



مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٢٧٤٦

[45] تاريخ المنح: ١٤٣٢/١٠/١٥ هـ

الموافق: ٢٠١١/٠٩/١٣ م

[12] براءة اختراع

[72]	اسم المخترع: د. ديتريتش ماستشمير، د. فرانز نيرليتش، د. ماركوس وينتريج، د. هورست - ويرنر زانثوف، سيلفيا سانتياجو فيرناندز، د. ستيفان هوبريشتس، د. ويلفريد بوشكن، والتر لوه	[51]	التصنيف الدولي (IPC ⁸) : C07C 1/24 C07C 11/09	
[73]	مالك البراءة : اوكسينو اوليفينكي مي جي ام بي اتش عنوانه: ١ بول - بومان - شتراسه، مارل ٤٥٧٧٢، المانيا جنسيته: المانية	[56]	المراجع:	
[74]	الوكيل: سعود محمد علي الشواف	US	٤٤٤٧٦٦٨	١٩٨٤/٠٥/٠٨ م
[21]	رقم الطلب: ٠٨٢٩٠٠١٠	US	٧٤٣٩٤١٣	٢٠٠٨/١٠/٠٣ م
[22]	تاريخ الإيداع: ١٤٢٩/٠١/٠٥ هـ	اسم الفاحص: متعب بن خالد الحربي		
	الموافق: ٢٠٠٨/٠١/١٤ م			

عدد عناصر الحماية (١٠)، عدد الأشكال (٢)

[54] اسم الاختراع: عملية لتحليل مثيل ثالثي - بيوتيل إيثر

Process for the dissociation of methyl tert-butyl ether

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الراهن بعملية لتحليل مثيل

ثالثي - بيوتيل إيثر methyl tert-butyl ether

(MTBE) تتضمن على الأقل خطوات فصل تيار (I)

يحتوي على MTBE بالتقطير إلى تيار علوي

overhead stream (II) يحتوي على MTBE وتيار

سفلي bottom stream (III) يحتوي على مركبات

لها درجة غليان أعلى من تلك لـ MTBE وتحليل الـ

MTBE الموجود في التيار العلوي (II) فوق حفاز

catalyst لإنتاج منتج تحليل (IV)، وتتميز في أن

التيار (I) يحتوي على ٢ - مئوكسي بيوتان 2-

methoxybutane (MSBE) بنسبة تزيد عن ١٠٠٠

جزء في المليون بالكتلة part per million by

mass (ppm by mass) على أساس الـ MTBE

وأن خطوة الفصل بالتقطير (i) و/أو خطوة التحليل

(ب) تجري بحيث يكون لمنتج التحليل (IV) تركيز

من مركبات البيوتين الخطية linear butenes يقل

عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة على أساس جزء

الأولفين الذي يحتوي على أربع ذرات كربون C4-

olefin.

عملية لتحليل مثيل ثالثي-بيوتيل إيثر

Process for the dissociation of methyl tert-butyl ether

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بعملية لتحضير أيزوبيوتين isobutene عن طريق تحليل مثيل ثالثي-بيوتيل إيثر methyl tert-butyl ether (MTBE).

يعد الأيزوبيوتين isobutene مادة أولية تستخدم لإنتاج العديد من المنتجات، مثلاً لإنتاج مطاط بيوتيلي butyl rubber، متعدد أيزوبيوتيلين polyisobutylene، أوليغمرات من أيزوبيوتين isobutene oligomers، ألدهيدات متفرعة تحتوي على ٥ ذرات كربون C₅-branched aldehydes، أحماض كربوكسيلية تحتوي على ٥ ذرات كربون C₅-carboxylic acids، كحولات تحتوي على ٥ ذرات كربون C₅-alcohols وأولفينات تحتوي على ٥ ذرات كربون C₅-olefins. ويستخدم أيضاً كعامل ألكلة alkylating agent، وتحديدًا من أجل صنع مركبات ثالثي-بيوتيل العطرية tert-butylaromatics، ومركب وسيطي intermediate يستخدم لإنتاج مركبات البيروكسيد peroxides. وبالإضافة لذلك يمكن أن يستخدم الأيزوبيوتين isobutene كمادة مصدرية لتحضير حمض الميثاكريليك methacrylic acid وإسترته esters.

في كثير من الأحيان يوجد الأيزوبيوتين isobutene مع هيدروكربونات مشبعة وغير مشبعة تحتوي على ٤ ذرات كربون C₄-hydrocarbons في تيارات صناعية. وبسبب الفرق الصغير بين درجة غليان الأيزوبيوتين isobutene و ١-بيوتين 1-butene أو عامل الفصل المنخفض جداً بينهما في عملية التقطير، فإنه لا يمكن فصل الأيزوبيوتين isobutene من هذه المخاليط بكيفية مجدية اقتصادياً. ولذلك يتم عادةً فصل الأيزوبيوتين isobutene من مخاليط هيدروكربونية صناعية عن طريق تحويله إلى مشتقة يمكن بسهولة فصلها عن المزيج الهيدروكربوني المتبقي وإعادة تحليل المشتقة المفصولة من أجل تشكيل الأيزوبيوتين isobutene وعامل الاشتقاق derivatizing agent.

ويتم عادةً فصل الأيزوبيوتين isobutene من أجزاء C₄، على سبيل المثال الجزء C₄ الناتج من وحدة تكسير البخار steamcracker كما يلي: بعد إزالة الجزء الأكبر من الهيدروكربونات hydrocarbons متعددة الروابط غير المشبعة، وتحديدًا البيوتاديين butadiene، عن

طريق التقطير الاستخلاصي/بالاستخلاص extraction/extractive distillation أو الهدرجة الانتقائية selective hydrogenation لإنتاج مركبات بيوتين butenes خطية فإنه يتم مفاعلة المزيج المتبقي (الناتج المنقى I raffinate أو الجزء C₄ الناتج بالتكسير الهيدروجيني) مع كحول alcohol أو ماء. ويؤدي استخدام الميثانول methanol إلى تكوين مثيل ثالثي-بيوتيل إيثر methyl tert-butyl ether (MTBE) من الأيزوبيوتين isobutene ويؤدي استخدام الماء إلى إنتاج ثالثي-بيوتانول tert-butanol (TBA). وبعد فصلهما يمكن تحليل هذين المنتجين لتكوين الأيزوبيوتين isobutene بعملية معاكسة لعملية تكوينهما.

ويكون الـ MTBE أرخص ثمناً من الـ TBA لأن تفاعل الهيدروكربونات التي تحتوي على الأيزوبيوتين isobutene مع الميثانول methanol يكون أسهل من تفاعلها مع الماء ولأنه يتم إنتاج الـ MTBE بكميات كبيرة كمكون لوقود يستخدم في أربع أشواط. ولذلك يكون إنتاج الأيزوبيوتين isobutene من الـ MTBE بشكل محتمل أكثر جدوى اقتصادية من إنتاجه من الـ TBA إذا توفرت عملية جيدة مماثلة من أجل تحليل الـ MTBE كما هو الحال عند تحليل الـ TBA.

ويمكن إجراء تحليل الـ MTBE في الطور السائل، الطور الغازي/السائل أو الطور الغازي في وجود حفازات حمضية acid catalysts. وبغض النظر عن الطور الذي يجري فيه التحليل تتشكل منتجات ثانوية بدرجات متفاوتة. فعلى سبيل المثال يمكن أن تتشكل المكونات C₈ و C₁₂ غير المرغوبة عن طريق الديمر dimerization أو الأوليغمر oligomerization المحفزة بحمض للأيزوبيوتين isobutene المتكون في عملية التحليل. وتكون المكونات C₈ غير المرغوبة بشكل رئيسي عبارة عن ٢، ٤، ٤-ثلاثي مثيل-١-بننتين 2,4,4-trimethyl-1-pentene و ٢، ٤، ٤-ثلاثي مثيل-٢-بننتين 2,4,4-trimethyl-2-pentene. ويمكن أيضاً أن يحول جزء من الميثانول methanol المتكون في عملية التحليل إلى ثنائي مثيل إيثر dimethyl ether.

ولأسباب اقتصادية (السعر المنخفض؛ الوفرة الجيدة)، لا يتم تحضير الأيزوبيوتين isobutene عن طريق تحليل الـ MTBE باستخدام الـ MTBE عالي النقاوة، على سبيل المثال الـ MTBE/S الذي توفره شركة أكسينو أولفينكي مي جي إم بي إتش Oxeno Olefinchemie GmbH لكن يحضر باستخدام الـ MTBE من نوعية صناعية عيارية (من صنف الوقود). ويحتوي الـ MTBE الصناعي عادةً على مركبات أولفين olefins (C₈)، مثل تلك المذكورة أعلاه، ٢-مثوكسي بيوتان 2-methoxybutane المتكون من مركبات بيوتين butenes خطية وميثانول methanol أثناء عملية صنع الـ MTBE، TBA، ميثانول methanol ومن الممكن هيدروكربونات C₄ و C₅ كمكونات ثانوية.

