

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97119196

※申請日期：97.5.23

※IPC 分類：C07C 63/26 (2006.01.)

一、發明名稱：(中文/英文)

對苯二甲酸組成物及其製造方法

TEREPHTHALIC ACID COMPOSITION AND PROCESS FOR THE PRODUCTION THEREOF

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

BP 公司北美股份有限公司 / BP CORPORATION NORTH AMERICA INC.

代表人：(中文/英文)

斯洛卡 法蘭克 J. / SROKA, FRANK J.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國伊利諾州瓦倫維勒·溫費德路 4101 號

4101 Winfield Road, Warrenville, IL 60555, U.S.A.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓名：(中文/英文)

岡格 威廉 H. / GONG, WILLIAM H.

國籍：(中文/英文)

美國 / U.S.A.

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為：。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國、 2007/11/14、 11/940,097

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

發明領域

大致上本發明係關於對苯二甲酸，特定言之，係關於
5 新穎對苯二甲酸組成物及由2,5-呋喃二羧酸酯製造對苯二甲酸之方法。

【先前技術】

發明背景

對苯二甲酸及其它芳香族羧酸常見經由與乙二醇、高
10 碳伸烷基二醇或其組合反應，廣泛應用於聚酯之製造，用來將聚酯轉化成為纖維、薄膜、容器、瓶子及其它包裝器材及模製物件。

於商業實務上，芳香族羧酸常見之製法係經由使用空氣或其它氧氣來源，通常為氣態，於包含鈷離子及錳離子
15 之經過溴加強之催化劑存在下，經甲基取代之苯及萘進料，其中該甲基取代基位置係與所需芳香族羧酸產物中之羧基位置相對應，二進料於水性乙酸溶劑進行液相氧化而製備。氧化反應為放熱反應，獲得芳香羧酸連同高-及低-
20 分子量副產物，包括芳香族進料之部分或中間氧化產物，及乙酸分解反應產物諸如甲醇、乙酸甲酯、及甲基溴。也產生水作為副產物。芳香族羧酸常見係溶解於或呈懸浮固體懸浮於液相反應混合物，常見係經由結晶技術及固-液分離技術回收，典型伴隨有進料之氧化副產物。

放熱氧化反應典型係於適當反應容器中於升高之溫度

及壓力進行。液相反應混合物維持於容器，由於放熱氧化反應結果所形成之氣相由液相中氣化，且從反應器移除來控制反應溫度。氣相包含水蒸氣、氣化乙酸反應溶劑及少量氧化副產物，包括溶劑及進料副產物二者。通常也含有

5 氧化未耗用的氧氣、少量未反應之進料、碳氧化物，及當該方法之氧源為空氣或其它含氧氣態混合物時，也含有氮氣及該來源氣體之其它惰性氣態組分。

經由液相氧化反應所產生之高溫及高壓蒸氣相可能為可回收再利用之乙酸反應溶劑、未反應的進給材料及反應

10 副產物及能量之潛在有價值的來源。但該高溫及高壓蒸氣相之相當高水含量、高溫及高壓以及由於諸如氣態甲基溴、乙酸溶劑及水等組分造成的腐蝕性本質也對分離或回收再利用組分以及回收其能量含量上帶來技術上及經濟上的挑戰。進一步，於回收的製程流中維持未被分離的雜質

