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

[11] رقم البراءة: ١٩٧
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٥/٠٦/٢١هـ
الموافـــق: ٢٠٠٤/٠٨/٠٧م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** دومينكو سانفيليبو، ماريـا ليـوبيري، فرانسيسكو انسيوليوتي

[73] **مالك البراءة:** اينركيورشي اس.بي.ا
عنوانه: ١و٢- كورسوفينيسيا ١٦ و٣- فيلا برينتا ١٥، ميلان، ايطاليا،
سنام بروجيتي اس.بي.ا
عنوانه: كورسو فينيسيا ١٦،ميلان ،ايطاليا،
ايكوفويل اس.بي.ا
عنوانه: فيلا برينتا ١٥،ميلان ،ايطاليا

[74] **الوكيل:** سليمان ابراهيم العمار

[21] **رقم الطلب:** ٩١١٢٠٠٨٣

[22] **تاريخ الإيداع:** ١٤١٢/٠٢/١١هـ
الموافق: ١٩٩١/٠٨/٢١م

[24] **بداية سريان حقوق الملكية الفكرية:**
١٤٢٥/٠٦/٢١ هـ الموافق: ٢٠٠٤/٠٨/٠٧ م

[30] **بيانات الأسبقية:**
١٩٩٠/٠٨/٠١م ايطاليا [IT] ٩٠٢١١٦٠

[51] **التصنيف الدولي[٧] :**
Int. Cl.[7]: C07C 41/06

[56] **المراجع:**
براءة امريكية ٤٤٧١١٥٤ ١٩٨٤/٠٩/١١م
براءة امريكية ٤٨٤٧٤٣٠ ١٩٨٩/٠٧/١١م
براءة امريكية ٤٨٤٧٤٣١ ١٩٨٩/٠٧/١١م

[54] **اسم الاختراع:** عملية لتحضير ايثرات ألكيـل ثـالثي tertiary alkyl ethers وجهاز لتقطيرها

[57] **الملخص:** يتعلق هذا الاختراع بعملية لتحضير إيثرات الكيل ثالثي tertiary alkyl ethers وخاصة ميثيل – بيوتـيل – ثالثـي – ايثر methyl – tert – butyl – ether (MTBE) ، مـن الايزو اوليفينات iso - olefins والكحولات الاليفاتية aliphatic alcohols بواسطة برج تجزئة fractionation tower حيـث يتميز برج التجزئـة fractionation tower أساسـاً بجعل مخلوط التفاعل يتدفق خلال صحون محفزة في إتجاه عرضي بالنسبة لمحور برج التجزئة ذاته .

٩ عناصر حماية، ١٢ شكل

عملية لتحضير ايثرات ألكيل ثالثي tertiary alkyl ethers وجهاز لتقطيرها

الوصف الكامل

خلفية الاختراع :

يتعلق هذا الاختراع بعملية لتحضير tertiary alkyl ethers من الايـزو اوليفينـات - iso olefins والكحولات الاليفاتية aliphatic alcohols بواسطة التقطير النشط وبجهاز ملائم لذلك الغرض .

وفيما يلي ، يشار أحياناً الى تحضير methyl – tert – butyl – ether (MTBE) لغرض بسيط ، غير أنه لا يفهم من ذلك أن العملية تقتصر عليه فقط ، بل انها تصلح أيضا لتحضير كافـة إيثرات الكيل الثالثي الأخرى ، كما أن الاختلافات بين درجات الغليان الخاصة بالمكونات والنواتج تقع في نفس النطاق .

إن العملية طبقاً لهذا الاختراع تصلح للتطبيق في كافة الحالات التي تتوافق فيها ظـروف التفاعل مع التقطير ، والتي تكون درجة غليان واحد أو أكثر من المتفاعلات ، مختلفة عـن درجة غليان واحد أو أكثر من النواتج .