وتعرّف عمليات مختلفة لتحضير الأيزوبيوتين isobutene عن طريق تحليل الـ MTBE. ففي براءة الاختراع الأوروبية رقم ٠٣٠٢٣٣٦، يتم الحصول على الأيزوبيوتين isobutene عن طريق تحليل الـ MTBE في عمود يتكون من وعاء مقلب stirred vessel، عمود تقطير distillation column وعمود استخلاص extraction column. ويوجد الحفاز الحمضي في دارة المنتجات السفلية bottoms circuit. ويتم تزويد الـ MTBE إلى هذه الدارة ويسحب جزء من المنتجات السفلية الدائرة ثم يستخلص الأيزوبيوتين isobutene الخام باستخدام الماء في العمود. ويسحب الجزء المستخلص المائي الذي يحتوي على الميثانول methanol من نقطة فوق الجزء السفلي. ويتم الحصول على الأيزوبيوتين isobutene كمنتج علوي ويعاد تدوير المنتجات السفلية المسحوبة بعد تصريف جزء منها.

ولقد طالبت براءة الاختراع الأوروبية رقم ٠٠٦٨٧٨٥ بحماية عملية يتم فيها تحليل الـ MTBE في وعاء مقلب يعمل بشكل متواصل. وفي هذه الحالة يتم تعليق الحفاز الحمضي في المادة الأولية ثم يفصل الأيزوبيوتين isobutene من مزيج التفاعل ثم يتم تقطيره بواسطة عمود وينتج منه كمنتج علوي. ويتم إعادة تدوير جزء من المنتج السفلي إلى الوعاء المقلب ويفصل الجزء الآخر في نظام من عمودين إلى تيار يحتوي على MTBE يعاد تدويره إلى الوعاء المقلب وميثانول methanol يسحب كتيار جانبي. ولم تكشف هذه البراءة عن كيفية فصل المكونات الثانوية الموجودة في الـ MTBE المستخدم والمنتجات الثانوية المتكونة.

وفي براءة الاختراع الألمانية رقم ٣٢١٠٤٣٥ يتم تحليل الـ MTBE في عمود تقطير تفاعلي reactive distillation column. ويتم الحصول على مزيج من أيزوبيوتين isobutene يحتوي على مقادير صغيرة من الميثانول methanol ومقادير ضئيلة من ثنائي أيزوبيوتين diisobutene كمنتج علوي. ويتم فصل المنتج السفلي الناتج من عمود التقطير التفاعلي في عمود تقطير إلى تيار يحتوي على MTBE يعاد تدويره إلى عمود التقطير التفاعلي ومنتج سفلي يحتوي على ميثانول methanol. ولم تبين هذه البراءة كيفية فصل المنتجات الثانوية.

وطالبت براءة الاختراع الأوروبية رقم ٠٦٣٣٠٤٨ وبراءة الاختراع الألمانية رقم ١٠٠٢٠٩٤٣ وبراءة الاختراع الألمانية رقم ١٠١١١٥٤٩ بحماية عملية لتحضير أيزوبيوتين isobutene عن طريق تحليل الـ MTBE في عمود تقطير تفاعلي. ولم يكشف فيها عن عملية فصل المكونات الثانوية من المزيج الناتج من التحليل.

ووصفت براءتا الاختراع الألمانيان رقم ١٠٢٢٧٣٥٠ ورقم ١٠٢٢٧٣٥١ عمليات لتحضير الأيزوبيوتين isobutene عن طريق تحليل الـ MTBE في الطور الغازي. وفي كلتا

العمليتين يتم تكثيف منتج التحليل واستخلاصه بالماء. ويتم الحصول على مزيج ماء/ميثانول methanol كجزء مستخلص ويتم فصله إلى ميثانول methanol وماء بالتقطير. ويشتمل المنتج المنقى على أيزوبيوتين isobutene، MTBE لم يتفاعل ومكونات ثانوية. ويتم فصل هذا المزيج عن طريق التقطير إلى منتج علوي يحتوي على أيزوبيوتين isobutene مع مقادير صغيرة من ثنائي ميثيل إيثر dimethyl ether ومنتج سفلي يحتوي على MTBE ومكونات ثانوية. ولم تذكر أي معلومات حول استخدام أو معالجة مزيج الـ MTBE الناتج.

ولقد وصفت براءة الاختراع الأمريكية رقم ٦٠٤٩٠٢٠، من بين براءات اختراع أخرى، عملية تحضير الأيزوبيوتين isobutene عن طريق تحليل الـ MTBE. حيث يزال الميثانول methanol من منتج التفاعل عن طريق الاستخلاص بالماء. ويفصل المنتج المنقى المتبقي بالتقطير إلى منتج علوي يحتوي على أيزوبيوتين isobutene ومنتج سفلي يحتوي على MTBE لم يتفاعل ومكونات ثانوية. ولم تصف هذه البراءة عملية معالجة مزيج الـ MTBE. وفي براءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٦٠٧٢٠٩٥ ورقم ٦١٤٣٩٣٦ تجرى عملية معالجة منتج التحليل بكيفية مماثلة. ولا يتم معالجة مزيج الـ MTBE الناتج الذي يحتوي على المكونات الثانوية بل يمكن تزويده إلى وحدة صناعية من أجل تحضير الـ MTBE.

وفي عملية تحليل الـ MTBE الصناعي الذي يحتوي على ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane، يتم تكوين مركبات بيوتين butenes خطية عن طريق تحليل الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane. ولم تزود أي من العمليات المذكورة أعلاه حلاً من أجل فصل مركبات البيوتين butenes الخطية عن الأيزوبيوتين isobutene أو تحديداً لمحتوى مركبات البيوتين butenes الخطية في جزء الأيزوبيوتين isobutene.

وفي المرجع Catalysis Today 34 (1997), pages 447 to 455 (Case history: synthesis and decomposition of MTBE), R. Trotta and I. Miracca، تم إثبات اعتماد محتوى مركبات البيوتين butenes الخطية الموجود في الأيزوبيوتين isobutene الذي تم إنتاجه عن طريق تحليل الـ MTBE على محتوى ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane في تيار تغذية الـ MTBE وعلى نسبة تحول الـ MTBE. وتبين العلاقة في رسم بياني ليس له مقياس رسم. حيث أنه كلما زاد محتوى الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane في تيار تغذية الـ MTBE وزادت نسبة تحول الـ MTBE، زاد محتوى مركبات ع-بيوتين n-butenes الخطية في منتج التحليل. ومن المستحيل تحضير أيزوبيوتين isobutene يحتوي على مركبات بيوتين butenes خطية بنسبة تقل عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة من تيار تغذية MTBE يحتوي على ٢-مئوكسي بيوتان 2-

methoxybutane (MSBE) بنسبة تزيد عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة بمعدل تحويل كمي لـ MTBE. حيث أنه في هذه الحالة ينبغي تخفيض معدل تحويل الـ MTBE ويؤدي هذا إلى إنتاج مقدار كبير نسبياً من مزيج يحتوي على ميثانول methanol و MTBE بشكل رئيسي ويحتوي على ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane بتركيز أعلى من ذلك في تيار تغذية الـ MTBE بعد فصل الأيزوبيوتين isobutene. ويجب أن لا يتم تغذية هذا المزيج بسبب محتواه المرتفع نسبياً من ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane إلى مفاعل التحليل إذا لم يتم التقيد بمواصفات الأيزوبيوتين isobutene، ويكون من المستحيل أيضاً إعادة تدوير هذا التيار إلى وحدة صنع MTBE سابقة تنتج المقدار اللازم فقط من أجل التحليل من MTBE لأن ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane يتراكم في الوحدة الصناعية، ولذلك فإنه لا يمكن تفادي استخدام تيار تنظيف purge stream بشكل مقترن مع فقد الـ MTBE.

١٠

ولذلك يهدف الاختراع الراهن إلى تزويد عملية لتحليل الـ MTBE يمكن بواسطتها تحليل MTBE يحتوي على ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane بحيث يحتوي الأيزوبيوتين isobutene الناتج على مركبات بيوتين butenes خطية بنسبة أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة على أساس جزء الأولفين olefin (C₄) ويمكن بواسطتها إبقاء تيار تنظيف للمكونات الثانوية منخفضاً.

١٥

ولقد وجد حالياً بشكل مثير للدهشة أنه يمكن إجراء عملية تحليل MTBE التي تتضمن خطوة يتم فيها فصل مركبات مرتفعة درجة الغليان، وتحديداً ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane عن طريق التقطير وخطوة تحليل MTBE لاحقة بحيث يخفض محتوى مركبات البيوتين butenes الخطية (التي يُحصل عليها من تحليل الـ MSBE) في منتج التحليل إلى أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة على أساس محتوى الأيزوبيوتين isobutene.

٢٠

وهذا الاكتشاف مثير للدهشة بشكل خاص لأن آر. تروتا R. Trotta وآي. ميرাকা I Miracca في المرجع Catalysis Today 34 10 (1997), page 453، ذكروا أن لـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane و MTBE نفس درجة الغليان ولذلك لا يمكن فصلهما عن بعضهما البعض.