15 若對其它製程之面相或產品品質造成不良影響則可能妨礙該製程流的再度使用。

用於重要用途之聚酯諸如纖維及瓶子的製造上，通常以純化後的芳香族羧酸形式為較佳，原因在於雜質諸如氧化期間由芳香族進料所產生之副產物，及更常見地，多種

20 經羰基取代之芳香族物種已知於由酸所製造的聚酯中造成著色或與該聚酯的著色有交互關係，如此轉而造成該聚酯轉化成的產物之不對色。

較佳具有較低雜質含量之對苯二甲酸及其它芳香族羧酸之純化形式，諸如純化的對苯二甲酸或「PTA」係經由

於溶液中於升高的溫度及壓力下，使用貴金屬催化劑經由
催化氫化較非純質形式之酸而製備，該酸諸如包含芳香族
羧酸及經由芳香族進料之液相氧化所產生之副產物之粗產
物，或所謂之中等純度產物。純化不僅可由粗產物及中等純
5 度產物中移除雜質，特別為主要雜質4-羧基苯甲醛，同時也
可降低色體的含量及金屬、乙酸及溴化合物之含量。於商業
實務中，烷基芳香族進料進行液相氧化成為粗產物芳香族羧
酸，及粗產物之純化經常係於連續整合方法中進行，其中來
自於液相氧化之粗產物係用作為純化之起始物料。

10 由此等商業製造程序中減少或去除雜質、色體及碳氧
化物產生持續構成挑戰。一種解決之道係由經甲基取代之
苯及萘進料以外的進料製造芳香族羧酸之替代方法。

美國能源部(「DOE」)晚近發現一種由生質加工處理結
果發現12種頂層化學積木，報告於DOE能源效率與再生能
15 源局之生質報告，名稱得自生質之化學品之最高附加價
值，第一卷：來自糖及合成氣體之可能候選者篩檢結果，
2004年8月。DOE所識別出的12種積木中包括2,5-呋喃二羧
酸。DOE提議將2,5-呋喃二羧酸用於商用化學品諸如聚酯的
製造。

20 一般已知生質碳水化合物可藉催化轉化成為果糖及其
它糖類。於容易脫水的條件下，此等糖類隨後被轉成5-羥
基甲基糠醛，又容易被氧化成為2,5-呋喃二羧酸。曾經報告
每年生質產量約為2兆噸，其中95%係呈碳水化合物形式，
而總碳水化合物中只有3%至4%目前被用於食物及其它用

途。如此，有豐富的未被利用的生質碳水化合物供應源，可能可用於製造全然可再生再利用之基於非石油的商品。

如此，期望提供一種由習知烷基芳香族進料以外之進料諸如對二甲苯製造對苯二甲酸之方法，該方法不僅可減少或去除雜質、色體及碳氧化物的產生，同時也可免除於目前商用製程中之純化步驟的需求。也期望該製程中所利用的替代進料係來自於生質。

【發明內容】

發明概要

10 本發明於其實施例及特徵中，本發明方法包含2,5-呋喃二羧酸酯與乙烯於溶劑存在下反應來製造二環醚；及然後將該二環醚脫水。

於本發明之一個實施例中，2,5-呋喃二羧酸酯係衍生自生質，因而由生質碳水化合物進行催化分解或微生物分解來製造糖果、蔗糖或其混合物，然後糖類被轉成5-羥基甲基糠醛，及5-羥基甲基糠醛容易被氧化成為2,5-呋喃二羧酸酯。

本發明方法可有效率且有效地製造對苯二甲酸，其純度可媲美來自於對二甲苯氧化之粗產物藉氫化純化之習知PTA，同時可減少或去除於商用實務中經由經甲基取代之
20 苯進料進行液相氧化所產生的雜質、色體及碳氧化物。

於另一個面相中，本發明提供一種包含小量2,5-呋喃二羧酸作為雜質之對苯二甲酸組成物，其中該對苯二甲酸具有碳-14同位素對碳-12同位素之比約為 1.5×10^{-12} 比1。

本發明也提供一種具有純度足夠直接經由與至少一種

二醇反應而轉化成為適合用於製造纖維及薄膜之聚酯而無需額外純化之對苯二甲酸組成物，包含低於約25 ppm 2,5-呋喃二羧酸為雜質。

【實施方式】

5 較佳實施例之詳細說明

本發明係針對一種對苯二甲酸(TA)之製法及新穎TA組成物。根據本發明，2,5-呋喃二羧酸酯與乙烯於溶劑存在下製造二環醚，及然後該二環醚經脫水。所得TA具有可媲美經由得自對二甲苯氧化之粗產物藉氫化純化之習知PTA之
10 純度，該純度足夠直接轉化成為纖維及薄膜。