يتم الحصول على ميثيل – بيوتيل ثالثي إيثر (MTBE) علـى نطـاق صـناعي بمفاعلـة الايزوبيوتان isobutene المحتوي في تيار هيدروكربوني C_4 hydrocarbon ، مـع الميثـانول methanol في وجود محـفز ، يتكون بواسطة راتنجات ستيرين ثنائي فينيل بترين المسـلفنة styrene – divinylbenzene resins ، عند درجات حرارة قد تختلف عن درجة حرارة الغرفة ، وتصل الى حوالي ١٠٠° م (البراءة الامريكية رقم ٣٩٧٩٤٦١ والايطالية ١,٠١٢٦٨٦) .

من البراءة الايطالية رقم ١١٣٧٥٢٧ الصادرة باسم مقدم هذا الطلب ، فإنه يتم تفاعـل تحضير MTBE وكذلك فصل نـاتج تفاعـل MTBE المـذكور مـن الهيـدروكربونات

hydrocarbons والمركبات المصاحبة لها في جهاز واحد به صحون تجزئة ، والتي يجهز بعضها ببعض المهود beds المحفزة المكونة من حبيبات كروية محفزة .

وفي البراءة المذكورة يتضح إستخدام سلسلة من المناطق المحفزة ، بنحو خاص ، مع تيار متدفق لأعلى من السائل والبخار خلال كل مهد محفز والذي يكون المحفز فيه مغطى بالسائل ولسوء الحظ ، فإن العملية المكتشفة في البرءاة المذكورة ، تعاني في بعض الحالات من بعض العيوب بسبب انخفاض الضغط بشدة تحت تأثير المهد المحفز ، وخاصة تلك التي تستخدم مهوداً محفزة سميكة جداً .

وفي البراءة الامريكية الأحدث ، ٤٨٤٧٤٣١ ؛ ذُكِر أن أغلب تلك المشكلات المتعلقة بحركيات السائل يمكن حلها بجعل السائل يتدفق الى أسفل خلال المهد المحفز بينما يستمر تدفق البخار إلى أعلى .

وبغض النظر عن مميزات العملية فإن انخفاض الضغط خلال المهد على أية حال قد لا يزال مرتفع نسبياً .

وصف عام للاختراع

لقد وجد مقدم هذا الطلب أنه بجعل الطبقة السائلة تتدفق في إتجاه عرضي خلال المهد المحفز ، يصبح بالإمكان تقليص انخفاض الضغط بدرجة كبيرة .

تتضمن العملية وفقاً لهذا الاختراع تحضير tertiary alkyl ethers ، وخاصة methyl-tert.-butyl-ether (MTBE) من الايزوأوليفينات والكحولات الاليفاتية ، الخطوات التالية :

يغذى مخزون الهيدروكربونات المحتوي على الايزوأوليفين والذي قد يحتوي أيضاً على قسم من الكحول الأليفاتي alifatic ، في برج التجزئة المزود بصحون trays ، حيث أن البعض منها مجهز بمهود محفزة ، تتكون على سبيل المثال ، من sulfonated styrene resins styrene وبالإمكان تكون قد فصلت عن بعضها بمجموعات من صحون التقطير التقليدية أو بواحدة

منها فقط (أو صحون مثقوبة أو صمامية أو ذات رؤوس فقاعية) . يغذى جزء من الكحول الاليفاتي على الأقل ، بمفرده ، عند نقطة تقرب من قمة برج التجزئة .

يفاعل الايزوأوليفين iso-olefin المذكور مع الكحول المذكور ، فوق مهد محفز يحمل صحون بحيث تتغمر الصحون ومعها المهود المحفزة في مخلوط التفاعل .

يفصل الناتج الإيثيري عن باقي المركبات على صواني التقطير وفوق الصحون الحاملة للمهد المحفز ، بحيث يحصل على إيثر نقي بالفعل مع التيار الناتج في القاع ؛ كما يحصل على الهيدروكربونات hydrocarbons غير المتفاعلة من المخزون ، وربما على الكحول على هيئة مخاليط ايزوتروبية azeotropic مع الهيدروكربونات ، مع التيار المتجه للقمة ، وتتميز العملية بأنه في برج التجزئة المجهز بالصحون المذكور ، الاسطواني الشكل في الواقع ، والذي يتكون فيه إيثر – الكيل ثالثي. تجرى عملية فصل الكيل ثالثي إيثر المذكور من الهيدروكربونات المرافقة وبقية المركبات ، كما يتدفق مخلوط السوائل المتفاعلة خلال المهود المحفزة الموضوعة فوق الصحون المحفزة في اتجاه عرضي على محور برج التجزئة نسبياً .