الوصف العام للاختراع

٢٥

ولذلك يقدم الاختراع الراهن عملية لتحليل مثيل ثالثي-بيوتيل إيثر methyl tert-butyl ether (MTBE) تتضمن على الأقل خطوات فصل تيار (I) يحتوي على MTBE بالتقطير إلى تيار علوي (II) يحتوي على MTBE وتيار سفلي (III) يحتوي على مركبات لها درجة غليان أعلى

من تلك لـ MTBE وتحليل الـ MTBE الموجود في التيار العلوي (II) فوق حفاز لإنتاج منتج تحليل (IV)، وتتميز في أن التيار (I) يحتوي على ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane (MSBE) بنسبة تزيد عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة على أساس الـ MTBE وأن خطوة الفصل بالتقطير (أ) و/أو خطوة التحليل (ب) تجرى بحيث يكون لمنتج التحليل (IV) تركيز يقل عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة من مركبات البيوتين butenes الخطية على أساس جزء الأولفين الذي يحتوي على أربع ذرات كربون C₄-olefin.

ويكون لعملية الاختراع الراهن الفوائد التالية: تكون العملية مرنة جداً من حيث الأصناف المختلفة لـ MTBE التي يمكن أن تحتوي على تراكيز مختلفة من المنتجات الثانوية مثل ثنائي أيزوبيوتين diisobutene أو ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane. ويجعل تكييف ظروف التقطير و/أو التحليل من الممكن في كل حالة إنتاج الأيزوبيوتين isobutene الذي يحتوي على أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة من مركبات البيوتين butenes الخطية على أساس محتوى جزء الأولفين olefin (C₄). ويمكن إعادة تدوير المزيج الذي يحتوي على الميثانول methanol، MTBE والمنتجات الثانوية والذي يتبقى بعد فصل الأيزوبيوتين isobutene عن منتج التحليل بأكمله إلى وحدة صنع MTBE. وهذا يطبق حتى عندما تنتج وحدة صنع MTBE المقدار اللازم فقط للتحليل. وفي حالة الوحدات الصناعية المستقلة والتي يستخدم فيها MTBE يتم تزويده من الخارج، من الممكن إعادة تدوير باقي منتج التحليل الذي يتبقى بعد فصل الأيزوبيوتين isobutene والميثانول methanol إلى عمود التقطير.

ويوصف هذا الاختراع عن طريق الأمثلة التالية التي لا يحدد بها الاختراع، الذي يكون مجال حمايته محدداً بعناصر الحماية والوصف. وتكون أيضاً عناصر الحماية ذاتها جزءاً من مضمون مواصفة الاختراع الراهن. وإذا ذكرت أدناه أمداء وصيغ عامة أو أصناف من المركبات فإن المواصفة لا تتضمن فقط الأمداء أو مجموعات المركبات المقابلة التي ذكرت خصيصاً بل تتضمن أيضاً جميع الأمداء الفرعية والمجموعات الفرعية من المركبات التي يمكن الحصول عليها عن طريق إغفال ذكر القيم (الأمداء) أو المركبات المستقلة خصيصاً لأغراض التوضيح.

وتتميز عملية الاختراع المستخدمة لتحليل مثيل ثالثي-بيوتيل إيثر methyl tert-butyl ether (MTBE) والمتضمنة الخطوتين التاليتين على الأقل:

- (أ) فصل تيار (I) يحتوي على MTBE بالتقطير إلى تيار علوي (II) يحتوي على MTBE وتيار سفلي (III) يحتوي على مركبات لها درجة غليان أعلى من تلك لـ MTBE، و
- (ب) تحليل الـ MTBE الموجود في التيار العلوي (II) فوق حفاز لإنتاج منتج تحليل (IV)،

في أن التيار (I) يحتوي على ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane (MSBE) بنسبة تزيد عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة على أساس الـ MTBE وأن خطوة الفصل بالتقطير (أ) و/أو خطوة التحليل (ب) تجرى بحيث يكون لمنتج التحليل (IV) تركيز يقل عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة من مركبات البيوتين butenes الخطية على أساس جزء الأولفين الذي يحتوي على أربع ذرات كربون C₄-olefin.

خطوة العملية (أ)

تجرى خطوة الفصل بالتقطير للتيار (I) الذي يحتوي على MTBE إلى تيار علوي (II) يحتوي على MTBE وتيار سفلي (III) يحتوي على مركبات لها درجة غليان أعلى من تلك لـ MTBE في خطوة العملية (أ) في عمود واحد على الأقل ويفضل في عمود تقطير بالضبط. وفي هذا العمود يفضل أن يجرى تقطير تجزئي للتيار (I) الذي يحتوي على MTBE من أجل فصل المركبات مرتفعة درجة الغليان، خصوصاً ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane، عن الـ MTBE. ومن المفضل أن يحتوي عمود التقطير المستخدم على ٥٠ إلى ١٤٠ صفيحة نظرية theoretical plate والأفضل على ٦٠ إلى ١٢٠ صفيحة نظرية والأكثر تفضيلاً على ٨٠ إلى ١١٠ صفيحة نظرية. ومن المفضل أن تتراوح نسبة الرجيع reflux ratio التي تعرف لأغراض الاختراع الراهن بأنها التدفق الكتلي للنواتج المسترجع مقسوماً على التدفق الكتلي لنواتج التقطير، اعتماداً على عدد الصفائح النظرية المستخدمة، تركيب الـ MTBE المستخدم والنفاءة المطلوبة من ١ إلى ٢٠ والأفضل من ١ إلى ١٠. ومن المفضل أن يتراوح ضغط التشغيل operating pressure من ٠.١ إلى ٢ ميغاباسكال (مطلق) MegaPascal (absolute). وإذا أجري تحليل المنتج العلوي (II) في الطور الغازي عند ضغط أعلى من الضغط الجوي في مفاعل التحليل، فإنه من المستحسن إجراء التقطير عند ضغط أعلى. وفي هذه الحالة، من المفضل أن يشغل المكثف العلوي overhead condenser كمكثف جزئي partial condenser وأن يسحب المنتج العلوي (II) على شكل بخار. وإذا كان ضغط التفاعل في مفاعل التحليل مثلاً ٠.٧ ميغاباسكال (مطلق) فإنه من المفضل أن يكون ضغط التقطير ٠.٧٥ ميغاباسكال (مطلق) على الأقل. وعند ضغوط تشغيل تكون أكبر من ١.٣ ميغاباسكال (مطلق) يمكن أن يتولد بخار ND بواسطة حرارة التكثيف ويمكن أن يستخدم لتسخين أعمدة أخرى في العملية. ويمكن أن يستخدم البخار أو مائع ناقل للحرارة من أجل تسخين العمود اعتماداً على ضغط التشغيل المختار. ويمكن أن يحتوي المنتج السفلي (III) على MTBE بالإضافة إلى مركبات مرتفعة درجة الغليان مثل ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane وثنائي أيزوبيوتين diisobutene. ويمكن أن يستغل هذا المزيج حرارياً أو يستخدم

كمادة أولية في وحدة صنع غاز التصنيع أو يستخدم مباشرة أو بعد الهدرجة كمكون وقود.

ويمكن ضبط محتوى الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane في التيار العلوي (II) عند قيم مختلفة عن طريق تغيير ظروف التقطير. واعتماداً على درجة تحلل الـ MTBE في المفاعل R اللاحق يمكن السماح بتركيز مختلفة من الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane في التيار العلوي (II). وإذا رغب بتحقيق تحول كامل إلى حد ما للـ MTBE الموجود في التيار (II) في المفاعل R، فإنه يجب أن لا يتجاوز محتوى الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane في التيار (II) ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة وذلك للتقيد بمواصفات الأيزوبيوتين isobutene التي تحدد مقداره بأقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة من مركبات البيوتين butenes الخطية، حيث أنه عند معدل تحول كمي للـ MTBE تكون نسبة الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane إلى MTBE مساوية تقريباً لنسبة مركبات البيوتين butenes الخطية إلى الأيزوبيوتين isobutene في منتج التحليل. ومن ناحية أخرى، إذا حددت نسبة تحول منخفضة للـ MTBE في المفاعل R، فإنه يمكن أن يكون تركيز الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane في التيار (II) أكبر من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة، لأن الـ MTBE يتحلل بشكل أسرع من الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane.

ولا تعتمد نسبة معدل التحليل للـ MTBE إلى ذلك للـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane فقط على ظروف التحليل بل تعتمد أيضاً على الحفاز المستخدم. ويمكن تحديد تراكيز الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane المسموحة في ناتج التقطير (II) عند تحديد الحفاز ومعدل التحليل بواسطة اختبارات تمهيدية بسيطة. فعلى سبيل المثال عند استخدام الحفازات التي ستوصف أدناه والتي تشتمل بشكل أساسي على أكسيد المغنيسيوم magnesium oxide، أكسيد الألومنيوم aluminium oxide وأكسيد السليكون silicon oxide، فإنه يسمح بتركيز للـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane لا يزيد عن ٢٥٠٠ جزء في المليون بالكتلة وتحديداً تركيز يبلغ ٢٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة (وفي كلتا الحالتين يكون أساسه محتوى الـ MTBE) عند نسب تحول للـ MTBE تتراوح من ٨٥ إلى ٩٥% بدون تعريض مواصفات الأيزوبيوتين isobutene للخطر.

