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

[11] رقم البراءة: ١٥٣٠
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٧/١٠/١٤هـ
الموافق: ٢٠٠٦/١١/٠٥م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: مايكل جيمس موسكت
[73] مالك البراءة: بي بي كيميكالز ليمتد
عنوانه: شيرتسي رود، صنبوري - اون - ثيمز، دبليو ١٦ ٧بي بي، ميدلسيكس، بريطانيا
[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار

[21] رقم الطلب: ٩٩٢٠٠٦٥٧
[22] تاريخ الإيداع: ١٤٢٠/٠٧/٠٢ هـ
الموافق: ١٩٩٩/١٠/١١ م

[51] التصنيف الدولي[٧]:
Int. Cl.[7]:C07C 51/12, B01J 19/00

[56] المراجع:

براءة أمريكية	٥٢١٠٣٢٢	١٩٩٣/٠٥/١١م
براءة أمريكية	٥٥١٠٥٢٤	١٩٩٦/٠٤/٢٣م

اسم الفاحص: بهجت قاسم بابور

[54] اسم الاختراع: عملية المعالجة بالكربونيل

[57] الملخص: طريقة للتحكم في تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل حيث يتم إنتاج حمض خليك بشكل مستمر عن طريق شحن (تمرير) أول أكسيد الكربون خلال صمام تحكم وميثانول و/أو مشتق فعال منه، حيث يتم في المفاعل على الحفاظ على تركيبة، تفاعل سائله تتضمن على الأقل ٥ ٪ وزن/ وزن من خلال اثيل، تركيز محدود من الماء، من ١ إلى ٣٠ ٪ من يوديد مثل، فلز نبيل من المجموعة ٨ كعامل حفاز، واختيارياً مثير واحد على الأقل وحمض الخليك المكون لباقي التركيبة حيث تتضمن هذه الطريقة الخطوات التالية:

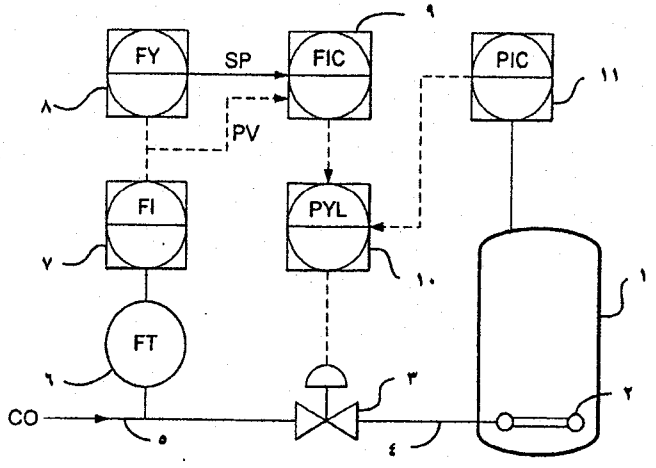
(١) قياس تدفق أول أكسيد الكربون خلال صمام التحكم،

(٢) إجراء حساب خلفي (أساسي) للوصول لمعدل تدفق أول أكسيد الكربون مقاس زمنياً ،

(٣) إضافة قيمة ثابتة لتدفق أول أكسيد الكربون الزمني للوصول إلى اقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون ،

(٤) معلومات مغذية تتضمن أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون الذي تم حسابه إلى نظام تحكم والذي يعمل بطريقة لا تسمح لمعدل تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل بأن يتجاوز أقصى معدل تدفق المحسوب في أي وقت .

٨ عناصر حماية، ٤ أشكال



الشكل (١)

عملية المعالجة بالكربونيل

الوصف الكامل

خلفية الاختراع:

يتعلق هذا الاختراع، بوجه عام، بعملية المعالجة الكربونيلية (المعالجة بواسطة كربونيل) لإنتاج حمض خليك وتحديداً بعملية لإنتاج حمض خليك عن طريق المعالجة الكربونيلية لميثانول و/أو مشتق فعال منه في وجود فلز نبيل من المجموعة ٨ كعامل حفاز، هاليد هيدروكاربيل كعامل حفاز مصاحب واختيارياً مثير (مادة تزيد من فعالة العامل الحفاز).

وعمليات الطور السائل المتجانس لإنتاج حمض خليك بتفاعل أول أكسيد كربون ذو فلز نبيل من المجموعة ٨ كعامل حفاز وهاليد هيدروكاربيل كعامل حفاز مصاحب معروفة تماماً. ويتم وصف العملية التي تستخدم الفلز النبيل روديوم كعامل حفاز مثلاً، في البراءة البريطانية ١٢٣٣١٢١-أ-؛ البراءة الأوروبية ٠٣٨٤٦٥٢-أ؛ والبراءة الأوروبية ٠٣٩١٦٨٠-أ. ويتم وصف العملية التي تستخدم الفلز النبيل ايريديوم كعامل حفاز مثلاً في البراءة البريطانية ١٢٣٤١٢١-أ-، البراءة الأمريكية ٣٧٧٢٣٨٠-أ، البراءة الألمانية ١٧٦٧١٥-أ، البراءة الأوروبية ٠٦١٩٩٧-أ، البراءة الأوروبية ٠٦١٨١٨٤-أ، البراءة الأوروبية ٠٦١٨١٨٣-أ، البراءة الأوروبية ٠٦٥٧٣٨٦-أ والبراءة الدولية ٩٥/٣١٤٢٦-أ. ويتم إجراء عمليات المعالجة الكربونيلية لإنتاج حمض خليك في وجود إما روديوم أو ايريديوم كعامل تحفيز عملية المعالجة الكربونيلية تجارياً في عدة مواقع على مستوى العالم.