يقصد من المصطلح " عرضي " أنه يشمل أيضاً المصطلح " قطري بالنسبة للمهود المحفزة " وبنحو خاص ، يمكن للطبقة السائلة أن تتدفق خلال المهد المحفز من الخارج الى الداخل ، أي من جدار الجانب الخارجي للمهد ذاته ، نحو الجدار الداخلي ؛ أو من الداخل الى الخارج ، أي من جدار الجانب الداخلي للمهد ذاته ، نحو الجدار الخارجي ، أو من طرف أحد الجوانب نحو طرف الجانب الاخر ، أي من طرف جانب المهد بالقرب من المخرج السفلي الذي ينقل السائل من الصحن العلوي ، نحو الجدار المقابل للمهد المحفز ذاته .

تجرى العملية وفقاً لهذا الاختراع عند ضغط يتضمن مدى قدره ٢٠٠ – ٣٠٠ Kpa ، ويفضل ٥٠٠ – ٢٠٠٠ Kpa ، وعند حرارة تتضمن مدى قدره حرارة الغرفة الى ٢٠٠° م ويفضل ٤٥° م – ١٥٠° م ويفضل بقاء معدل التكثيف في برج التجزئة في مدى ٠,٥ – ١٥ ويفضل صفر – ١٠ .

يتخذ الحفاز شكل الحبيبات او الجسيمات الاسطوانية او الكروية ، ويتكون عموماً من حبيبات من أي شكل كان ، حسب ما يفيد في عملية إنتاجه واستخداماته . وقد يكون حجم الحفاز صغيراً مثل الحبيبات الكروية التي يتراوح قطرها بين ٠,٥ الى ١ مم . يتمثل جانب آخر من الاختراع الحالي في جهاز ملائم للاستخدام في أية عمليات من التقطير النشط مثل تلك العمليات التي تجرى فيها التفاعلات ، التي تشمل توازن كيميائي تنفصل فيه النواتج عن المتفاعلات بسهولة عن بعضها ، نظراً لتباين خصائصها التطايرية التي تجعلها سهلة الإنفصال عن بعضها وبشكل مفيد الكيل ثالثي من الناحية الصناعية .

بشكل عام ، يناسب ذلك الجهاز عمليات تحضير ايثرات الكيل ثالثي مثل MTBE و ETBE (ايثيل - بيوتيل ثالثي ايثر) و TAME (الكيل ثالثي - ميثيل ايثر) ، لتحضير الكيومين cumene من البروبين propene والبنزين benzene ، ولتحضير الايزوبيوتين من MTBE ، ولأكلة الايزوبارفينات isoparaffins مع الاوليفينات olefins .

يتميز الجهاز الخاص بالتقطير النشط ، والمتضمن واحدة أو أكثر من المناطق المحتوية أساساً على صحن محفز وقد تحتوي على صحن تقطير تقليدي واحد ، بأن الصحن المحفز تتكون من عنصر واحد أو أكثر ، وكل منها يتضمن مهداً محفزاً ومخرجين سفليين وغرفة غير محفزة ، مع تزويد المهد المحفز بحامل مناسب له القدرة على السماح للمخلوط السائل المتفاعل بالتدفق خلال المهد ذاته ، في اتجاه عرضي نسبياً مع محور الجهاز ذاته بحيث يحتفظ بالمحفز مشحوناً فيه .

شرح مختصر للرسومات

فيما يلي وصف مفصل لهذا الاختراع بالرجوع الى الرسومات المرفقة ، التي توضح أشكالاً غير محددة للتجسيم العملي .

بنحو خاص تتعلق الرسومات المذكورة بمختلف الأشكال الخاصة بمناطق الحفز في برج التجزئة ، وتلك الاشكال تجعل تدفق مخلوط التفاعل ممكناً بالاتجاه العرضي وخاصة في الاتجاه القطري خلال مهود الحفز .