خطوة العملية (ب)

يمكن أن يتم تحليل الـ MTBE الموجود في التيار (II) إلى أيزوبيوتين isobutene وميثانول methanol في الطور السائل أو طور غازي/سائل مختلط أو في الطور الغازي في وجود حفازات حمضية. وفي عملية هذا الاختراع، يفضل إجراء تحليل الـ MTBE في الطور الغازي. ويفضل إجراء هذا التحليل عند درجة حرارة في المدى من ٢٠٠ إلى ٤٠٠°م ويفضل من ٢٣٠ إلى

٣٥٠ م.

وفي عملية هذا الاختراع، يمكن إجراء تحليل للـ MTBE باستخدام كافة الحفازات الحمضية المعروفة والتي تكون ملائمة لتحليل الـ MTBE. وتكون الحفازات الحمضية المستخدمة هي عبارة مثلاً عن أكاسيد فلزية metal oxides، أكاسيد فلزية مختلطة mixed metal oxides، وتحديدًا تلك التي تحتوي على أكسيد السليكون silicon oxide أو أكسيد الألومنيوم aluminium oxide، أحماض محمولة على مواد حاملة من أكسيد فلزي metal oxide supports أو أملاح فلزية metal salts.

ومن المفضل إجراء خطوة التحليل (ب) فوق حفاز يكون له فعالية من حيث تحليل الـ MTBE تكون أكبر من الفعالية من حيث تحليل الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane بنسبة لا تقل عن ١% ويفضل ٥% ويفضل بشكل خاص ١٠%. ويمكن تحديد فعالية الحفاز بكيفية بسيطة عن طريق مفاعلة مزيج من MSBE و MTBE تحت ظروف ثابتة فوق الحفاز المختار ولاحقاً تحليل منتج التفاعل الناتج من أجل تحديد نسبة الـ MTBE و MSBE اللذين لم يتفاعلا.

وفي عملية الاختراع المستخدمة لتحليل الـ MTBE ويفضل في الطور الغازي، من المفضل استخدام حفازات تشتمل بشكل أساسي على أكسيد المغنيسيوم magnesium oxide، أكسيد الألومنيوم aluminium oxide وأكسيد السليكون silicon oxide وتوصف هذه الحفازات على سبيل المثال في المثال ٤ في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥١٧١٩٢٠ وفي براءة الاختراع الأوروبية رقم ٥٥٨٩٥٥٧.

ويفضل بشكل خاص استخدام حفازات تشتمل بشكل أساسي على أكسيد المغنيسيوم magnesium oxide، أكسيد الألومنيوم aluminium oxide وثاني أكسيد السليكون silicon dioxide بحيث تحتوي على نسبة من أكسيد المغنيسيوم magnesium oxide تتراوح من ٠.٥ إلى ٢٠% بالكتلة ويفضل من ٥ إلى ١٥% بالكتلة ويفضل بشكل خاص من ١٠ إلى ١٥% بالكتلة ونسبة من أكسيد الألومنيوم aluminium oxide تتراوح من ٤ إلى ٣٠% بالكتلة ويفضل من ١٠ إلى ٢٠% بالكتلة ونسبة من ثاني أكسيد السليكون silicon dioxide تتراوح من ٦٠ إلى ٩٥% بالكتلة ويفضل من ٧٠ إلى ٩٠% بالكتلة. ومن المفيد أن يحتوي الحفاز على أكسيد فلز قلوي alkali metal oxide بالإضافة إلى أكسيد المغنيسيوم magnesium oxide. ويمكن أن يختار أكسيد الفلز القلوي مثلاً من Na_2O و K_2O . ومن المفضل أن يحتوي الحفاز على Na_2O كأكسيد الفلز القلوي. ومن المفضل أن يكون للحفاز المفضل مساحة سطحية وفقاً لمعادلة برونار-إيميت-تيللر (BET) Braunaur-Emmett-Teller (يتم تحديدها حجمياً بواسطة النتروجين nitrogen وفقاً للمواصفة DIN ISO 9277) تتراوح من ٢٠٠ إلى ٤٥٠ م^٢/غم والأفضل من ٢٠٠ إلى ٣٥٠ م^٢/غم.

م^٢/غم. وإذا وضع الحفاز المستخدم وفقاً للاختراع كتركيب فعال على مادة حاملة فإنه يكون للتركيب الفعال فقط مساحة سطحية وفقاً لمعادلة BET في المدى المذكور. ومن ناحية أخرى، يمكن أن يكون للمادة التي تتكون من الحفاز والمادة الحاملة، بناءً على طبيعة المادة الحاملة، مساحة سطحية وفقاً لمعادلة BET تبتعد بشكل ملحوظ عن هذه القيم ويكون لها تحديداً مساحة سطحية أصغر وفقاً لمعادلة BET.

ومن المفضل أن يتراوح الحجم المسامي pore volume للحفاز من ٠.٥ إلى ١.٣ مل/غم والأفضل من ٠.٦٥ إلى ١.١ مل/غم. ومن المفضل أن يتم تحديد الحجم المسامي بواسطة الطريقة التي تستخدم هكسان حلقي cyclohexane. وفي هذه الطريقة يتم تجفيف العينة المراد اختبارها أولاً حتى الحصول على وزن ثابت عند ١١٠°م. ثم يضاف حوالي ٥٠ مل من هذه العينة التي يبلغ وزنها تقريباً ٠.٠٠١ غم إلى أنبوب تشريب impregnation tube تم تنظيفه وتجفيفه حتى الحصول على وزن ثابت يحتوي على فتحة خروج outlet opening مزودة بمحبس من زجاج مسنفر ground glass stopcock على الجانب السفلي. ويتم تغطية فتحة الخروج بصفيحة صغيرة من متعدد إيثيلين polyethylene للحيلولة دون انسداد هذه الفتحة بالعينة. وبعد ملء أنبوب التشريب بالعينة يغلق الأنبوب بحذر بحيث يكون كتم للهواء. ثم يوصل أنبوب التشريب بمضخة مائية ويفتح المحبس ويتم تفريغ الأنبوب إلى ضغط يبلغ ٢٠ ملي بار بواسطة المضخة المائية. ويمكن فحص درجة التفريغ بواسطة مقياس تفريغ vacuum gauge موصول على التوازي. وبعد ٢٠ دقيقة يعلق المحبس من الزجاج المسنفر ويوصل أنبوب التشريب المفرغ بمستودع للهكسان الحلقي cyclohexane تم ملئه بحجم محدد بدقة من الهكسان الحلقي cyclohexane لكي يتم امتصاص الهكسان الحلقي cyclohexane في أنبوب التشريب من المستودع عند فتح المحبس من الزجاج المسنفر. ويبقى هذا المحبس مفتوحاً إلى أن يتم غمر العينة بأكملها بالهكسان الحلقي cyclohexane. ثم يغلق هذا المحبس مرة أخرى. وبعد ١٥ دقيقة يتم إدخال الهواء بحذر إلى أنبوب التشريب ويصفي الهكسان الحلقي cyclohexane الذي لم يتم امتصاصه في المستودع. ويمكن نقل الهكسان الحلقي cyclohexane الملتصق بالجزء الداخلي لأنبوب التشريب أو بفتحة الخروج أو بالوصلة التي تصله مع مستودع الهكسان الحلقي cyclohexane إلى المستودع بواسطة نبضة ضغطية دقيقة واحدة من بصلة مطاطية rubber bulb بواسطة خط إدخال الهواء. ويتم تسجيل حجم الهكسان الحلقي الموجود في المستودع cyclohexane. ويحدد الحجم المسامي بواسطة حجم الهكسان الحلقي cyclohexane الذي تم امتصاصه والذي يتم تحديده من حجم الهكسان الحلقي cyclohexane الموجود في المستودع قبل القياس ناقص حجم الهكسان الحلقي cyclohexane

الموجود في المستودع بعد القياس مقسوماً على كتلة العينة المفحوصة.
ومن المفضل أن يتراوح متوسط قطر المسام (الذي يحدد بشكل مفضل بواسطة طريقة أساسها المواصفة DIN 66133) للحفاز من ٥ إلى ٢٠ نانومتر والأفضل من ٨ إلى ١٥ نانومتر.
ومن المفضل بشكل خاص أن تشكل مسام قطرها من ٣.٥ إلى ٥٠ نانومتر (مسام متوسطة المقياس mesopores) ما نسبته ٥٠% على الأقل والأفضل أكثر من ٧٠% من الحجم المسامي الكلي (مجموع الحجم المسامي للمسام التي لها قطر لا يقل عن ٣.٥ نانومتر الذي يحدد بواسطة قياس المسامية بالزئبق mercury porosimetry وفقاً للمواصفة DIN 66133) للحفاز.

ومن المفضل إجراء عملية الاختراع باستخدام حفازات لها متوسط حجم جسيمي mean particle size (يتم تحديده عن طريق التحليل بغريال sieve analysis) يتراوح من ١٠ ميكرومتر إلى ١٠ ملم ويفضل من ٠.٥ ملم إلى ١٠ ملم ويفضل بشكل خاص من ١ إلى ٥ ملم. ويفضل استخدام حفازات صلبة لها متوسط حجم جسيمي (d_{50}) يتراوح من ٢ إلى ٤ ملم وتحديداً من ٣ إلى ٤ ملم.