ويصف هوارد وآخرون في Catalysis Today، ١٨ (١٩٩٣) ٣٢٥-٣٥٤ المعالجة الكربونية المحفزة بواسطة روديوم وايريديوم للميثانول ليتحول إلى حمض خليك. وتتكون عملية المعالجة الكربونيلية ذات عامل روديوم الحفاز للميثانول المتجانس، من ثلاثة أقسام أساسية: التفاعل، التنقية ومعالجة إزالة الغاز. ويتضمن قسم التفاعل مفاعل على هيئة

وعاء يتم تقليبه، يتم تشغيله في درجة حرارة وضغط مرتفعين، ووعاء وميض. ويتم سحب تركيبة التفاعل السائلة من المفاعل وتمريرها خلال صمام ومضي إلى وعاء الوميض حيث يتم تبخير أغلب المكونات الأخف من تركيبة التفاعل السائلة (يوديد مثيل، خلات مثيل وماء) مع حمض الخليك الناتج. ثم يتم تمرير البخار إلى قسم التنقية بينما تتم إعادة استخدام الجزء السائل (ويتضمن عامل روديوم الحفاز في حمض خليك) في المفاعل (في شكل ٢ من هوارد وآخرون). ويتضمن قسم التنقية عمود تقطير أول (عمود الأطراف الخفيفة)، عمود تقطير ثاني (عمود التجفيف) وعمود تقطير ثالث (عمود الأطراف الثقيلة) (في شكل ٣ من هوارد وآخرون). في عمود الأطراف الخفيفة تتم إزالة يوديد مثيل وخلات مثيل علوياً مع بعض من الماء وحمض خليك. ويتم تكثيف البخار ويترك لينفصل إلى طورين في جهاز صفق، حيث يعود كلاً من الطورين إلى المفاعل. وتتم إزالة حمض الخليك المبلل من عمود الأطراف الخفيفة على هيئة ناتج جانبي ويتم شحنه (تمريره) إلى عمود التجفيف حيث يزال الماء علوياً ويزال تيار حمض خليك جاف أساساً من قاعدة منطقة التقطير. ويوضح شكل ٣ من هوارد وآخرون، أن تيار الماء العلوي من عمود التجفيف تتم إعادته إلى قسم التفاعل. وتزال النواتج الجانبية السائلة الثقيلة من قاعدة عمود الأطراف الثقيلة حيث يؤخذ ناتج حمض الخليك كتيار جانبي.

الوصف العام للاختراع:

يتعلق هذا الاختراع بقسم التفاعل وتشغيله. وبشكل أساسي يتعلق الاختراع بالنسبة للعملية الموضحة فيما سبق، وعلى وجه الخصوص بالمفاعل وتشغيله. وأثناء التشغيل، من الشائع تمرير أول اكسيد كربون المطلوب تحت ضغط محكوم، وميثانول إلى المفاعل المحتوي على تركيبة سائلة تتضمن تركيز قياسي محدد من خلات مثيل، ماء، يوديد مثيل كعامل حفاز مصاحب، فلز نبيل من المجموعة ٨ كعامل حفاز، واختيارياً واحد أو أكثر من المثيرات (مواد تزيد من فعالية العامل الحفاز)، وتتضمن باقي حمض الخليك في التركيبة. وفي المفاعل يتم إجراء المعالجة الكربونيلية لإنتاج حمض خليك والذي تتم إزالته في

تركيبة التفاعل السائلة، ثم يتم بعدها الحصول على حمض الخليك كما هو موضح سابقاً في هذا الوصف. ويتم طرد (تصريف) أول أكسيد الكربون الغير متحول من المفاعل وبعد الحصول على مكونات متطايرة منها، يتم التخلص منه. وعند تركيزات خلات مثيل في تركيبة التفاعل السائلة أقل من ٦٪ وزن/ وزن، حيث تستخدم هذه المستويات بوجه عام مع استخدام عوامل روديوم الحفازة، تتحول تقريباً كل خلات مثيل بالمعالجة الكبرونيلية إلى حمض خليك. وتحت هذه الظروف، توجد صعوبة بسيطة، إن وجدت على الإطلاق، في التحكم في درجة حرارة المفاعل. ومع هذا، وعند تركيزات من خلات مثيل أقل من ٥٪ وزن/ وزن، وبشكل نموذجي ٨٪ وزن/ وزن او أكبر، حيث تستخدم هذه المستويات بوجه عام عند استخدام عوامل ايريديوم الحفازة، لا تتحول كل خلات المثيل في تركيبة التفاعل السائلة ولذلك توجد احتمالات لتفاعلات طاردة للحرارة غير مقصودة تحدث نتيجة للحاجة المتزايدة لأول أكسيد كربون ووجود غير خلات مثيل غير متحولة. وتحت هذه الظروف قد يتعطل المصنع، وهذا غير مطلوب لأن ذلك من شأنه عرقلة الإنتاج. وتؤدي أيضاً درجة حرارة المفاعل الغير ثابتة إلى عدم الثبات في أخذ أو أكسيد الكربون في المفاعل. وهذا يؤدي إلى ضرورة طرد أول أكسيد الكربون حتى الاحتراق لأغراض التحكم. ولذلك فإن التحكم في حرارة التفاعل عند تركيزات خلات مثيل عالية هي مشكلة واضحة. وحل هذه المشكلة هو توفير آلية (طريقة) للحد من كمية أول أكسيد الكربون المارة للمفاعل لتحاشي التفاعلات الطاردة للحرارة الغير مرغوب فيها.

وطبقاً لذلك يعمل هذا الاختراع على توفير طريقة للتحكم في تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل حيث يتم إنتاج حمض خليك بشكل مستمر عن طريق شحن (تمرير) أول أكسيد الكربون خلال صمام تحكم وميثانول و/أو مشتق فعال منه، حيث يتم في المفاعل على الحفاظ على تركيبة. تفاعل سائلة تتضمن على الأقل ٥٪ وزن/ وزن من خلات اثيل، تركيز محدود من الماء، من ١ إلى ٣٠٪ من يوديد مثيل، فلزو نبيل من المجموعة ٨ كعامل حفاز، واختيارياً مثير واحد على الأقل وحمض الخليك المكون لباقي التركيبة حيث تتضمن هذه الطريقة الخطوات التالية:

(١) قياس تدفق أول أكسيد الكربون خلال صمام التحكم؛

(٢) إجراء حساب خلفي (أساسي) للوصول لمعدل تدفق أول أكسيد الكربون مقاس زمنياً؛

(٣) إضافة قيمة ثابتة لتدفق أول أكسيد الكربون الزمني للوصل إلى اقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون؛

(٤) معلومات مغذية تتضمن أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون الذي تم حسابه إلى نظام تحكم والذي يعمل بطريقة لا تسمح لمعدل تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل بأن يتجاوز أقصى معدل تدفق المحسوب في أي وقت.