根據一個實施例，2,5-呋喃二羧酸酯係衍生自生質。「生質」一般定義為用作為燃料或能源之植物材料、植被或農業廢料。基於取自空氣樣本之目前碳-14對碳-12之自然豐富量，生質碳之碳-14同位素對碳-12同位素之比通常熟諳技藝
15 人士已知為約 2×10^{-12} 比1。

當衍生自生質之2,5-呋喃二羧酸酯用於實施本發明時，於蓋格計數器上測量，所得TA具有碳-14同位素對碳-12同位素之比約為 1.5×10^{-12} 比1，或每分鐘每克碳衰變12次。

此外，不似衍生自石油精煉之烷基芳香族進料所製造
20 的習知PTA，根據本發明衍生自生質之TA組成物含有小量2,5-呋喃二羧酸(FDCA)作為雜質且不含污染物諸如4-羧基苯甲醛及色體。藉高壓液相層析術測定，衍生自生質之TA組成物中之FDCA存在量典型至少約為10 ppm。TA組成物中之FDCA之最大量較佳係低於約25 ppm。期望限制用於聚

酯之製造的TA組成物中之雜質含量，以免造成物理性質或機械性質的改變。如此，若有所需，經由使用溶劑諸如水結晶，可降低FDCA之雜質含量。但本發明TA組成物具有夠高純度，純度足夠經由與至少一種二醇直接反應轉化成為適合用於製造纖維及薄膜之聚酯而無需任何額外純化。

於本發明之一個面相中，可使用之2,5-呋喃二羧酸酯為FDCA。熟諳技藝人士一般已知生質進行催化分解或微生物分解來製造果糖與蔗糖之混合物。生質也可藉二階段式水解方法轉成糖類，說明於美國專利案4,427,453，該案全文以引用方式併入此處。於第一階段中，生質經軋碎，且於約135°C至190°C之溫度，於足夠維持液體混合物之壓力下使用稀無機酸處理約0.05分鐘至20分鐘。於第一階段中，主要為半纖維素及若干纖維素被水解成為糖類。然後反應容器被快速減壓來閃蒸去除水解產物。其次，於第二階段中殘餘物被加熱至約210°C至250°C藉加壓來維持液相，再度使用稀無機酸處理歷時約0.05分鐘至20分鐘。然後反應器快速減壓來閃蒸去除水解產物而製造糖類。

然後此等糖類與酸催化劑透過去氫環化反應反應，結果獲得5-羥基甲基-2-糠醛(HMF)，說明於Zhao等人，科學，2007年6月15日，316，1597-1600；及Bicker等人，綠色化學，2003，5，280-284，以引用方式併入此處。於Zhao等人中，糖係於離子性液體存在下於100°C以金屬鹽諸如氯化鉻(II)處理3小時，獲得70% HMF產率。於Bicker等人中，經由次臨界或超臨界丙酮作為溶劑及硫酸作為催化劑於高

於180°C之溫度作用約2分鐘，糖類被去氫環化成為HMF，獲得接近70%選擇性之HMF產率。

然後HMF容易被氧化成為FDCA，如Merat等人述於FR 2669634，以引用方式併入此處。於Merat等人中，鉑-鉛催化劑於氧之存在下及水性鹼性條件下用來於室溫(約25°C)歷2小時時間將HMF氧化成為FDCA，而達成HMF之完全轉化，及酸化後之FDCA產率為94%，具有純度約為99%。

於本發明之另一個實施例中，FDCA可藉任一種習知方法而由非生質來源合成，諸如藉HMF之原位氧化合成，述於Kroger等人，催化論題，2000，13，237-242；藉銀-銅試劑氧化合成，述於美國專利案3,326,944；及電化學氧化成為FDCA，如Grabowski等人，PL 161831之討論，以引用方式併入此處。此種非生質來源包括但非限於2,5-二甲基呋喃。