ويمكن استخدام الحفازات في صورة أجسام مشكلة في عملية الاختراع. ويمكن أن يكون لهذه الأجسام أي شكل. ويفضل استخدام الحفازات في صورة أجسام مشكلة على هيئة كرات spheres، نواتج مشكلة بالبتق extrudates أو كريات pellets. ومن المفضل أن يكون للأجسام المشكلة متوسطات الأحجام الجسيمية المذكورة أعلاه.

ومن الممكن أيضاً وضع الحفاز على مادة حاملة، مثلاً مادة حاملة من فلز، أو بلاستيك أو خزف، ويفضل مادة حاملة تكون خاملة بالنسبة للتفاعل الذي يستخدم فيه الحفاز. ومن الممكن وضع الحفاز المستخدم وفقاً للاختراع بشكل خاص على مادة حاملة فلزية، مثلاً صفيحة فلزية أو شبكة فلزية. ويمكن استخدام هذه المواد الحاملة المزودة بالحفاز المستخدم وفقاً للاختراع الراهن كأجزاء داخلية في المفاعلات أو أعمدة التقطير التفاعلي مثلاً. ويمكن أيضاً أن تكون المواد الحاملة عبارة عن كرات فلزية أو زجاجية أو خزفية أو كرات من أكاسيد غير عضوية inorganic oxides. وإذا وضع الحفاز المستخدم وفقاً للاختراع على مادة حاملة خاملة، فإن كتلة وتركيب المادة الحاملة الخاملة لا يؤخذان بعين الاعتبار عند تحديد تركيب الحفاز.

ويمكن إنتاج الحفازات المفضلة بشكل خاص التي تشتمل بشكل أساسي على أكسيد المغنيسيوم magnesium oxide، أكسيد الألومنيوم aluminium oxide (Al_2O_3) وثاني أكسيد السليكون silicon dioxide بواسطة عملية تتضمن الخطوتين:

أ- (١) معالجة ألومينوسليكات aluminosilicate بمحلول مائي حمضي من ملح المغنيسيوم

magnesium salt و

ب-١) تكليس الألومينوسيليكات aluminosilicate المعالج بالمحلول المائي من ملح المغنيسيوم magnesium salt.

ولأغراض الاختراع الراهن تكون مركبات الألومينوسيليكات aluminosilicate عبارة عن

مركبات تتكون بشكل أساسي وأولي من أكسيد الألومنيوم aluminium oxide (Al_2O_3) وثاني

أكسيد السيليكون silicon dioxide (SiO_2). غير أنه يمكن أيضاً أن تحتوي مركبات

الألومينوسيليكات aluminosilicate على نسب صغيرة من أكاسيد لفلزات قلوية alkali metal

oxides أو أكاسيد لفلزات قلوية ترابية alkaline earth metal oxides. ويمكن أيضاً استخدام

زيوليتات zeolites مثل زيوليتات من النوع A، X، Y، USY أو ZSM-5 أو زيوليتات لابلورية

amorphous zeolites (على سبيل المثال MCM 41 من شركة موبيل أويل Mobil Oil) كمركبات

الألومينوسيليكات aluminosilicate في هذه العملية. ويمكن أن تكون مركبات الألومينوسيليكات

aluminosilicate المستخدمة في العملية لابلورية وبلورية. وتكون مركبات الألومينوسيليكات

aluminosilicate التجارية الملائمة التي يمكن استخدامها كمواد أولية في عملية الاختراع عبارة

مثلاً عن مركبات الألومينوسيليكات aluminosilicate تم تحضيرها عن طريق الترسيب

precipitation، التلهيم gelation أو التحليل الحراري pyrolysis. ويفضل إجراء العملية باستخدام

مركبات الألومينوسيليكات aluminosilicate تشتمل على أكسيد ألومنيوم aluminium oxide بنسبة

من ٥ إلى ٤٠% بالكتلة ويفضل من ١٠ إلى ٣٥% بالكتلة وعلى ثاني أكسيد السيليكون silicon

dioxide بنسبة من ٦٠ إلى ٩٥% بالكتلة ويفضل من ٦٥ إلى ٩٠% بالكتلة (على أساس الكتلة

الجافة، المعالجة: الاشتعال عند ٨٥٠°م لمدة ساعة واحدة). ويمكن تحديد تركيب مركبات

الألومينوسيليكات aluminosilicate المستخدمة أو الحفازات الناتجة عن طريق مثلاً التحليل

التقليدي، الانصهار باستخدام البوراكس Borax وفلورية الأشعة السينية X-ray fluorescence

(XRF)، تحليل الأشعة السينية المشتتة للطاقة energy-dispersive X-ray analysis، مطيافية

الذهب flame spectroscopy (باستخدام Al و Mg، وليس Si)، الهضم الرطب wet digestion

ولاحقاً قياس الطيف بالابتعاث الضوئي باستخدام بلازما عالية التردد مقرونة بالحث (Optical

Emission Spectrometry with Inductively Coupled High-Frequency Plasma (ICP-OES))

أو مطيافية الامتصاص الذري atomic absorption spectroscopy. ويكون لمركب

الألومينوسيليكات aluminosilicate المفضل بشكل خاص المستخدم في العملية نسبة أساسية من

Al_2O_3 تبلغ ١٣% بالكتلة ونسبة من ثاني أكسيد السيليكون silicon dioxide تبلغ ٧٦% بالكتلة.

ويتم تسويق هذا الألومينوسيليكات aluminosilicate من قبل شركة غريس دافيجن Grace Davison بالاسم التجاري دافيكات أوه ٧٠١ Davicat O 701.

ويمكن استخدام الألومينوسيليكات aluminosilicate على هيئة أشكال مختلفة في العملية. وهكذا يمكن استخدام الألومينوسيليكات aluminosilicate على هيئة أجسام مشكلة مثل الأقراص tablets، الكريات pellets، الحبيبات granules، القضبان rods أو نواتج مشكلة بالبتق extrudates. غير أنه يمكن أيضاً استخدام الألومينوسيليكات aluminosilicate على هيئة مسحوق. وكما مادة أولية، من الممكن استخدام مساحيق لها متوسطات أحجام جسيمية مختلفة وتوزيعات مختلفة للأحجام الجسيمية. وعند إنتاج الأجسام المشكلة يفضل استخدام مسحوق من ألومينوسيليكات aluminosilicate حيث يكون لما نسبته ٩٥% من الجسيمات متوسط حجم جسيمي يتراوح من ٥ إلى ١٠٠ ميكرومتر ويفضل من ١٠ إلى ٣٠ ميكرومتر ويفضل بشكل خاص من ٢٠ إلى ٣٠ ميكرومتر. ويمكن تحديد الحجم الجسيمي عن طريق مثلاً تبعثر الضوء الليزري laser light scattering باستخدام جهاز تحليل للجسيمات من شركة مالفيرن Malvern، مثلاً جهاز ماستر سايزر ٢٠٠٠ Mastersizer 2000.

ويتم إنتاج المحلول المائي من ملح المغنيسيوم magnesium salt باستخدام مركبات مغنيسيوم magnesium تكون قابلة للذوبان في الماء أو يتم تحويلها إلى مركبات قابلة للذوبان في الماء عن طريق إضافة حمض. ومن المفضل استخدام مركبات نترات nitrates كأملاح. ويفضل استخدام محاليل من ملح المغنيسيوم magnesium تحتوي على أملاح لأحماض غير عضوية قوية، على سبيل المثال سداسي هيدرات نترات المغنيسيوم magnesium nitrate hexahydrate أو سباعي هيدرات كبريتات المغنيسيوم magnesium sulphate heptahydrate كأملاح للمغنيسيوم magnesium. ومن المفضل أن يكون للمحلول المائي الحمضي من ملح الفلز القلوي و/أو ملح الفلز القلوي الترابي درجة حموضة (pH) تقل عن ٦ ويفضل من أقل من ٦ إلى ٣ ومن المفضل بشكل خاص من ٥.٥ إلى ٣.٥. ويمكن تحديد درجة الحموضة عن طريق مثلاً إلكترود زجاجي glass electrode أو ورقة دليلية indicator paper. وإذا كان للمحلول الملحي درجة حموضة لا تقل عن ٦ فإنه يمكن تعديل درجة الحموضة بإضافة حمض ويفضل الحمض الذي يوجد ملحه من الفلز القلوي و/أو الفلز القلوي الترابي في المحلول. وإذا احتوى محلول ملح الفلز القلوي و/أو الفلز القلوي الترابي على مركبات نترات nitrates كأملاح، من المفضل استخدام حمض النتريك nitric acid كحمض. ومن المفضل أن يتراوح محتوى المغنيسيوم magnesium في محلول ملح المغنيسيوم magnesium salt المستخدم من ٠.١ إلى ٣ مول/لتر ويفضل من ٠.٥ إلى ٢.٥

مول/لتر.

ويمكن إجراء خطوة المعالجة (أ-١) بطرق مختلفة تكون ملائمة لجعل الألومينوسيليكات aluminosilicate يتلامس مع محلول ملح المغنيسيوم magnesium salt. ومن طرق المعالجة المحتملة مثلاً التشريب impregnation، النقع steeping، الرش spraying أو الري irrigation للألومينوسيليكات aluminosilicate بمحلول ملح المغنيسيوم magnesium salt. ومن المفيد إجراء معالجة الألومينوسيليكات aluminosilicate بحيث يستطيع محلول ملح المغنيسيوم magnesium salt أن يؤثر على الألومينوسيليكات aluminosilicate لمدة لا تقل عن ٠.١ إلى ٥ ساعات، ويفضل من نصف ساعة إلى ساعتين. ويكون زمن التلامس هذا مفيداً بشكل خاص عند إجراء المعالجة عن طريق النقع البسيط.