وفي أحد التجسيمات تتضمن الطريقة تنشيط صمام التحكم من خلال منتخب ذو إشارة منخفضة يستجيب إلى البيانات الصادرة من جهاز التحكم في ضغط المفاعل أو جهاز التحكم في تدفق تيار أول أكسيد الكربون، حيث يتم الحكم على جهاز التحكم في التدفق بواسطة أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون، وكما يتم الحساب بواسطة وحدة حسابية لتحديد معدل تدفق أول أكسيد الكربون المقاس زمنياً ومع إضافة قيمة ثابتة له، يتم الحصول على بيانات منتخب الإشارة وبالتالي تشغيل صمام التحكم من خلال جهاز التحكم في التدفق عندما يكون معدل تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل أكبر من أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون، ومن خلال جهاز التحكم في الضغط عندما يكون معدل تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل أقل من أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون. وفي هذا التجسيم لا يتحكم جهاز التحكم في التدفق عادة في تشغيل صمام التدفق بسبب أن معدل التدفق عادة ما يكون أقل من أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون كما يتم تحديده بواسطة الوحدة الحسابية ويتم تشغيل جهاز التحكم في الضغط بواسطة المنتخب. وفي حالة حدوث خلل يتضمن مرور كميات أكبر من أول أكسيد الكربون فإن تدفق أول أكسيد الكربون الخارج يصبح أقل من ناتج جهاز التحكم في الضغط ويتحكم المنتخب في جهاز التحكم في التدفق.

ويمكن تطبيق طريقة هذا الاختراع بأساليب أخرى. ولذلك وعلى سبيل المثال، قد يكون جهاز التحكم في التدفق متحكم تماماً في تشغيل صمام التحكم حيث في هذه الحالة

تعطي الوحدة الحسابية قيمة أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون بحيث لا يتجاوز التدفق خلال صمام التحكم هذه القيمة.

ومن مميزات طريقة هذا الاختراع هو أنه يمكن التحكم بشكل كافي في العملية عند تحويلات خلات مثيل عالية، مما يعمل على تحسين ثبات المصنع وبالتالي كفاءته.

وينطبق أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون بشكل مناسب مع الصيغة التالية:

$$FC_{sp} = F_{av} + X \qquad (I)$$

حيث فيها FC_{sp} = أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون أي، نقطة التحكم الخاصة بجهاز التحكم في التدفق؛

F_{av} = تدفق أول أكسيد الكربون (طن/ ساعة) على مدار الفترة الزمنية السابقة المحددة.

X= كمية سابقة التحديد فيما بين ٠,١ إلى ١,٠ طن/ ساعة.

وقد تكون المدة الزمنية السابقة المحددة هي أي فترة زمنية. عشر دقائق هي فترة مناسبة. وقيمة X المناسبة مثلاً هي ٢,٥٪ F_{av}. ولذلك وعلى سبيل المثال، إذا كان F_{av} هو ٢٠ طن/ ساعة، فإن X المناسبة هي ٠,٥ طن/ ساعة وFC_{sp} هي ٢٠,٥ طن/ ساعة.

<u>الوصف التفصيلي:</u>

في تجسيم مفضل من هذا الاختراع وبالإضافة للتحكم في تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل، يستخدم تدفق غاز طرد عالي الضغط للتحكم في ضغط المفاعل. وبشكل مناسب فإن الطريقة لإجراء ذلك تتضمن تنشيط صمام التحكم في غاز الطرد عالي الضغط بواسطة منتخب إشارة يستجيب للبيانات الداخلة إما من جهاز التحكم في التدفق أو من جهاز ثاني للتحكم في الضغط، حيث يتم الحكم على الجهاز الثاني المتحكم في الضغط بواسطة نقطة التحكم والتي هي أقل من ضغط الجهاز الأول للتحكم في الضغط، والمشار إليه فيما سبق، وتكون البيانات الداخلة إلى منتخب الإشارة وبالتالي تشغيل صمام التحكم من خلال

الجهاز الثاني للتحكم في الضغط عندما ينخفض ضغط المفاعل إلى أقل من نقطة التحكم ومن خلال جهاز التحكم في التدفق عندما يكون ضغط المفاعل مساوياً أو أكبر من نقطة التحكم. واختيارياً يمكن أيضاً إجراء ذلك عن طريق الحد الأعلى لنقطة التحكم إلى جهاز التحكم في غاز الطرد عالي الضغط، أو بأي طرق أخرى للتحكم في العملية.

ويفضل أن تكون نقطة التحكم للجهاز الثاني للتحكم في الضغط من ١,٠ إلى ٥,٠٪، على سبيل المثال ٢٪ تقريباً، أقل من الخاصة بالجهاز الأول للتحكم في الضغط. ولذلك على سبيل المثال، إذا كانت نقطة التحكم للجهاز الأول للتحكم في الضغط هي عند ٢٧,٦ بار، فإن نقطة التحكم المناسبة للجهاز الثاني للتحكم في الضغط هي عند ٢٧,١ بار. وعادة ما يتحكم جهاز التحكم في التدفق في صمام التحكم في غاز الطرد عالي الضغط.

ويتم شحن ميثانول و/أو مشتق فعال منه إلى المفاعل. والمشتقات الفعالة من الميثانول تشمل خلات اثيل، ثاني مثيل اثير ويوديد مثيل.

ويتم الحفاظ على تركيبة تفاعل سائلة في المفاعل بنسبة ٥٪ وزن/ وزن على الأقل، ونموذجياً ٨٪ وزن/ وزن على الأقل، خلات مثيل، تركيز محدود من الماء، من ١ إلى ٣٠٪ وزن/ وزن من يوديد مثيل، فلز نبيل من المجموعة ٨ كعامل حفاز، واختيارياً مثير واحد على الأقل وحمض الخليك الذي يكون باقي التركيبة.