使用FDCA實施本發明之適當溶劑包括水、二甲亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、C₁至C₁₀醇、C₂至C₆酮及C₂至C₁₀酯。水為較佳溶劑。添加劑諸如鹼金屬氫氧化物及鹼土金屬氫氧化物視需要也可用於水中來將FDCA轉成更佳水溶性鹽，且提高FDCA之反應性。適當鹼及鹼土金屬氫氧化物包括氫氧化鈉、鉀及鈣。FDCA於溶劑之濃度典型係於約5至約20重量百分比FDCA之範圍。

當FDCA與乙烯於溶劑存在下反應時，所製造之中間產物二環醚為7-噁-二環[2.2.1]庚-2-烯-1,4-二羧酸。乙烯可噴灑入或通氣入FDCA溶液。乙烯之用量係超過FDCA之用量，較佳相對於每莫耳FDCA至少2莫耳乙烯。

於本發明之另一面相中，有用之2,5-呋喃二羧酸酯為2,5-呋喃二羧酸二甲酯(DM FDCA)，亦即FDCA之二甲酯衍生物。典型地，經由FDCA與甲醇於質子酸催化劑諸如濃硫酸或磷酸存在下反應可衍生DM FDCA。FDCA與甲醇及磷酸組合，及然後於加壓下加熱至約200°C來維持液相歷時約6小時至9小時。

可用於使用DM FDCA實施本發明之適當溶劑包括芳香族烴類、二甲亞砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、C₁至C₁₀醇、C₂至C₆酮及C₂至C₁₀酯。以甲苯為較佳溶劑。經由添加催化量之路易士酸諸如鋁、硼、鋅或鈦鹽約5 ppm至約2000 ppm之範圍可進一步加強反應。

當DM FDCA與乙烯於溶劑存在下反應時，製造之中間產物二環醚為7-呯-二環[2.2.1]庚-2-烯-1,4-二羧酸二甲酯。

於本發明之另一面相中，有用之2,5-呋喃二羧酸酯為FDCA與DM FDCA之混合物。使用FDCA與DM FDCA之混合物時，可用於實施本發明之適當溶劑包括水、芳香族烴類、二甲亞砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、C₁至C₁₀醇、C₂至C₆酮及C₂至C₁₀酯及其混合物。

於溶劑存在下，2,5-呋喃二羧酸酯與乙烯之組合促成狄爾斯阿爾德(Diels Alder)反應而製造中間產物二環醚。中間產物二環醚為7-呯-二環[2.2.1]庚-2-烯-1,4-二羧酸酯。

當製造中間產物二環醚時，若來自於FDCA與乙烯反應之溫度維持使得反應熱足夠驅動脫水反應，則將出現二環醚之自發脫水。反應系統維持來驅動脫水之較佳溫度至少

約為100°C，且更佳約為200°C。自發脫水允許以一個步驟而由2,5-呋喃二羧酸酯製造TA，亦即，因二環醚之脫水可自動引發而無需於分開容器分離二環醚，故可於單一反應器製造TA。

- 5 於本發明之另一面相中，二環醚可藉任一種習知方法諸如過濾而分離，然後經由將二環醚溶解於溶劑諸如乙酸及加熱至沸騰，透過酸催化脫水反應進行脫水來促進終產物TA純化之容易程度。酸催化脫水反應為本發明相關之熟諳技藝人士一般已知。經由從TA可溶解於其中之溶劑諸如
- 10 水中再結晶，以及藉其它已知程序可進行純化。

- 2,5-呋喃二羧酸酯與乙烯之反應溫度及二環醚之脫水溫度皆須維持於約100°C至約250°C之範圍，且較佳係維持於約180°C至約210°C之範圍。於約10磅/平方吋表計(psig)至約2000 psig之範圍之壓力下，乙烯與2,5-呋喃二羧酸酯反
- 15 應。更佳，乙烯壓力係於約50 psig至約1000 psig之範圍，以約100 psig至約300 psig為最佳。2,5-呋喃二羧酸酯須反應歷時約60分鐘至約480分鐘，且較佳約90分鐘至約120分鐘。

