦٠.١٢٥ غرام من الصيبب المنصرف من المفاعل الكلي. ورشحت الرديغة، وجففت المواد الصلبة بشكل أولي طوال الليل عند درجة حرارة تراوحت من ٦٥ إلى ٧٠ م° عند الضغط المحيط، ثم جففت عند ١٠٠ م° في خواء ضغطه ٢٧ ملم زئبق لمدة ٣٠ دقيقة. وكشف تحليل المواد الصلبة المرشحة عن المكونات التالية والتراكيز المقابلة لها بالنسبة المئوية الوزنية: DM FDCA بنسبة ٣٩.٧٪، FDCA أحادي المثل monomethyl FDCA بنسبة ٠.٦٩٩٪، FDCA بنسبة ٠.٠١١٪، و TA بنسبة ٠.٠١٥٪.

وتم تكرار هذه الإجراء، باستثناء تثبيت درجة الحرارة عند ١٩٠-١٩٥ م° لحوالي ٥ ساعات. وكشف تحليل المواد الصلبة عن التراكيز التالية بالنسب المئوية التالية: DM FDCA بنسبة ٣٩.١٪، FDCA أحادي المثل monomethyl FDCA بنسبة ٠.٥٤٧٪، FDCA بنسبة ٠.٢١٪، و TA بنسبة ٠.٠٢١٪.

واعتماداً على هذه النتائج، أنتجت عملية الاختراع TA من DM FDCA بنجاح، وعلى نحو مثير للدهشة، لم يتم إنتاج ترفثالات ثنائي مثيل dimethyl terephthalate. وسيوقع المتمرس في التقنية أن يبقى إستر ثنائي مثيل dimethyl ester جزءاً من الجزيء خلال تسلسل التفاعل. وبالإضافة إلى ذلك، لأن DM FDCA استخدم كخام تغذية، بدلاً من المركب العطري الألكيلي التقليدي، تم إنتاج TA في غياب أكاسيد الكربون carbon oxides المرتبطة عادةً بتحلل المذيب، الشوائب والأجسام الملونة. فضلاً عن ذلك، كشفت هذه النتائج أنه يمكن استخدام FDCA مباشرة أو في صورة مشتقة إستر ester لإنتاج المنتج المرغوب، TA.

وبينما وُصِف الاختراع الراهن أعلاه بشكل مقترن مع التجسيديات المفضلة أو التوضيحية، إلا أنه لا يقصد من هذه التجسيديات أن تكون شاملة أو محددة للاختراع. وعضواً عن ذلك، الهدف من الاختراع أن يشمل كل البدائل، التعديلات والمكافئات التي تقع ضمن مبدأه ونطاقه، كما حدد بعناصر الحماية الملحقة.

عناصر الحماية

- ١ - ١ عملية لإنتاج حمض ترفثاليك terephthalic acid تتضمن:
- ٢ أ. مفاعلة ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate مع إيثيلين ethylene في
- ٣ وجود مذيب لإنتاج إيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether؛ و
- ٤ ب. نزع الماء من الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether.
- ١ - ٢ العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يشتق ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-
- ٢ furandicarboxylate من كتلة حيوية biomass.
- ١ - ٣ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٢ حيث يشتق ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-
- ٢ furandicarboxylate من كتلة حيوية biomass عن طريق خطوات تتضمن:
- ٣ أ. تحويل الكتلة الحيوية إلى سكر يشتمل على الفركتوز fructose، السكروز sucrose
- ٤ ومخاليط منهما؛
- ٥ ب. تحويل السكر إلى ٥-هيدروكسي مثيل فورفورال 5-hydroxymethylfurfural؛ و
- ٦ ج. أكسدة ٥-هيدروكسي مثيل فورفورال 5-hydroxymethylfurfural إلى ٢، ٥-فوران ثنائي
- ٧ كربوكسيلات 2,5-furandicarboxylate.
- ١ - ٤ العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يكون ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-
- ٢ furandicarboxylate عبارة عن حمض ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيليك 2,5-
- ٣ furandicarboxylic acid.
- ١ - ٥ العملية وفقاً لعنصر الحماية ٤ حيث يختار المذيب من المجموعة التي تتكون من الماء،
- ٢ ثنائي مثيل كبريتوكسيد dimethylsulfoxide، N-مثيل-٢-بيروليدينون N-methyl-2-
- ٣ pyrrolidinone، N، N-ثنائي مثيل فورماميد N,N-dimethylformamide، مركبات كحولية
- ٤ C₁ إلى C₁₀ alcohols C₁ to C₁₀، مركبات كيتون C₂ إلى C₆ ketones C₂ to C₆،
- ٥ ومركبات إستر C₂ إلى C₁₀ esters C₂ to C₁₀.

- ٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٥ حيث يكون المذيب عبارة عن ماء. ١
- ٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٤ حيث يكون الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether عبارة عن ١
حمض ٧-أكسا- [١ . ٢ . ٢] هبتين (٢) ثنائي حلقي-١، ٤-ثنائي كربوكسيليك 7-oxa- ٢
.bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-1,4-dicarboxylic acid ٣
- ٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يكون ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5- ١
furandicarboxylate عبارة عن ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات ثنائي مثيل dimethyl ٢
.2,5-furandicarboxylate ٣
- ٩- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٨ حيث يختار المذيب من المجموعة التي تتكون من مركبات ١
هيدروكربونية عطرية aromatic hydrocarbons، ثنائي مثيل كبريتوكسيد ٢
dimethylsulfoxide، N-مثيل-٢-بيروليدينون N-methyl-2-pyrrolidinone، N، N-ثنائي ٣
مثيل فورماميد N,N-dimethylformamide، مركبات كحولية C₁ إلى C₁₀ C₁ to C₁₀ ٤
alcohols، مركبات كيتون C₂ إلى C₆ ketones C₂ to C₆، ومركبات إستر C₂ إلى C₁₀ C₂ ٥
to C₁₀ esters ٦
- ١٠- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٩ حيث يكون المذيب عبارة عن تولوين toluene. ١
- ١١- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٨ حيث يكون الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether عبارة عن ١
ثنائي مثيل ٧-أكسا- [١ . ٢ . ٢] هبتين (٢) ثنائي حلقي-١، ٤-ثنائي كربوكسيلات ٢
.dimethyl 7-oxa-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene-1,4-dicarboxylate ٣
- ١٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يكون ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5- ١
furandicarboxylate عبارة عن خليط من حمض ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيليك 2,5- ٢
furandicarboxylic acid وثنائي مثيل ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات dimethyl 2,5- ٣
.furandicarboxylate ٤
- ١٣- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١٢ حيث يختار المذيب من المجموعة التي تتكون من الماء، ١

مركبات هيدروكربونية عطرية aromatic hydrocarbons، ثنائي مثيل كبريتوكسيد	٢
dimethylsulfoxide، N-مثيل-٢-بيروليدينون N-methyl-2-pyrrolidinone، N، N-ثنائي	٣
مثيل فورماميد N,N-dimethylformamide، مركبات كحولية C ₁ إلى C ₁₀ C ₁ to C ₁₀	٤
alcohols، مركبات كيتون C ₂ إلى C ₆ ketones C ₂ to C ₆ ، ومركبات إستر C ₂ إلى C ₁₀	٥
to C ₁₀ esters، ومخاليط منها.	٦

١٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث ينزع الماء من الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether	١
عندما يتم إنتاجه.	٢

١٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يتم فصل الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic ether قبل نزع	١
الماء منه.	٢

١٦- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يفاعل ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-	١
furandicarboxylate مع إيثيلين ethylene وينزع الماء من الإيثر ثنائي الحلقة bicyclic	٢
ether عند درجة حرارة تقع في المدى من حوالي ١٠٠°م إلى حوالي ٢٥٠°م.	٣

١٧- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يفاعل ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-	١
furandicarboxylate مع إيثيلين ethylene عند ضغط يقع في المدى من حوالي ٦٩	٢
كيلوباسكال قياسي إلى حوالي ١٣٧٨٩ كيلوباسكال قياسي (١٠ رطل/بوصة ^٢ قياسي إلى	٣
٢٠٠٠ رطل/بوصة ^٢ قياسي).	٤

١٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يفاعل ٢، ٥-فوران ثنائي كربوكسيلات 2,5-	١
furandicarboxylate لمدة تتراوح من حوالي ٦٠ دقيقة إلى حوالي ٤٨٠ دقيقة.	٢