وعلى سبيل المثال، وبالرغم من أنه قد يستخدم الفلز روديوم من المجموعة ٨ كعامل حفاز، عند تركيزات خلات مثيل عالية في تركيبة التفاعل السائلة حوالي ٥٪ على الأقل، ونموذجياً ٨٪ وزن/ وزن على الأقل، ومثل هذه التركيزات العالية هي أكثر تميزاً من استخدام عوامل ايريديوم الحفازة. ولذلك يفضل استخدام طريقة التحكم في تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل مع عامل ايريديوم الحفازة. وقد يصل تركيز خلات مثيل المناسب حتى ٣٠٪ وزن/ وزن ويفضل حتى ٢٥٪ وزن/ وزن، وبشكل نموذجي يتراوح تركيز خلات مثيل ما بين ١٠ إلى ٢٠٪ وزن/ وزن ويوجد الماء في تركيبة التفاعل السائلة بتركيز محدود، وهي ٠,١٪ وزن/ وزن على الأقل وقد يوجد الماء بكمية مناسبة من ٠,١ إلى ٣٠٪ وزن/ وزن، وبشكل نموذجي من ٠,١ إلى ٢٠٪ وزن/ وزن، مثلاً من ٠,١ إلى

١٠٪ وزن/ وزن. ويفضل أن يوجد الماء بكمية من ١ إلى ٦٪ وزن/ وزن. وقد يتكون الماء في المكان في تفاعل المعالجة الكربونيلية، مثلاً بتفاعل أسترة بين ميثانول و/أو مشتق فعال منه وحمض كربوكسيلي الناتج. وقد يتم إدخال الماء إلى مفاعل المعالجة الكربونيلية مع أو منفصل عن المتفاعلات السائلة الأخرى. وقد يتم فصل الماء من تركيبة التفاعل السائلة المنسحبة من المفاعل والتي تم إعادتها بكميات محكومة للحفاظ على التركيز المطلوب في تركيبة تفاعل المعالجة الكربونيلية.

وقد يوجد عامل يوديد مثيل الحفاز المصاحب بشكل مناسب في تركيبة التفاعل الحفازة بكمية تتراوح من ١ إلى ٣٠٪ وزن/ وزن، ويفضل من ١ إلى ٢٠٪ وزن/ وزن، على سبيل المثال من ١ إلى ١٠٪ وزن/ وزن.

وقد يوجد الفلز النبيل من المجموعة ٨ في تركيبة التفاعل السائلة في أي صورة تكون ذائبة في التركيبة. وقد يضاف إلى التركيبة التفاعل السائلة في أي صورة تذوب في التركيبة أو يمكن تحويله إلى صورة قابلة للذوبان. ويفضل مثلاً استخدام ايريديوم على هيئة مركب خالي من الكلوريد مثل ملح كربوكسيلات مثلاً خلات، والتي تذوب في واحد أو أكثر من مكونات التفاعل السائلة مثل الماء و/أو حمض خليك، وقد تضاف على هيئة محلول فيها. وأمثلة المركبات المناسبة المحتوية على ايريديوم والتي قد تضاف إلى تركيبة التفاعل السائلة تشمل $IrCl_3$، IrI_3، $IrBr_3$، $[Ir(CO)_2I]_2$، $[Ir(CO)_2Cl]_2$، $[Ir(CO)_2Br]_2$، $[Ir(CO)_4I_2]^-H^+$، $[Ir(CO)_2Br_2]^-H^+$، $[Ir(CO)_2I_2]^-H^+$، $[Ir(CH_3)I_3(CO)_2]^-H^+$، $Ir(CO)_{12}$، $IrCl_3.4H_2O$، $IrBr_3.4H_2O$، $Ir_3(CO)_{12}$، فلز ايريديوم، Ir_2O_3، IrO_2، $Ir(acac)(CO)_2$، $Ir(acac)_3$، خلات ايريديوم، $[Ir_3O(OAc)_6(H_2O)_3][OAc]$ وحمض سادس كلورو ايريديك $H_2[IrCl_3]$ ويفضل مركبات معقدة خالية من الكلوريد من ايريديوم مثل خلات، اوكسالات وأسيتو خلات.

ويفضل أن يتراوح تركيز العامل الحفاز في تركيبة التفاعل السائلة ما بين ٥٠ إلى ٥٠٠٠ جزء لكل مليون من وزن الفلز، ويفضل ١٠٠ إلى ١٥٠٠ جزء لكل مليون من وزن الفلز.

وقد يوجد مثير واحد أو أكثر إضافياً في تركيبة التفاعل السائلة. وسيعتمد اختيار المثير إلى حد ما على طبيعة الفلز الحفاز المستخدم. وعند استخدام ايريديوم كعامل حفاز يفضل استخدام مثيرات فلزية. وقد يكون المثير الفلز المناسب هو واحد أو أكثر من اوزميوم، رينيوم، روذينيوم، كادميوم، الزئبق، زنك، جاليوم، ايريديوم وتنجستين. ويفضل اختيار المثير من روذينيوم وأوزميوم والأفضل أن يكون روذينيوم. وقد يشتمل المثير على أي مركب محتوي على مثير فلزي والذي يذوب في تركيبة التفاعل السائلة. وقد يضاف المثير إلى تركيبة التفاعل السائلة بأي صورة مناسبة تذوب في تركيبة التفاعل السائلة أو يتحول إلى صورة ذائبة. وأمثلة المركبات المحتوية على مثير فلزي تشمل أملاح كربوكسيلات مثلاً خلات ومركبات كربونيل معقدة. ويفضل استخدام مركبات خالية من الكلوريد. ويفضل أن تكون مركبات الفلز المثير خالية من الشوائب والتي توفر أو تعطي مركبات يوديد أيونية في المكان والتي قد تثبط التفاعل في وجود عوامل ايريديوم الحفازة مثلاً أملاح فلز قلوي أو أرضي قلوي أو أي فلز آخر.

ويفضل أن يوجد المثير الفلزي بكمية فعالة تصل إلى حد ذوبانه في تركيبة التفاعل السائلة. والمثير يوجد بشكل مناسب في تركيبة التفاعل السائلة بنسبة مولارية لكل مثير (إن وجد): ايريديوم فيما بين [٠,١ إلى ١٠٠: ١]. ويفضل [أكبر من ٠,٥]: ١، والأفضل [حتى ١٥]: ١ والأفضل [حتى ١٠]: ١. ووجد أن التأثير المفيد للمثير مثل روذينيوم أكبر عند التركيز من الماء الذي يعطي أقصى معدل معالجة كربونيلية عند أي تركيز محدد من خلات مثيل ويوديد مثيل. ويتراوح تركيز المثير المناسب من ٤٠٠ إلى ٥٠٠ جزء لكل مليون. وقد تستخدم نسب مولارية مماثلة من المثير الفلزي بالنسبة لفلزات النبيلة الأخرى من المجموعة ٨ بخلاف ايريديوم.