وللتبسيط ، فقد ذُكِرتْ صحون الحفز في الاشكال المذكورة ، بحيث تتكون من عنصر واحد فقط .

الوصف التفصيلي

يبين شكلاً ١ وَ ١ (أ) و (ب) منطقة من الجهاز ، التي تشمل على صحن واحد من النوع التقليدي (١) ، وهي قد تكون صحون مثقوبة او صحون - صمامية أو صحون ذات غطاء فقاعي ، كما تتضمن صحون محفزة واحدة (٢) ، والتي تتضمن مهداً محفزاً (٣) ، ومخرجين سفليين (٤) و (٥) ، وغرفة غير محفزة (٦) .

يتدفق مخلوط التفاعل السائل (٧) إلى أسفل خلال المخرج السفلي (٥) الى صحن التقطير (١) ، والذي يتدفق منه متجهاً الى اسفل نحو صحن الحفز (٢) خلال المخرج السفلي (٤) ، متدفقاً خلال المهد المحفز (٣) في اتجاه عرضي نسبياً مع محور الجهاز ، من جدار الجانب الخارجي للمحفز ذاته ، نحو الجدار الداخلي للمهد المذكور .

وبعد أن يتدفق مخلوط التفاعل السائل خلال المهد المحفز (٣) فإنه يتدفق داخل الغرفة غير المحفزة (٦) ثم يسرى خلال المخرج (٥) ، إلى منطقة منخفضة في الجهاز ، والتي بدورها قد تكون مجهزة بصحن تقطير واحدة او اكثر ، او بصحن حفز او اكثر او بواحد أو اكثر من كل النوعين معاً .

يكون فقط الجزء السفلي من صحن الحفز مثقوباً في منطقة تقابل المهد المحتوى على الحفاز (٣) ، بينما يفضل أن يكون الجزء العلوي (٩) للوحة المذكورة مغلقاً او مثقوباً في منطقة مقابلة للمهد المذكور ، ويكون مفتوحاً في منطقة مقابلة للغرفة غير المحفزة (٦) . يرتفع البخار (١٠) المتدفق خلال القاع (٨) ثم يتلامس مع جزء من المهد المحفز (٣) ويترك الغرفة غير المحفزة (٦) ، ويصل في النهاية الى صحن التقطير (١) .

في شكلي ٢ (أ) و (ب) تتضح منطقة من الجهاز ، والتي تماثل أساساً الجزء الموضح بيانياً في شكل ١ ، بالفعل وَ ١ (أ) فيما عدا أن الجزء (٨) من قسم المفاعل من الصحن

(٢) يكون أيضاً مثقوباً في منطقة منه تقابل الغرفة غير المحفزة (٦) . وبتلك الطريقة ، يمر جزء من البخار (١٠) متعدياً المهد المحفز جانبياً .

في شكل ٣ وَ ٣ (أ) ، تتضح منطقة من الجهاز ، والتي تماثل فعلياً ، الجزء الموضح بيانياً في شكل ٢ وَ ٢ (أ) فيما عدا أن الجزء الاسفل (٨) يكون مثقوباً فقط في المنطقة المقابلة للغرفة غير المحفز (٦) ، وبتلك الطريقة ، يجتاز البخار (١٠) بأكمله المهد المحفز .

في شكلي ٤ (أ) و (ب) ، نلاحظ منطقة من الجهاز ، والتي تماثل في الواقع ، المناطق الموضحة بيانياً في الشكلين السابقين ، عدا أن داخل المهد المحفز (٣) مزود بانابيب (١١) ، يرتفع خلالها البخار (١٠) ، من الصحن أسفل الصحن (٢) نحو الصحن (١) . والجزء (٨) غير مثقوب ، ولكنه مثقوب في منطقته المقابلة للانابيب المذكورة لمساعد البخار (١٠) على الارتفاع خلالها .