وفي تجسيد مفضل للخطوة (أ-١) في العملية يمكن معالجة الألومينوسيليكات aluminosilicate، وتحديد الأجزاء المشكلة من الألومينوسيليكات aluminosilicate مع محلول ملح المغنيسيوم magnesium salt عن طريق مثلاً التشريب الخوائي vacuum impregnation في وحدة تشريب خوائي ملائمة لهذا الغرض. وفي معالجة من هذا النوع، يتم أولاً تفريغ الألومينوسيليكات aluminosilicate في وحدة تشريب خوائي. ثم يتم امتصاص محلول ملح المغنيسيوم magnesium salt إلى الأعلى فوق السطح العلوي لطبقة المادة الحاملة بحيث يتم تغطية كل الألومينوسيليكات aluminosilicate بالمحلول. وبعد زمن تلامس يتراوح بشكل مفضل من ٠.١ إلى ١٠ ساعات والأفضل من نصف ساعة إلى ساعتين يتم تصفية المحلول الذي تم امتصاصه بواسطة المادة الحاملة.

وفي تجسيد مفضل آخر للخطوة (أ-١) في العملية، يمكن معالجة الألومينوسيليكات aluminosilicate وتحديد الأجزاء المشكلة من الألومينوسيليكات aluminosilicate مع محلول الفلز القلوي و/أو الفلز القلوي الترابي على سبيل المثال عن طريق رش أو ري الألومينوسيليكات aluminosilicate. ومن المفضل أن يتم رش أو ري الألومينوسيليكات aluminosilicate بمحلول ملح المغنيسيوم magnesium salt عن طريق رش المحلول أو صبه على الألومينوسيليكات aluminosilicate الذي يدور في أسطوانة. ويمكن أن تتم المعالجة بإجراء واحد، أي أنه يتم إضافة المقدار الكلي لمحلول ملح المغنيسيوم magnesium salt إلى الألومينوسيليكات aluminosilicate في البداية في خطوة واحدة. غير أنه يمكن أيضاً إضافة محلول الملح على دفعات صغيرة عن طريق الرش أو الري ويفضل أن يتراوح زمن الإضافة من ٠.١ إلى ١٠ ساعات والأفضل من ١ إلى ٣ ساعات. ويفضل أن يقاس مقدار المحلول الملحي بحيث يتم امتصاص المحلول بأكمله

بواسطة الألومينوسيليكات aluminosilicate. ويمكن إجراء الغمر تحديداً وكذلك الرش أو الري في أجهزة صناعية تقليدية، على سبيل المثال خلاطات مخروطية cone mixers أو خلاطات عالية الشدة high-intensity mixers مثل تلك التي تباعها شركة إيريش Eirich.

ويمكن معالجة الألومينوسيليكات aluminosilicate باستخدام محلول من ملح المغنيسيوم magnesium في الخطوة (أ-١) في خطوة واحدة أو في مجموعة من الخطوات الفرعية. وعلى وجه التحديد، يمكن إجراء المعالجة في خطوتين فرعيتين اثنتين أو أكثر. وفي كل خطوة فرعية مستقلة، يمكن استخدام نفس محلول ملح المغنيسيوم magnesium في كل حالة وإلا فإنه يستخدم محلول من ملح مغنيسيوم magnesium له تركيز مختلف في كل خطوة فرعية. فعلى سبيل المثال، يمكن بداية إضافة جزء فقط من محلول ملح المغنيسيوم magnesium إلى الألومينوسيليكات aluminosilicate، وحسب الرغبة بعد خطوة التجفيف المتوسطة، يمكن إضافة الجزء المتبقي من محلول ملح المغنيسيوم magnesium المراد استخدامه عند نفس درجة الحرارة أو عند درجات حرارة مختلفة. ومن غير الممكن فقط إجراء الخطوة (أ-١) في خطوتين فرعيتين اثنتين أو أكثر، بل يمكن أيضاً إجراء العملية في مجموعة من الخطوات (أ-١). وفي هذه الحالة أيضاً، يمكن استخدام محاليل من ملح المغنيسيوم magnesium التي لها تراكيز متماثلة أو تراكيز مختلفة في الخطوات المتعددة (أ-١).

ويفضل إجراء المعالجة في الخطوة (أ-١) عند درجة حرارة تتراوح من ١٠ إلى ١٢٠°م، والأفضل من ١٠ إلى ٩٠°م، ويفضل بصفة خاصة أن تتراوح من ١٥ إلى ٦٠°م ويفضل بالتحديد عند درجة حرارة تتراوح من ٢٠ إلى ٤٠°م.

وقد يكون من المفيد إضافة مادة مضافة واحدة أو أكثر إلى الألومينوسيليكات aluminosilicate أو محلول ملح المغنيسيوم magnesium أو خلطها معه في الخطوة (أ-١). وقد تكون مواد مضافة من هذا القبيل، على سبيل المثال، عبارة عن مواد رابطة binders، مواد مزقة lubricants أو مواد مساعدة على التشكيل shaping aids. وقد تتمثل مادة رابطة ملائمة مثلاً في بويميت boehmite أو بويميت زائف pesudoboehmite، كما تباعها شركة ساسول دوتشيلاند جي إم بي إتش Sasol Deutschland GmbH، على سبيل المثال، تحت الاسم التجاري دسبيرال Disperal (بويميت boehmite يحتوي على Al_2O_3 بنسبة تبلغ حوالي ٧٧% بالكتلة) وتتكون باقي النسبة المئوية من الماء ومقادير قليلة من المواد الملوثة)). وإذا أضيف البويميت boehmite، وبالتحديد الدسبيرال Disperal، كمادة رابطة، فمن المفضل إضافته على شكل هلام يمكن الحصول عليه، على سبيل المثال، عن طريق تقليب ١٩٧ جزء بالكتلة من دسبيرال Disperal في ٨٠٣ جزء

بالكتلة من محلول مائي لحمض نيتريك nitric acid، تركيزه ١.٢٨ % بالكتلة، تقليباً شديداً عند درجة حرارة مقدارها ٦٠ °م لمدة ٣ ساعات ثم التبريد إلى درجة حرارة الغرفة والتعويض عن الماء الذي تبخر. وكمواد مساعدة على التشكيل، يمكن استخدام، على سبيل المثال، مركبات السليكا silica وبالتحديد مركبات السليكا الحرارية pyrogenic silicas كما تبيعها، على سبيل المثال، شركة ديغوسا إيه جي Degussa AG تحت الاسم التجاري إيروسيل Aerosil، ويمكن استخدام مركبات البنتونيت bentonites، المواد الصلصالية clays، الكاولين kaolin، الكاولينيت kaolinite، الصلصال الكروي ball clay والمواد الأخرى المألوفة لأولئك المتمرسين في التقنية لتحقيق هذا الغرض، وكمادة مزلفة، قد يكون استخدامها مفيداً لتحسين إعداد الأقراص tableting من الممكن إضافة غرافيت graphite، مثلاً.

ويمكن أن تتم إضافة مادة واحدة أو أكثر من المواد المضافة المذكورة أعلاه في الخطوة (أ-١) بواسطة طرق مختلفة. وبالتحديد، يمكن أن تتم الإضافة أثناء معالجة الألومينوسيليكات aluminosilicate باستخدام محلول ملح المغنيسيوم magnesium. فعلى سبيل المثال، يمكن إدخال الألومينوسيليكات aluminosilicate، المادة المضافة أولاً ومحلول ملح المغنيسيوم إلى جهاز صناعي ومن ثم خلطها بشكل متآلف. ويتمثل احتمال آخر في خلط الألومينوسيليكات aluminosilicate مع المادة المضافة أولاً ومن ثم إضافة محلول ملح المغنيسيوم magnesium. وفي شكل مغاير، يمكن إضافة المادة المضافة ومحلول ملح المغنيسيوم magnesium في نفس الوقت إلى الألومينوسيليكات aluminosilicate. ويمكن أن تتم الإضافة في كل حالة مرة واحدة، على دفعات أو عن طريق الرش spraying. ويفضل أن تقل المدة الزمنية للإضافة عن ٥ ساعات، والأفضل أن تقل عن ٣ ساعات. وقد يكون من المفيد أن يتم مزج المزيج لمدة إضافية تتراوح من ٠.١ إلى ١٠ ساعات، ويفضل من ٠.٥ إلى ٣ ساعات.

وتشمل عملية إنتاج الحفاز الذي يفضل استخدامه خطوة واحدة على الأقل (ب-١) حيث يتم تكليس الألومينوسيليكات aluminosilicate الذي تمت معالجته باستخدام محلول ملح لفلز قلوي alkali metal و/أو لفلز قلوي ترابي alkaline earth metal. ويفضل إجراء عملية التكليس calcination في تيار غازي، على سبيل المثال، تيار غازي يحتوي، مثلاً، على هواء، نتروجين nitrogen، ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide و/أو غاز واحد أو أكثر من الغازات النبيلة noble gases أو يتكون من مكون واحد أو أكثر من هذه المكونات. ويفضل إجراء عملية التكليس باستخدام الهواء كتيار غازي.