وعند استخدام روديوم كعامل تحفيز المعالجة الكربونيلية يفضل استخدام مثيرات يوديد. وقد تستخدم كلاً من يوديدات غير عضوية وعضوية. واليوديدات الغير عضوية المناسبة تشمل يوديدات فلز قلوي وفلز أرضي قلوي. ويوديد الفلز المفضل هو يوديد ليثيوم. وقد تضاف اليوديدات كما هي أو في صورة أملاح، مثلاً أملاح كربوكسيلات مثلاً

خلات، والتي تحول إلى يوديدات في ظروف معالجة كربونيلية. وكبديل قد يتم استخدام يوديدات عضوية مناسبة من يوديدات أمونيوم رباعي، بيريدينيوم وبيكولينيوم.

وقد تكون شحنة أول أكسيد الكربون إلى عملية المعالجة الكربونيلية نقية بشكل أساسي أو قد تحتوي على شوائب مثل ثاني أكسيد الكربون، ميثان، نيتروجين، غازات نبيلة، ماء وهيدروكربونات بارافينية بها من ١-٤ ذرات كربون. ومن المفضل بوجه عام وجود هيدروجين في أول أكسيد الكربون. ويتراوح الضغط الجزئي المناسب لأول أكسيد الكربون في وعاء تفاعل المعالجة الكربونيلية ما بين ١ إلى ٧٠ بارج، ويفضل من ١ إلى ٣٥ بارج، والأفضل من ١ إلى ١٥ بارج.

ويتراوح الضغط الكلي المناسب لعملية المعالجة الكربونيلية من ١٠ إلى ١٠٠ بارج ويفضل ١٠ إلى ٥٠ بارج. وتتراوح الحرارة المناسبة التي يتم عندها إجراء عملية المعالجة الكربونيلية ما بين ١٠٠ إلى ٣٠٠°م، ويفضل ما بين ١٥٠ إلى ٢٢٠°م.

ويمكن بشكل محدد تطبيق طريقة هذا الاختراع على استخدام عوامل ايريديوم لتحفيز المعالجة الكربونيلية في وجود روذينيوم و/أو أوزميوم ويفضل روذينيوم، كمثير للعامل الحفاز، نتيجة لمعدلات المعالجة الكربونيلية العالية التي يمكن الحصول عليها مع مثل هذه العوامل الحفاز.

وسيتم الآن وصف طريقة هذا الاختراع إضافياً بالإشارة إلى الأشكال المصاحبة حيث الشكلين ١ و٢ هما توضيحين تخطيطيين لوسيلتين للحصول على تدفق أو أكسيد كربون محكوم إلى مفاعل المعالجة الكربونيلية والشكلين ٣ و٤ هما توضيحيين تخطيطيين لوسيلتين للحصول على تحكم في ضغط المفاعل بالتحكم في تدفق غاز الطرد عالي الضغط.

بالنسبة للشكل ١:

١ هو مفاعل يتم فيه إنتاج حمض خليك باستمرار بشحن (تغذية) أول أكسيد كربون وميثانول و/أو مشتق فعال منه حيث يتم الحفاظ عليها في المفاعل وتركيبة تفاعل سائلة تتضمن ٥٪ وزن/ وزن على الأقل، ونموذجياً ٨٪ وزن/ وزن على الأقل من خلات مثيل،

تركيز محدود من الماء، من ١ إلى ٣٠٪ وزن/ وزن من يوديد مثيل، فلز نبيل من المجموعة ٨ كعامل حفاز، واختيارياً مثير واحد على الأقل وحمض الخليك الذي يكون باقي التركيبة،

٢ هو رشاش أول أكسيد كربون داخل المفاعل ١

٣ هو صمام تحكم في تدفق أول أكسيد كربون يتصل بواسطة خط ٤ مع الرشاش ٢،

٥ هو خط شحن (تغذية) أول أكسيد كربون يتصل مع مصدر أول أكسيد الكربون (غير موضح)،

٦ هو ناقل تدفق،

٧ هو مؤشر تدفق،

٨ هي وحدة حسابية،

٩ هو جهاز تحكم في التدفق،

١٠ هو منتخب إشارة، و

١١ هو جهاز تحكم في الضغط.

وفي تخطيط بديل موضح في شكل ٢ تستخدم نفس الأرقام المشار إليها في هذا المخطط، ولكن لا يوجد منتخب إشارة ١٠.

وسيتم الآن وصف تشغيل طريقة الاختراع مع الإشارة لشكل ١. في الظروف العادية يتم شحن أول أكسيد الكربون خلال الخط ٥، بواسطة صمام التحكم في التدفق ٣ وخط الشحن ٤ إلى الرشاش ٢ داخل المفاعل ١، ويتم التحكم في معدل التدفق خلال الصمام ٣ بواسطة جهاز التحكم في الضغط ١١.

ويتم قياس معدل تدفق أول أكسيد الكربون خلال الصمام ٣ بواسطة ناقل التدفق ٦ ويتم شحنه إلى الوحدة الحسابية ٨ حيث يتم حساب القيمة المتوسطة على مدى ١٠ دقائق السابقة ويضاف إلى هذه القيمة كمية ثابتة لتعطي أقصى معدل تدفق لأول أكسيد الكربون والذي يتم شحنه بدوره كنقطة تحكم لجهاز التحكم في التدفق ٩. وعادة يتم تنظيم معدل تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل خلال الصمام ٣ بواسطة جهاز التحكم في الضغط

١١ نتيجة لأن المعدل المقاس بواسطة ناقل التدفق ٦ أقل من أقصى معدل تدفق لأول أكسيد الكربون ولذلك يكون أقل من نقطة التحكم في جهاز التحكم في تدفق أول أكسيد الكربون ٩. وتحت هذه الظروف لا يعمل جهاز التحكم في التدفق ٩.