經由將反應混合物冷卻至周圍溫度，然後由上清液中過濾出固體可回收TA。

- 20 本發明方法可無需使用習知烷基芳香族進料諸如對二甲苯而有效製造TA。經由2,5-呋喃二羧酸酯與乙烯於溶劑存在下反應來製造二環醚；以及然後將二環醚脫水，發明人出乎意外地發現可製造高純度TA組分。實際上，TA之純度可媲美習知經由將得自對二甲苯氧化反應之粗產物氫化

純化所得之PTA之純度，且該TA純度足夠經由與至少一種
二醇反應而直接轉化成適合用於製造纖維及薄膜之聚酯而
無需任何額外之純化。

此外，本發明方法不會製造於習知對二甲苯氧化法中
5 常見呈副產物而產生之部分氧化產物。此等副產物包括4-
羧基苯甲醛及其它污染物諸如對-甲苯甲酸、對-甲苯甲醛及
苯甲酸，全部皆為商用PTA方法常見之污染物。於對二甲
苯之液相氧化中產生呈為色體之乙酸分解常產生的碳氧化
物，由本發明方法也實質上缺如(亦即2,5-呋喃二羧酸酯之
10 脫羧酸反應可能製造微量二氧化碳)。

此外，本發明利用2,5-呋喃二羧酸酯作為替代進料，允
許製造TA而未使用乙酸、催化劑或氧氣，該等雜質於習知
PTA方法皆出現。須注意雖然於實施本發明時無需催化
劑，但可使用具有路易士酸性之非習知催化劑包括但非限
15 於鋅(II)鹽諸如乙酸鋅(II)或溴化鋅(II)及鐵(III)鹽諸如乙酸
鐵(III)來改良反應速率。此外，利用2,5-呋喃二羧酸酯，允
許使用可再生進料用於TA之製造。

此外，本發明之TA組成物可簡化或去除典型利用昂貴
鉀催化劑之習知純化步驟。

20 實例

下列實例用於本發明之舉例說明且教示熟諳技藝人士
利用本發明。此等實例絕非限制本發明或其保護範圍。

實例1

5克FDCA(得自大西洋化學公司(Atlantic Chemical

Company))及100克蒸餾之去離子(D&D)水於高壓鍋內組合
然後以乙烯加壓及加熱120分鐘。於反應時間過完後，將整
個單元冷卻及減壓，收集反應混合物(亦即由反應溶劑稱作
為「母液」所覆蓋之固體混合物)。然後此混合物藉過濾分
5 離獲得濾餅(亦即固體)及母液。濾餅及母液二者藉高壓液相
層析術(HPLC)分析。

如下表1所示，因經由提高溫度及壓力讓反應條件變成
更苛刻，故不僅於一個步驟亦即於單一反應容器內製造
TA，同時TA產率也增高。於實例1A之溫和條件下，其中100
10 psig乙烯用於100°C溫度，於120分鐘後藉HPLC並未觀察得
任何TA。於實例1B中，只將溫度升高至150°C，確實於母
液中製造微量濃度之TA。於實例1C中，只將壓力由100 psig
提高至200 psig，同時將溫度維持於100°C，母液中之TA濃
度增高。於實例1D中，經由將乙烯之壓力及溫度分別提高
15 至200 psig及200°C，發現濾餅含有可測定之TA濃度為372
ppmw。最後，於實例1E中，FDCA進料量由5克增加至10
克，且乙烯壓力更進一步提高至250 psig，同時將溫度維持
於200°C。反應混合物中，未觀察得任何不溶性固體。獲得
均質液體材料試樣且允許其乾燥而留下曾經可溶解於均質
20 液體中之固體。經由將蒸發試樣殘餘物稱重，除以母液總
重，乘以100，總固體濃度為4.2785 wt%。蒸發殘餘物中，
發現含有3,504 ppmw TA。