ويفضل إجراء عملية التكليس في الخطوة (ب-١) عند درجة حرارة تتراوح من ٢٠٠ إلى

١٠٠٠°م، والأفضل من ٣٠٠ إلى ٨٠٠°م. ويفضل إجراء عملية التكلّيس لمدة زمنية تتراوح من ٠.١ إلى ١٠ ساعات والأفضل من ١ إلى ٥ ساعات. ويفضل بصفة خاصة إجراء عملية التكلّيس عند درجة حرارة تتراوح من ٢٠٠ إلى ١٠٠٠°م، ويفضل من ٣٠٠ إلى ٨٠٠°م، لمدة زمنية تتراوح من ٠.١ إلى ١٠ ساعات، ويفضل من ١ إلى ٥ ساعات.

٥ ويفضل إجراء عملية التكلّيس الصناعية في فرن قائم shaft furnace. غير أنه، يمكن أيضاً إجراء عملية التكلّيس في أجهزة صناعية معروفة أخرى، على سبيل المثال أجهزة تكلّيس مميعة الطبقة fluidized-bed calciners، أفران ذات أنابيب دوارة rotary tube furnaces أو أفران ذات صواني tray furnaces.

وقد يكون من المفيد إجراء الخطوة (ج-١) التي يتم فيها تجفيف الألومينوسليكات aluminosilicate الذي تمت معالجته باستخدام محلول ملح المغنيسيوم magnesium بين الخطوتين (أ-١) و (ب-١). ويمكن إجراء التجفيف في الخطوة (ج-١) عند درجة حرارة تتراوح من ١٠٠ إلى ١٤٠°م. ويفضل إجراؤه في تيار غازي. ويمكن إجراء التجفيف، على سبيل المثال، في تيار غازي يحتوي، مثلاً، على هواء، نتروجين nitrogen، ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide و/أو غاز واحد أو أكثر من الغازات النبيلة أو يتكون من مكون واحد أو أكثر من هذه المكونات. وتجعل خطوة التجفيف المتوسطة بعد المعالجة باستخدام محلول ملح لفلز قلوي alkali metal و/أو لفلز قلوي ترابي alkaline earth metal وقبل التكلّيس من الممكن ضمان عدم إنطلاق مقادير كبيرة من بخار الماء أثناء عملية التكلّيس. وإضافة لذلك، يمكن أن تمنع خطوة التجفيف تبخر الماء بشكل تلقائي أثناء التكلّيس وتشويه شكل الحفاز.

١٠ وبناء على الشكل المرغوب للحفاز، قد يكون من المفيد أن يتم تهيئة عملية الإنتاج بشكل مناسب بواسطة خطوات إضافية. فعلى سبيل المثال، إذا رُغب بإنتاج حفاز سهل الانسحاق pulverulent catalyst بواسطة العملية، من الممكن استخدام الألومينوسليكات aluminosilicate على شكل مسحوق ومعالجته، على سبيل المثال، باستخدام محلول ملح المغنيسيوم magnesium (مثلاً بواسطة التشريب) في خلط مخروطي، واختيارياً تجفيفه وتكليسّه لاحقاً. غير أنه، يمكن أيضاً إنتاج حفاز سهل الانسحاق عن طريق معالجة جسم مشكل من الحفاز بالطحن milling والغرلة sieving للحصول على حفاز سهل الانسحاق.

٢٥ وقد تكون الأجسام المشكلة من الحفاز، على سبيل المثال، على شكل نواتج مشكلة بالبتق، كرات، كريات أو أقراص. وللحصول على الحفاز المشكل (جسم مشكل من الحفاز)، يمكن إجراء خطوات إضافية للعملية مثل التشكيل، الطحن أو الغرلة بالإضافة إلى خطوات العملية من

المعالجة، التجفيف والتكليس بناءً على الشكل المختلف المعني. ويمكن إضافة مواد مساعدة على التشكيل إلى العملية عند نقاط مختلفة. ويمكن إنتاج الأجسام المشكلة من الحفازات بطرق متنوعة: في شكل مختلف أول، يمكن الحصول على الأجسام المشكلة من الحفازات، وبالتحديد الأجسام المشكلة من الحفازات المراد استخدامها وفقاً للاختراع، عن طريق معالجة أجسام مشكلة من ألومينوسيليكات aluminosilicate باستخدام محلول مائي حمضي من ملح المغنيسيوم ٥ magnesium، واختيارياً تجفيفها وتكليسها لاحقاً.

وفي تجسيد ثانٍ، يمكن الحصول على جسم حفاز عن طريق أولاً معالجة مسحوق من ألومينوسيليكات aluminosilicate باستخدام محلول ملح المغنيسيوم المائي الحمضي، ثم تجفيفه حسب الرغبة وتكليسها لاحقاً ومن ثم معالجة مسحوق الحفاز الناتج بطرق مألوفة صناعياً مثل الرص compacting، البثق extrusion، والتشكيل في صورة كريات pelletization، إعداد الأقراص ١٠ tableting، التحبيب granulation أو التغليف coating لإنتاج أجسام مشكلة من الحفازات. ويمكن إضافة المواد المضافة اللازمة للتشكيل، مثل المواد الرابطة أو المواد المساعدة الإضافية، عند نقاط مختلفة في عملية الإنتاج، مثلاً في خطوة العملية (أ-١). وعند إنتاج جسم مشكل من مسحوق من ألومينوسيليكات aluminosilicate كمادة أولية، من الممكن البدء من المساحيق التي لها متوسطات للأحجام الجسيمية وتوزيعات مختلفة للأحجام الجسيمية. وعند إنتاج الأجسام المشكلة، يفضل ١٥ استخدام مسحوق من ألومينوسيليكات aluminosilicate حيث يكون لما نسبته ٩٥% من الجسيمات حجم جسيم يتراوح من ٥ إلى ١٠٠ ميكرومتر ويفضل من ١٠ إلى ٣٠ ميكرومتر ويفضل بصفة خاصة من ٢٠ إلى ٣٠ ميكرومتر (كما حُدّد بواسطة تبعثر ضوء الليزر laser light scattering، انظر أعلاه).

وفي تجسيد ثالث للعملية، يمكن الحصول على كريات من الحفاز عن طريق معالجة ٢٠ مسحوق من ألومينوسيليكات aluminosilicate باستخدام محلول مائي حمضي من ملح المغنيسيوم magnesium في خطوة العملية (أ-١)، واختيارياً تجفيفه (خطوة العملية (ج-١)) وتكليسها لاحقاً في خطوة العملية (ب-١) ومن ثم تشكيل مسحوق الحفاز الناتج في صورة كريات، مثلاً في خلاط إيريش Eirich، مع إضافة مواد رابطة وتجفيف الكريات الناتجة في خطوة إضافية (ج-١) وتكليسها لاحقاً في خطوة إضافية (ب-١). ٢٥

وفي تجسيد رابع لعملية الإنتاج، يمكن الحصول على كريات من الحفاز عن طريق خلط مسحوق من ألومينوسيليكات aluminosilicate، مادة رابطة ومحلول مائي حمضي من ملح ٢٧٤٦

aluminosilicate المعالج في صورة كريات، مثلاً في خلاط إيريش Eirich، وتجفيف الكريات الرطبة الناتجة في خطوة العملية (ج-١) وتكليسها لاحقاً في تيار غازي في خطوة العملية (ب-١).

وفي تجسيد خامس لعملية الإنتاج، يمكن الحصول على أقراص من الحفاز عن طريق خلط مسحوق من الألومينوسيليكات aluminosilicate، مادة رابطة، واختيارياً مادة مزقة ومحلول مائي حمضي من ملح مغنيسيوم magnesium في خطوة العملية (أ-١) وتشكيل مسحوق الألومينوسيليكات aluminosilicate المعالج في صورة كريات، مثلاً في خلاط إيريش، لتشكيل كريات دقيقة micropellets يفضل أن يتراوح متوسط قطرها من ٠.٥ إلى ١.٠ ملم، والأفضل من ١ إلى ٥ ملم ويفضل بصفة خاصة من ١ إلى ٣ ملم (يمكن تحديد الحجم الجسيمي، على سبيل المثال، بواسطة التحليل الغريالي) وتجفيف الكريات الرطبة الناتجة في خطوة العملية (ج-١) وتكليسها لاحقاً، حسب الرغبة، في تيار غازي في خطوة العملية (ب-١). ويمكن بعد ذلك خلط الكريات التي تم الحصول عليها، إن لم يتم هذا في خطوة العملية (أ-١)، مع مادة مزقة مثل الغرافيت graphite وتشكيلها لاحقاً في صورة أقراص في مكبس تجاري لإعداد الأقراص tableting press، مثلاً مكبس دوار rotary press، وإذا لم يتم تكليس الأقراص في خطوة العملية (ب-١)، فإن هذه الخطوة تجرى في مرحلة لاحقة.