ومع ذلك، في حالة اختلال المفاعل المتعلق بأخذ (استقبال) أكبر من أول أكسيد الكربون في المفاعل فإن ذلك سوف يزيد من التدفق خلال الصمام ٣ أكبر من أقصى معدل تدفق المحسوب، لولا حقيقة أن المنتخب ١٠ يقوم بتحويل التحكم في معدل تدفق أول أكسيد الكربون خلال الصمام ٣ عن طريق جهاز التحكم في التدفق ٩، حيث يمنع نقطة التحكم الخاصة به، التدفق من أن يتعدى أقصى معدل مسموح. وبهذه الوسيلة يتم تنظيم التدفق وبالتالي يعود من خلال المنتخب إلى التحكم في الضغط.

وفي المخطط الموضح في شكل ٢ لا يوجد المنتخب ١٠ ويتحكم جهاز التحكم في التدفق ٩ تماماً في تشغيل الصمام ٣. وفي هذه الحالة تعطي الوحدة الحسابية ٨ قيمة أقصى تدفق مسموح لأول أكسيد الكربون بحيث لا يتعدى التدفق خلال الصمام ٣ هذه القيمة.

وتوضح الأشكال ٣ و٤ تخطيطات للتحكم في تدفق أول أكسيد الكربون المطرود والذي قد يستخدم لتوفير وسائل تحكم في أول أكسيد الكربون الداخل إلى المفاعل، كما سبق الوصف.

وبالإشارة إلى شكل ٣، فإن ٢١ هو مفاعل المعالجة الكربونيلية، ٢٢ هو رشاش أول أكسيد الكربون المتصل من خلال خط ٢٣ مع مصدر أول أكسيد الكربون، ٢٤ هو جهاز أول التحكم في الضغط، ٢٥ هو جهاز ثاني للتحكم في الضغط، ٢٦ هو خط لطرد أول أكسيد الكربون من المفاعل ٢١، ٢٧ هو مجمع إضافي لإزالة يوديد مثيل، ٢٨ هو صمام تحكم في الغاز المطرود عالي الضغط، ٢٩ هو طارد للغاز، ٣٠ هو جهاز تحكم في التدفق و٣١ هو منتخب إشارة.

وبالإشارة للشكل ٤، تتطابق الأرقام ٢١ حتى ٣٠ مع تلك الخاصة بشكل ١، ومع ذلك، فبدلاً من الإشارة إلى منتخب الإشارة، فإن ٣١ يشير إلى وحدة إدخال تعطي الحد الأعلى لنقطة التحكم.

وبالإشارة للشكل ٣، يتم تنشيط صمام التحكم في طرد الغاز عالي الضغط (٢٨) من خلال منتخب الإشارة (٣١) الذي يستجيب للكميات الداخلة إما من جهاز التحكم في التدفق (٣٠) أو الجهاز الثاني للتحكم في الضغط (٢٥)، حيث يتم التحكم في الجهاز الثاني للتحكم في الضغط بواسطة نقطة التحكم التي هي أقل من ضغط الجهاز الأول للتحكم في الضغط (٢٤)، ويتحدد الخارج من منتخب الإشارة (٣١) وبالتالي تشغيل صمام التحكم (٢٨) بواسطة جهاز التحكم في التدفق (٣٠) عندما تساوي ضغط المفاعل أو يزيد عن نقطة التحكم في الجهاز الثاني وقد يتم إجراء ذلك أيضاً بواسطة الحد الأعلى لنقطة التحكم إلى صمام التحكم في الغاز المطرود (٢٨) عن طريق التشكيل الموضح في شكل ٤.

عناصر الحماية

١ ١- طريقة للتحكم في تدفق أول أكسيد الكربون إلى المفاعل حيث يتم إنتاج حمض
٢ خليك بشكل مستمر عن طريق شحن (تمرير) أول أكسيد الكربون خلال صمام
٣ تحكم وميثانول و/أو مشتق فعال منه، حيث يتم في المفاعل على الحفاظ على
٤ تركيبة. تفاعل سائلة تتضمن على الأقل ٥٪ وزن/ وزن من خلات اثيل، تركيز
٥ محدود من الماء، من ١ إلى ٣٠٪ من يوديد مثيل، فلزو نبيل من المجموعة ٨
٦ كعامل حفاز، واختيارياً مثير واحد على الأقل وحمض الخليك المكون لباقي
٧ التركيبة حيث تتضمن هذه الطريقة الخطوات التالية:
٨ (١) قياس تدفق أول أكسيد الكربون خلال صمام التحكم؛
٩ (٢) إجراء حساب خلفي (أساسي) للوصول لمعدل تدفق أول أكسيد الكربون مقاس
١٠ زمنياً؛
١١ (٣) إضافة قيمة ثابتة لتدفق أول أكسيد الكربون الزمني للوصل إلى اقصى معدل
١٢ تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون؛
١٣ (٤) معلومات مغذية تتضمن أقصى معدل تدفق ممكن لأول أكسيد الكربون الذي
١٤ تم حسابه إلى نظام تحكم والذي يعمل بطريقة لا تسمح لمعدل تدفق أول أكسيد
١٥ الكربون إلى المفاعل بأن يتجاوز أقصى معدل تدفق المحسوب في أي وقت.

١ ٢- طريقة العنصر ١ وفيها يتم تنشيط صمام التحكم من خلال منتخب إشارة
٢ منخفض يستجيب للبيانات الداخلة إليه إما من جهاز التحكم في ضغط المفاعل أو
٣ جهاز التحكم في تدفق أول أكسيد الكربون.

١ ٣- طريقة العنصر ١ أو العنصر ٢ حيث فيها يتم حساب أقصى معدل تدفق
٢ مسحول لأول أكسيد الكربون تبعاً للصيغة:

$$FC_{sp} = F_{av} + X \qquad (I)$$

حيث F_{av} هو تدفق أول أكسيد الكربون (طن/ ساعة) على مدار الفترة الزمنية السابقة المحددة.

وX هي كمية سابقة التحديد تتراوح ما بين ٠,١ إلى ١,٠ طن/ ساعة.