基於此等結果及FDCA之進料量，估算TA係以0.14
mol%產率製造。藉HPLC分析也觀察得7-噁-二環[2.2.1]庚

-2-烯-1,4-二羧酸之存在。如此，如表1驗證，本發明方法可由FDCA成功地製造TA。此外，由於未使用對二甲苯，故可不存在有對二甲苯氧化常關聯的4-羧基苯甲醛及色體之存在下製造TA。

5

表 1

實例號碼	1A	1B	1C	1D	1E
<u>反應器進料(克)</u>					
FDCA	5	5	5	5	10
D&D水	100	100	100	100	100
乙烯(psig)	100	100	200	200	250
溫度(°C)	100	150	100	200	200
時間(分鐘)	120	120	120	120	120
材料差額(%)	88	82	81	103	94
<u>產物</u>					
TA(母液)	無	0.801	4.56	N/A	N/A
TA(濾餅)	無	無	無	372	3,504

實例2

100克FDCA，800克甲醇，9.41克磷酸(85%)及1.26克水進給入裝配有進氣口及出氣口之高壓反應器內。反應器經密封、填充以氮氣及沖洗9次。然後關閉進氣口及出氣口，反應混合
 10 物攪拌及加熱至200°C歷9小時。反應器經冷卻、通風，收集878.95克總反應器內容物。對固體進行氣相層析分析，顯示下列氣相層析峰面積百分比：63% DM FDCA，21%一甲基FDCA，及14.9%未反應的FDCA。估計存在有1.1%未知產物。

經由過濾固體，由其它組分分離DM FDCA。固體以新鮮
 15 甲醇洗2次，然後於60°C於27 mmHg之輕度真空下乾燥來製造約44.813克固體。然後藉氣相層析術-質譜術分析此種材料，顯示下列規格化峰面積：95.0% DM FDCA，3.2%一甲基FDCA，及

1.90% FDCA。

5 5克DM FDCA及60.5克甲苯添加入巴爾(Parr)反應器內。反應器經密封及以乙烯加壓至250 psig。混合物以攪拌加熱至120-125°C，然後維持約7小時時間。反應器經冷卻及解除加壓，共收集60.125克反應器流出流。料漿經過濾，固體於65°C至70°C於周圍壓力下初步乾燥隔夜，然後於100°C及27 mmHg真空下乾燥30分鐘。過濾的固體分析顯示下列組分及以重量百分比表示之相對應濃度：39.7% DM FDCA，0.699%一甲基FDCA，0.011% FDCA及0.015% TA。

10 重複此程序，但溫度固定於190-195°C歷約5小時。分析固體顯示下列以重量百分比表示之濃度：39.1% DM FDCA，0.547%一甲基FDCA，0.21% FDCA，及0.021% TA。

基於此等結果，本發明方法由DM FDCA成功地製造TA，出乎意外地，並未製造任何對苯二甲酸二甲酯。熟諳技藝人士
15 預期二甲酯於整個反應順序中維持為分子之一部分。此外，因使用DM FDCA作為進料，而非使用習知烷基芳香族化合物，可於不存在有溶劑分解所常見之碳氧化物、雜質及色體之存在下製造TA。此外，此等發現顯示FDCA可直接使用或呈酯衍生物用於製造期望的產物TA。

20 雖然前文係就較佳或說明性實施例舉例說明本發明，但此等實施例絕非排它性或限制本發明。反而，本發明意圖涵蓋落入如隨附之申請專利範圍界定之本發明之精髓及範圍內之全部替代、修改及相當例。

【圖式簡單說明】

(無)

【主要元件符號說明】

(無)

五、中文發明摘要：

經由2,5-呋喃二羧酸酯與乙烯於溶劑存在下反應製造二環醚；及然後將該二環醚脫水而製備對苯二甲酸。本發明之方法可有效製造對苯二甲酸，同時減少或去除經由經甲基取代之苯進料之液相氧化而於商業實務上所產生的雜質、色體及碳氧化物。

六、英文發明摘要：

Terephthalic acid is prepared by reacting a 2,5-furandicarboxylate with ethylene in the presence of a solvent to produce a bicyclic ether; and then dehydrating the bicyclic ether. The process of the present invention effectively produces terephthalic acid, while reducing or eliminating the impurities, color bodies and carbon oxides produced in commercial practice by the liquid-phase oxidation of methyl-substituted benzene feedstocks.