وفي الاشكال ٥ و ٦ و ٧ و ٨ ، تتضح مناطق من الجهاز ، تماثل في الواقع ، تلك التي بينت بياناً في الاشكال ١ و ٢ و ٣ و ٤ ، فيما عدا أن المخلوط السائل المتفاعل يتدفق خلال المهد المحفز (٣) من جدار الجانب الداخلي للمهد نحو جدار الجانب الخارجي للمهد المذكور ، مع إتجاه التدفق عرضياً بالنسبة لمحور الجهاز ذاته .

وبعد التدفق خلال المهد المحفز (٣) ، يسري المخلوط السائل المتفاعل داخل الغرفة غير المحفزة (٦) وخلال المخرج السفلي (٥) فإنه ينغمر في منطقة الجهاز السفلية ، وهي التي قد تجهز ، بدورها ، بصحن تقطير واحد او اكثر وبصحن حفز واحد أو أكثر او بواحدة او اكثر من كل منهما معاً .

وفي الأشكال ٩ و ١٠ و ١١ و ١٢ تتضح مناطق من الجهاز ، والتي تشبه في الواقع ، تلك المناطق الموضحة بيانياً في الاشكال ١ و ٢ و ٣ و ٤ أو في الاشكال ٥ و ٦ و ٧ و ٨ فيما عدا أن المخلوط السائل المتفاعل يتدفق خلال المهد المحفز (٣) بحيث يكون تدفقه يتجه إلى عرض الجهاز بالنسبة لمحوره ومن طرف احد جوانبه الى طرف الجانب الاخر ، أي من

الجدار الجانبي بالقرب من المخرج السفلي الذي ينقل السائل من القسم العلوي للجهاز ، إلى الجانب المقابل للمهد المحفز ذاته .

وعند استخدام مجموعة عناصر فوق الصحن المحفز ذاته ، ويمكن اشتراك مخرج او اكثر مع مجموعة العناصر المذكورة أيضاً .

٥ **مثال**

بتغذية مخزون من الهيدروكربونات يشمل هيدروكربونات C_4 مشبعة وغير مشبعة تحتوي على ١٥ ٪ بالوزن من الأيزوبيوتان ، في جهاز من النوع ذاته الموضح بيانياً في الاشـــكال ، يكون مجهزاً بمجموعة من المهود المحفزة المحتوية على راتنج سلفونات ستيرين ثنائي فينيل بترين كمحفز ، وبصحون تقطير ، ومع التشغيل وفقاً لعملية هذا الاختراع تحت ضغط يناهز ١٠ بار ، بمعدل تكثيف قدره ١ وعند درجات حرارية تتراوح بين ٦٥° م و ١٤٠° م ، أمكـــن تحول الايزوبيوتين الى MTBE بنسبة أعلى من ٩٥ ٪ .

١٠

يتم الحصول على تيار القاع من MTBE بنقاوة عالية ، كما أن الناتج العلوي يخلو بالفعل من MTBE .

وقد حصل على تلك النتيجة بتركيب صحن تقطير واحدة بين صحون الحفز .