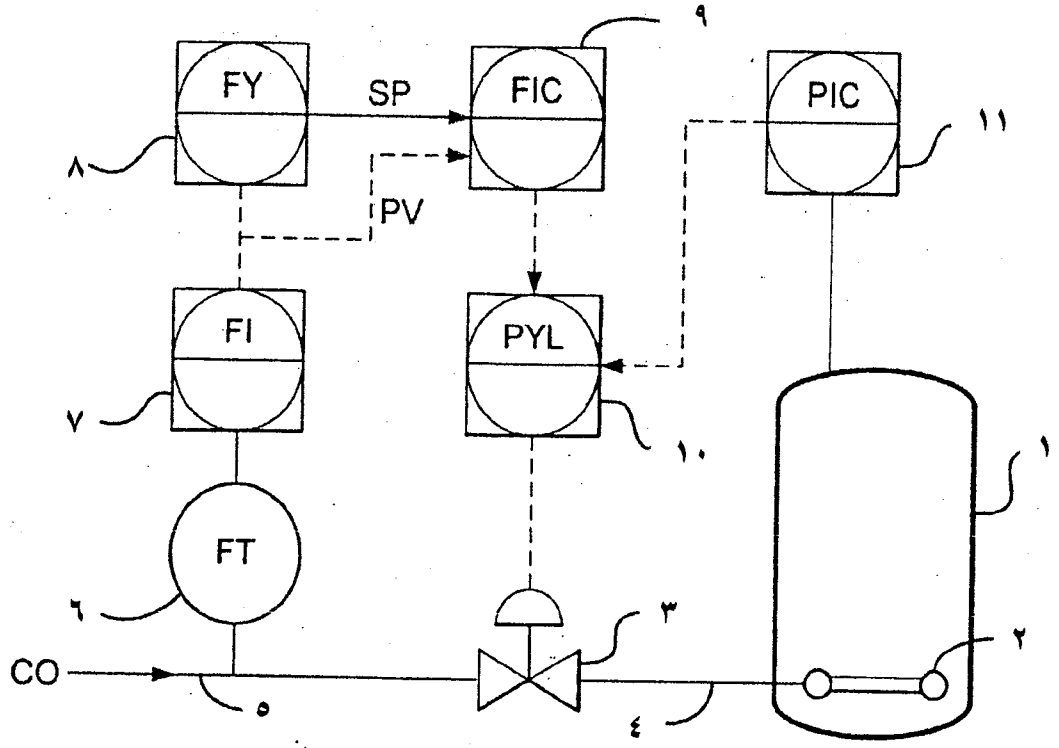
٤- الطريقة المذكورة في أي من العناصر السابقة وفيها يكون فلز المجموعة ٨ النبيل المستخدم كعامل حفاز هو روديوم أو ايريديوم.

٥- الطريقة المذكورة في العنصر ٤ حيث فيها يتراوح العامل الحفاز في تركيبة التفاعل السائلة ما بين ٥٠ إلى ٥٠٠٠ جزء لكل مليون من وزن الفلز.

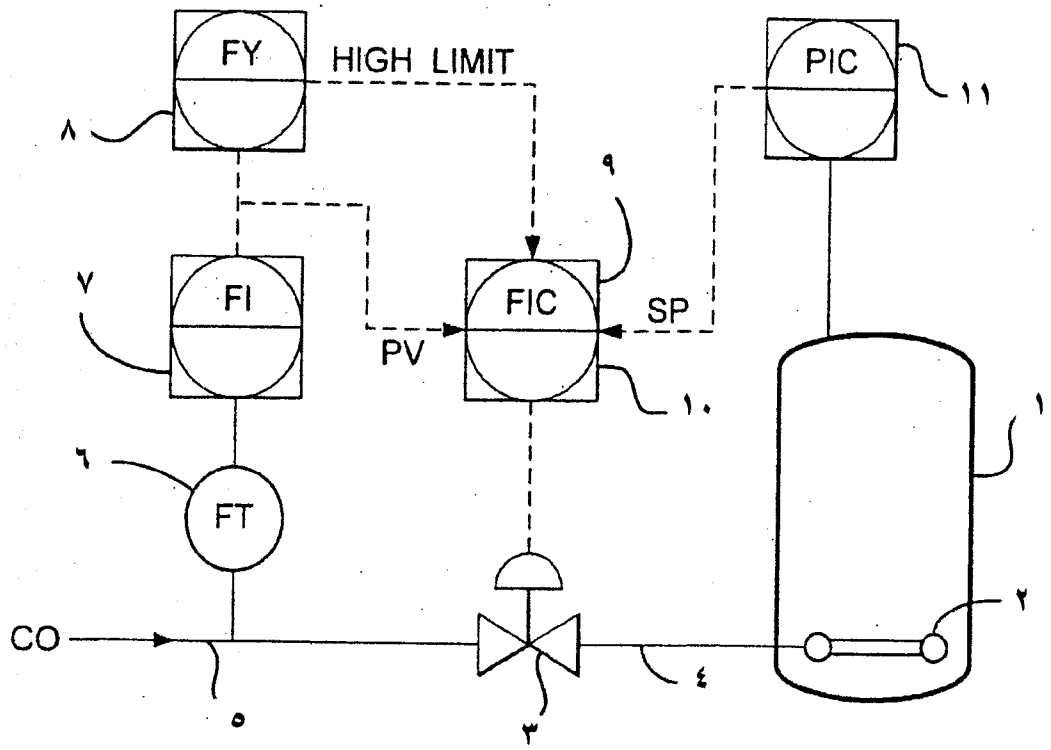
٦- الطريقة المذكورة في أي من العناصر السابقة حيث فيها يتم اختيار المثير (مادة تزيد من فعالية العامل الحفاز) من مثيرات فلزية يوديدات غير عضوية ويوديدات عضوية.

٧- الطريقة المذكورة في أي من العناصر السابقة حيث يوجد الماء بتركيز يتراوح ما بين ٠,١ إلى ٣٠٪ وزن/ وزن.