十、申請專利範圍：

1. 一種對苯二甲酸之製造方法，包含：
 - a. 2,5-呋喃二羧酸酯(2,5-furandicarboxyate)與乙烯於溶劑存在下反應而製造二環醚；及
 - b. 將該二環醚脫水。
2. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該2,5-呋喃二羧酸酯係衍生自生質。
3. 如申請專利範圍第2項之方法，其中該2,5-呋喃二羧酸酯係經由包含下列步驟而衍生自生質：
 - a. 將該生質轉化成包含果糖、蔗糖及其混合物之糖；
 - b. 將該糖轉化為5-羥基甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural)；及
 - c. 將該5-羥基甲基糠醛氧化成為2,5-呋喃二羧酸酯。
4. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該2,5-呋喃二羧酸酯為2,5-呋喃二羧酸。
5. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該溶劑係選自於由水、二甲亞砷、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、C₁至C₁₀醇類、C₂至C₆酮類及C₂至C₁₀酯類所組成之組群。
6. 如申請專利範圍第5項之方法，其中該溶劑為水。
7. 如申請專利範圍第4項之方法，其中該二環醚為7-噁-二環[2.2.1]庚-2-烯-1,4-二羧酸。
8. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該2,5-呋喃二羧酸酯為2,5-呋喃二羧酸二甲酯。
9. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該溶劑係選自於由

芳香族烴類、二甲亞砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、C₁至C₁₀醇類、C₂至C₆酮類及C₂至C₁₀酯類所組成之組群。

10. 如申請專利範圍第9項之方法，其中該溶劑為甲苯。
11. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該二環醚為7-噁-二環[2.2.1]庚-2-烯-1,4-二羧酸二甲酯。
12. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該2,5-呋喃二羧酸酯為2,5-呋喃二羧酸與2,5-呋喃二羧酸二甲酯之混合物。
13. 如申請專利範圍第12項之方法，其中該溶劑係選自於由水、芳香族烴類、二甲亞砜、N-甲基-2-吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、C₁至C₁₀醇類、C₂至C₆酮類及C₂至C₁₀酯類及其等之混合物所組成之組群。
14. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該二環醚係當二環醚製造時被脫水。
15. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該二環醚係於該二環醚被脫水之前分離。
16. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該2,5-呋喃二羧酸酯係與乙烯反應；及該二環醚係於約100°C至約250°C範圍之溫度脫水。
17. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該2,5-呋喃二羧酸酯係與乙烯於約10 psig至約2000 psig範圍之壓力反應。
18. 如申請專利範圍第1項之方法，其中該2,5-呋喃二羧酸酯係反應約60分鐘至約480分鐘。
19. 一種經由如申請專利範圍第1項之方法所製造之對苯二

甲酸組成物。

20. 一種經由如申請專利範圍第3項之方法所製造之對苯二甲酸組成物。
21. 一種包含小量2,5-呋喃二羧酸作為雜質之對苯二甲酸組成物，其中該對苯二甲酸具有碳-14同位素對碳-12同位素之比約為 1.5×10^{-12} 比1。
22. 如申請專利範圍第21項之組成物，其中該2,5-呋喃二羧酸之數量係低於約25 ppm。
23. 一種具有純度足夠直接經由與至少一種二醇(glycol)反應而轉化成為適合用於製造纖維及薄膜之聚酯而無需額外純化之對苯二甲酸組成物，包含低於約25 ppm之2,5-呋喃二羧酸為雜質。
24. 如申請專利範圍第23項之組成物，其中該對苯二甲酸具有碳-14同位素對碳-12同位素之比約為 1.5×10^{-12} 比1。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)