عناصر الحماية

١ ١ - عبارة عن عمليـــة لتحضـــير tertiary alkyl ethers من أيزوأوليفيـــنات
٢ iso-olefins وكحولات أليفاتية aliphatic alcohols (كحولات دهنية) ، وتشتمل
٣ هذه العملية على الخطوات التالية :
٤ التغذية بمادة التغذية الخام المحتوية على الأقل على الـــ "أيزو – أولـــيفين" – iso
٥ olefin إلى برج التجزئة fractionation tower (برج التقطير التجزيئـــى) المجهـــز
٦ بصحون trays (أحواض مسطحة) ، حيث يتم تجهيز الصـــحون أو الأحـــواض
٧ المذكورة بمهود beds محفزة ثابتة ؛
٨ التغذية بجزء على الأقل من الكحول الأليفاتى aliphatic alcohols (الدهني) عنـــد
٩ نقطة تكون بالقرب تماما من قمة برج التجزئة fractionation tower ؛
١٠ إجراء تفاعل الـــ "أيزو – أوليفين" iso – olefin المذكور مع الكحـــول alcohol
١١ المذكور على طبقة المهد المحفز الثابت الحاملة للصحون المتباعدة (بمسافات فيمـــا
١٢ بينها) ، وبطبقات المادة المحفزة الثابتة تكون مغمورة فى خليط المواد المتفاعلـــة ،
١٣ وذلك لتكوين منتج من tertiary - alkyl - ethers ؛
١٤ فصل منتج tertiary - alkyl - ethers عن أى هيدروكربون hydrocarbon غـــير
١٥ متفاعل ، وأى كحول alcohol غير متفاعل والمخاليط الأيزوتروبيـــة azeotropic
١٦ للكحول alcohol (التي تتساوى فيها نسبة بخار السوائل مع نســـبة الســـوائل
١٧ الممزوجة) ويتم الحصول على الهيدروكربون hydrocarbon كإيثير ethers نقـــي
١٨ بصفة أساسية وكتيار قاعي (سفلي) للمنـــتج ، مـــع الحصـــول علـــى أيـــة
١٩ هيدروكربونات hydrocarbons غير متفاعلة ، وأية كحـــولات alcohols غـــير
٢٠ متفاعلة ومخاليط أيزوتروبية azeotropic mixtures كتيار علوي ؛
٢١ حيث يتم فى برج التجزئة fractionation tower المذكور والمجهز بالصحون trays

تدفق خليط المادة المتفاعلة السائلة من خلال الطبقات السفلية الثابتة المحفـــزة فى الصحون trays المحفزة وفى الإتجاه المتقاطع (أو الاعتراضى) بالنسبة لمحور بـــرج التجزئة fractionation tower .

٢ – عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم (١) ، حيث يتدفق فيهـــا خلـــيط المـــادة المتفاعلة (السائلة) فى الإتجاه القطري بالنسبة لمحور البرج .

٣ – عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم (١) ، حيث يتدفق فيها خليط المادة المتفاعلة (السائلة) فى الإتجاه العرضي بالنسبة لمحور البرج ، من أحد الطرفين إلى الطـــرف الآخر للمهود beds المحفزة المرتبة على الصحون trays المحفزة .

٤ – عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم (١) ، حيث يتم فيها تنفيذ التفاعل المُكـــوِّن لـــ tertiary alkyl ethers والفصل عند ضغط يكون فى حدود مدى يتراوح بين ٢٠٠ الى ٣٠٠ kpa وفى درجة حرارة تكون فى حدود مدى يتراوح بين درجة حرارة الغرفة إلى ٢٠٠°م .

٥ – عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم (٤) ، حيث يكون فيها الضغط فى حـــدود مدى يتراوح من ٥٠٠ إلى ٣٠٠٠ kPa ، وتكون فيها درجة الحرارة فى حـــدود مدى يتراوح من ٤٥°م إلى ١٥٠°م.

٦ – عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم (١) ، حيث يكـــون فيهـــا tertiary alkyl ether عبارة عن methyl-tert-butyl-ether (MTBE) .