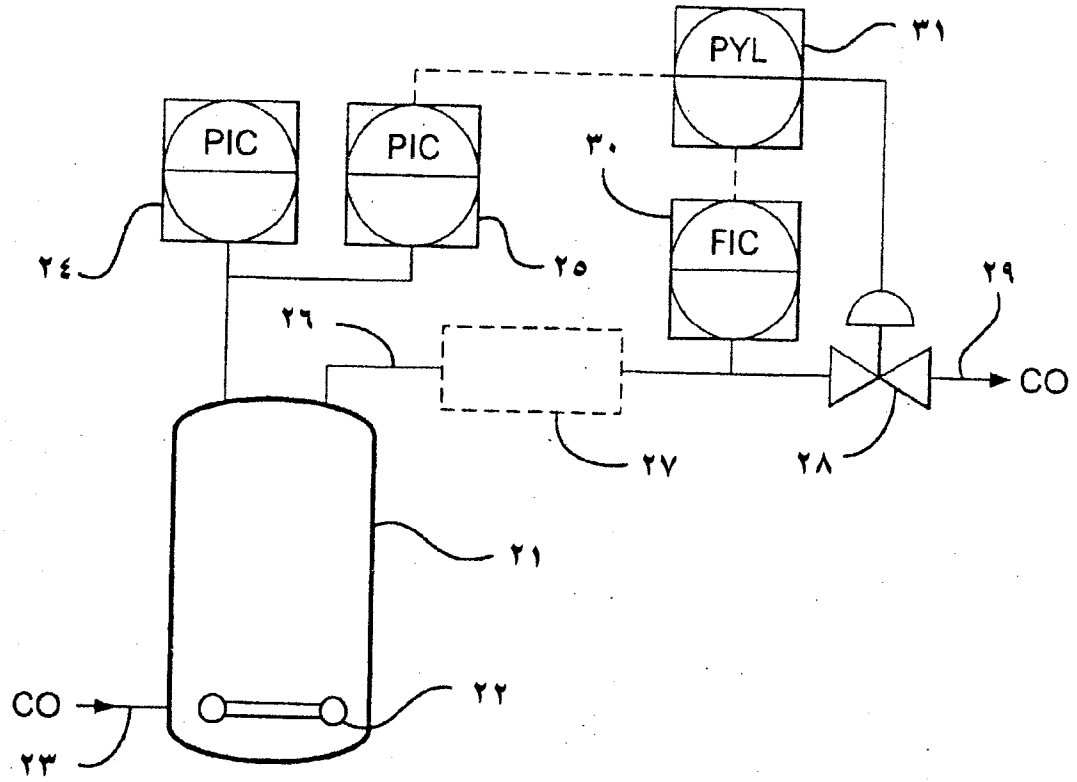
٨- الطريقة المذكورة في أي من العناصر السابقة يتم إجراؤها تحت ضغط يتراوح من ١٠ إلى ١٠ بارج وحرارة ما بين ١٠٠ إلى ٣٠٠°م.


FY
SP
FIC
PIC
PV
FI
PYL
FT
CO
٨
٩
١١
٧
١٠
١
٦
٣
٢
٥
٤

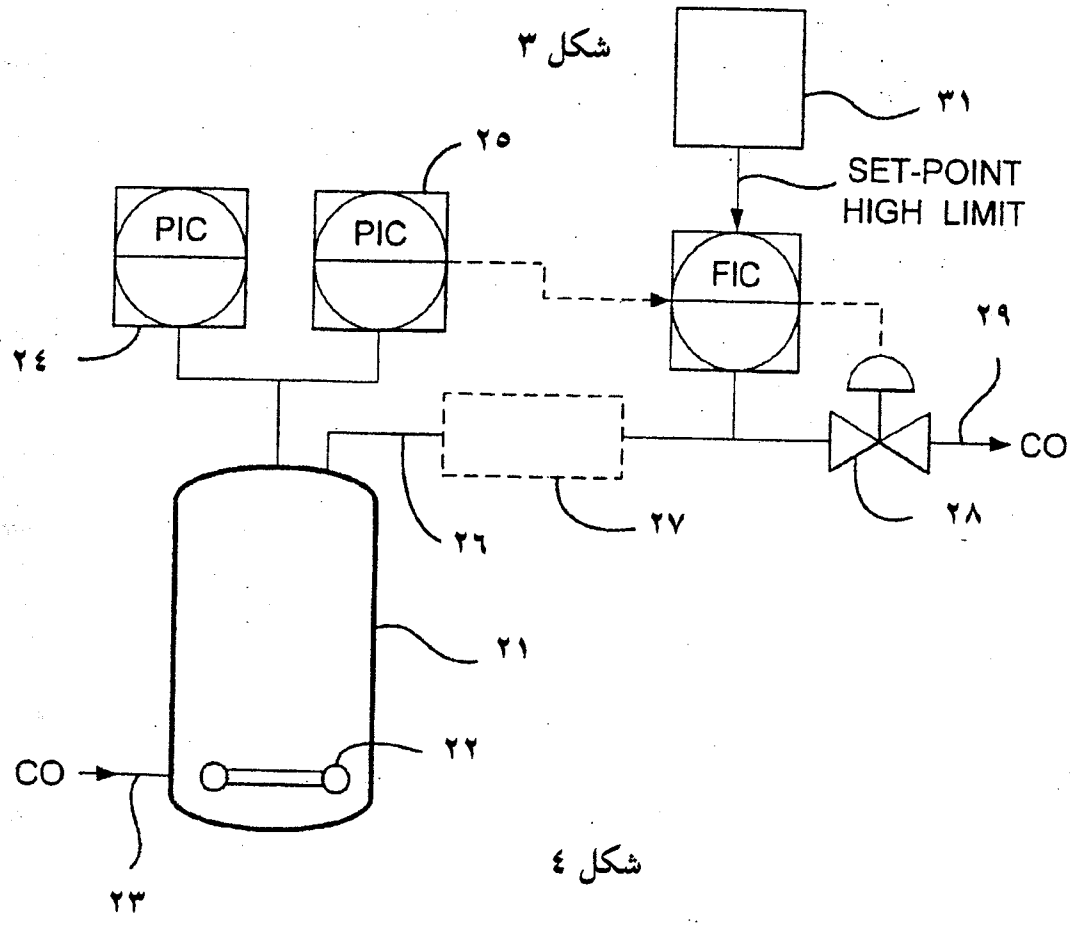
شکل ١


FY
HIGH LIMIT
PIC
٨
١١
٩
٧
FI
FIC
SP
PV
١٠
١
٦
FT
٢
CO
٥
٣
٤

شکل ٢


PYL
٣١
PIC
PIC
٣٠
FIC
٢٤
٢٥
٢٩
٢٦
CO
٢٧
٢٨
٢١
CO
٢٢
٢٣

شكل ٣


٣١
٢٥
SET-POINT
HIGH LIMIT
PIC
PIC
FIC
٢٤
٢٩
CO
٢٧
٢٨
٢٦
٢١
٢٢
CO
٢٣

شكل ٤