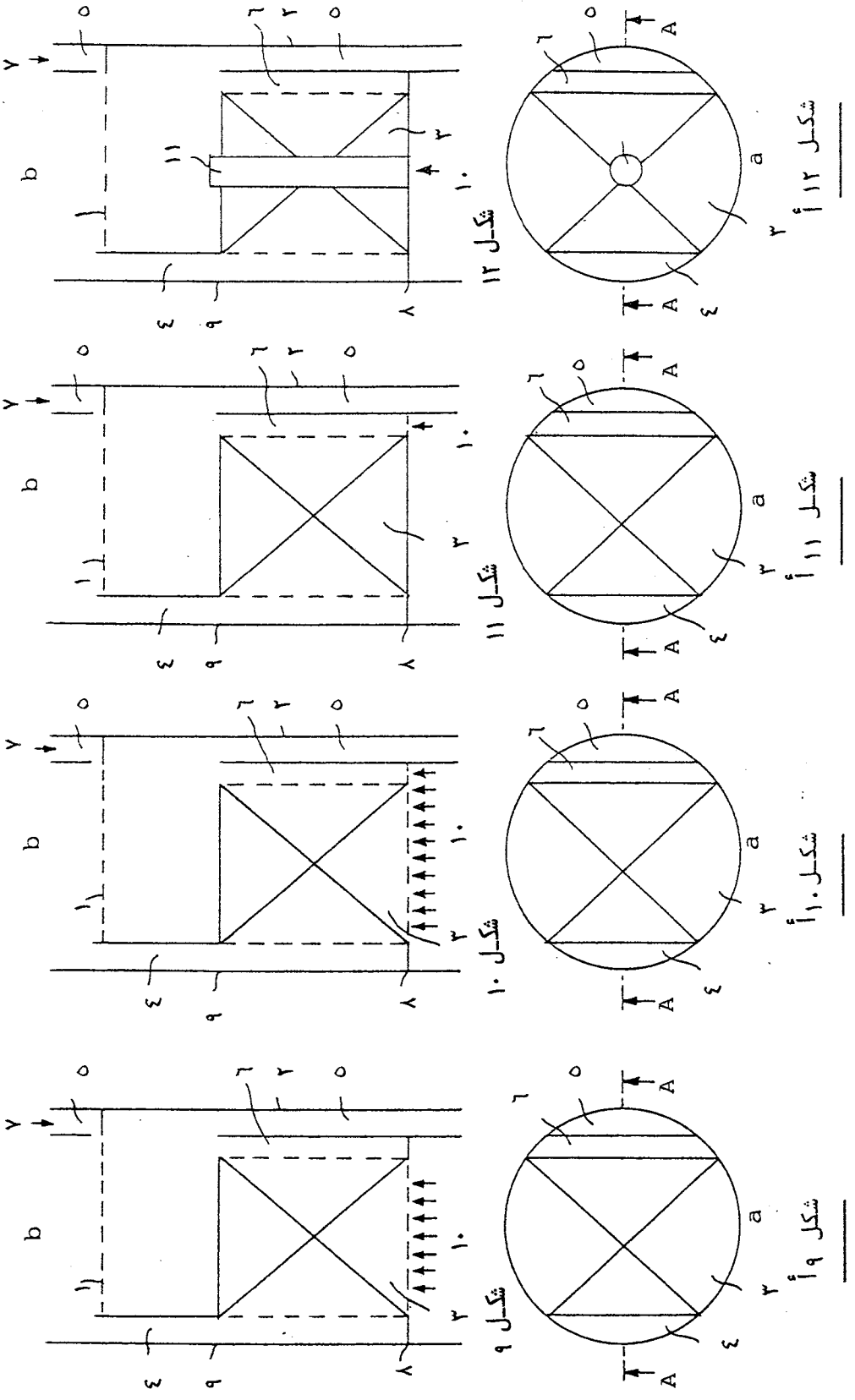
٧ – عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم (١) ، حيث تتم فيها التغذية بجـــزء مـــن الكحول الأليفاتى aliphatic alcohol (الدهني) ودفعه معاً مع مادة التغذية الخـــام المكونة من الـــ أيزو — أوليفين iso – olefin .

١ ٨ – عملية وفقاً لعنصر رقم (١) ، حيث تكون فيها الصحون trays المجهزة
٢ بالمهود beds المحفزة منفصلة كل منها عن الأخرى بصحن tray تقطير تقليدي
٣ واحد على الأقل .

١ ٩ – عملية وفقاً لعنصر الحماية رقم (١) ، حيث يأخذ فيها برج التجزئة
٢ fractionation tower شكلاً إسطوانياً ويتم وضعه بصورة رأسية .

b
شكل ١
شكل ١أ
شكل ٢
شكل ٢أ
شكل ٣
شكل ٣أ
شكل ٤
شكل ٤أ
A
a

شكل ٥
شكل ٦
شكل ٧
شكل ٨
شكل ٥أ
شكل ٦أ
شكل ٧أ
شكل ٨أ



شكل ٩

شكل ٩أ

شكل ١٠

شكل ١٠أ

شكل ١١

شكل ١١أ

شكل ١٢

شكل ١٢أ