وفي تجسيد سادس لعملية الإنتاج، يمكن الحصول على أقراص من الحفاز عن طريق طحن أجسام مشكلة مسبقاً من الحفاز، حسب إمكانية إنتاجها على سبيل المثال، في صورة كريات في التجسيدين الثالث والرابع، وغرلة الحبيبات الناتجة/المسحوق الناتج للحصول على مادة حفاز حبيبية يمكن تشكيلها في صورة أقراص tabletable granular catalyst material وخلط مادة مزقة في هذه المادة الحبيبية. ويمكن لاحقاً تشكيل المادة الحبيبية التي تم تحضيرها بهذه الطريقة في صورة أقراص. وإذا لم يتم تكليس الأقراص في خطوة العملية (ب-١) فإن هذه الخطوة تجرى في مرحلة لاحقة، ويمكن إلغاء إضافة مادة مزقة إذا تم إضافتها مسبقاً عند إنتاج الكريات، مثلاً في خطوة العملية (أ-١).

وفي تجسيد سابع لعملية الاختراع، يمكن إنتاج مواد/مواد حاملة supports مغلفة بالحفاز. ففي هذا التجسيد، يتم أولاً إنتاج مسحوق من حفاز عن طريق معالجة مسحوق من الألومينوسيليكات aluminosilicate باستخدام محلول مائي حمضي من ملح مغنيسيوم magnesium في خطوة العملية (أ-١)، ويتم اختيارياً تجفيفه (خطوة العملية (ج-١)) واختيارياً تكليسه (خطوة العملية (ب-١)). ويتم لاحقاً تعليق مسحوق الحفاز الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة في وسط تعليق مثل

الماء أو الكحول alcohol، مع إضافة مادة رابطة إلى المعلق حسب الرغبة. ومن ثم يمكن وضع المعلق الناتج بهذه الطريقة على أي مادة مرغوبة. وبعد وضع معلق الحفاز، تجفف المادة اختياريًا (خطوة العملية (ج-١)) ويتم تكليسها لاحقاً (خطوة العملية (ب-١)). ويمكن تزويد مواد/مواد حاملة مغلفة بالحفاز المفضل بهذه الطريقة. ويمكن أن تكون المواد/المواد الحاملة هذه عبارة، على سبيل المثال، عن ألواح معدنية metal plates أو شبكات معدنية metal meshes يمكن استخدامها كأجزاء داخلية في المفاعلات أو الأعمدة، وبالتحديد أعمدة التقطير التفاعلي، أو عبارة عن كرات معدنية، زجاجية، خزفية أو كرات مكونة من أكاسيد غير عضوية inorganic oxides.

وفي تجسيد ثامن لعملية الإنتاج، يمكن الحصول على نواتج مشكلة بالبتق من الحفاز، وبالتحديد الحفاز المراد استخدامه وفقاً للاختراع، عن طريق خلط مسحوق من ألومينوسيليكات aluminosilicate، محلول حمضي مائي من ملح لفلز قلوي alkali metal و/أو فلز قلوي ترابي alkaline earth metal، مادة رابطة مثل الدسبيرال Disperal ومواد أخرى مساعدة على التشكيل مألوفة لإجراء البثق، على سبيل المثال مواد صلصالية مثل البنتونيت bentonite أو الأبتولغيت attapulgite، في خطوة العملية (أ-١) في أداة عجن kneader أو خلاط إيريش Eirich وبثق الخليط في أداة بثق extruder للحصول على نواتج مشكلة بالبتق يفضل أن يتراوح متوسط قطرها من ٠.٥ إلى ١٠ ملم، والأفضل من ١ إلى ٥ ملم ويفضل بصفة خاصة من ١ إلى ٥ ملم ويفضل بصفة خاصة من ١ إلى ٣ ملم، واختياريًا تجفيف النواتج الرطبة المشكلة بالبتق الناتجة في خطوة العملية (ج-١) وتكليسها لاحقاً في تيار غازي في خطوة العملية (ب-١).

ويفضل أن يتراوح ضغط التفاعل في الخطوة (ب) من ٠.١ إلى ١٠ ميغاباسكال (مطلق)، ويفضل من ٠.٥ إلى ٠.٨ ميغاباسكال (مطلق). ويفضل إجراء التحليل عند سرعة حيزية وزنية في الساعة weight hourly space velocity (WHSV) تتراوح من ٠.١ إلى ٥ ساعة^{-١}، ويفضل من ١ إلى ٣ ساعة^{-١} (كغم من MTBE لكل كغم من الحفاز في الساعة). ويفضل أن تتراوح نسبة تحويل الـ MTBE في تمريرة واحدة من ٧٠ إلى ٩٨ %، والأفضل من ٩٠ إلى ٩٥ %. وقد يجرى التحليل في مفاعلات اعتيادية، مثلاً، مفاعل أنبوبي tube reactor، مفاعل بغلاف وأنايب shell-and-tube reactor، فرن قائم shaft furnace أو مفاعل مميّع الطبقة fluidized-bed reactor أو توليفة منها.

ويفضل إجراء التحليل الذي يحدث في طور الغازي في مفاعل مزود بغلاف تسخين heating jacket ويسخن بواسطة وسط سائل ناقل للحرارة liquid heat transfer medium، ويجرى التحليل بحيث يكون الانخفاض في درجة الحرارة في منطقة الحفاز/منطقة التفاعل عند أي نقطة

مرغوبة بالنسبة لدرجة حرارة الدخول أقل من ٥٠°م، ويفضل أقل من ٤٠°م ويفضل بصفة خاصة أن يتراوح من ١ إلى ٣٠°م، بحيث يتدفق مزيج التفاعل في المفاعل والوسط الناقل للحرارة في الغلاف بنفس الاتجاه خلال المفاعل وبحيث يكون الفرق في درجة حرارة الوسط الناقل للحرارة بين نقطة الدخول إلى المفاعل ونقطة الخروج منه أقل من ٤٠°م. ويمكن ضبط أقصى انخفاض في درجة الحرارة بواسطة عدة وسائط، مثلاً بواسطة درجة حرارة الوسط الناقل للحرارة المستخدم للتسخين وبواسطة المعدل الذي يتدفق عنده الوسط الناقل للحرارة خلال الغلاف.

ويفضل أن تكون درجة حرارة دخول المادة الأولية الغازية، وبالتحديد في التجسيد المفضل لخطوة العملية (ب) وفقاً للاختراع، أعلى من ٢٠٠°م، والأفضل أعلى من ٢٣٠°م ويفضل بصفة خاصة أعلى من ٢٥٠°م، ويمكن أن تضبط درجة حرارة الدخول للمادة الأولية في جهاز تسخين heater يقع قبل المفاعل، وعندما يستخدم حفاز جديد في تحليل الـ MTBE، وبالتحديد عندما يستخدم حفاز جديد من أكسيد المغنيسيوم /magnesium oxide /أكسيد الألومنيوم aluminium oxide /أكسيد السليكون silicon oxide، يفضل أن تقع درجة حرارة الدخول في المدى من ٢٥٠ إلى ٢٧٠°م. وقد يكون من المفيد زيادة درجة حرارة الدخول إلى ٤٠٠°م خلال العملية عندما يزداد تثبيط فعالية الحفاز للحفاظ على نسبة تحويل ثابتة. وإذا لم يعد في الإمكان الحفاظ على نسبة تحويل ثابتة بعد الوصول إلى ٤٠٠°م، فقد يكون مفيداً استبدال الحفاز بالكامل أو جزء منه.

ويفضل أن يتم تشغيل المفاعل، خصوصاً في حالة التجسيد المفضل لخطوة العملية (ب) وفقاً للاختراع، عند سرعة حيزية (سرعة حيزية وزنية في الساعة) (WHSV) لكل كيلوغرام من المادة الأولية لكل كيلوغرام من الحفاز في الساعة) تتراوح من ٠.١ إلى ٥ ساعة^{-١}، وبالتحديد من ١ إلى ٣ ساعة^{-١}، في تمريرة واحدة.

ويمكن ترتيب المفاعل، خصوصاً في التجسيد المفضل لخطوة العملية (ب) وفقاً للاختراع، في أي اتجاه في الحيز الموجود فيه. وإذا اشتمل المفاعل على أنابيب تفاعل، فإنها يمكن بشكل مماثل أن توجه بأي اتجاه في الحيز الموجودة فيه. غير أنه، يفضل أن يُركَّب المفاعل بحيث يكون المفاعل رأسياً أو تكون أنابيب التفاعل رأسية. وفي حالة المفاعل الرأسي، يفضل أن يغذى الوسط الناقل للحرارة عند أعلى نقطه أو بجوار أعلى نقطة للغلاف ويسحب عند أدنى نقطة أو بجوار أدنى نقطة في المفاعل، أو بالعكس. ويفضل أن يتدفق كل من مزيج التفاعل في منطقة التفاعل والوسط الناقل للحرارة في الغلاف خلال المفاعل بنفس الاتجاه. ويفضل بصفة خاصة أن يتدفق كل من الوسط الناقل للحرارة ومزيج التفاعل خلال غلاف المفاعل ومنطقة التفاعل في المفاعل، من الأعلى باتجاه الأسفل بالترتيب.

ولتسخين منطقة التفاعل بشكل أكثر انتظاماً، قد يكون من المفيد تزويد الوسط الناقل للحرارة إلى المفاعل ليس عند نقطة واحدة فقط بل عند مجموعة نقاط عند نفس الارتفاع تقريباً. ولتفادي حدوث انخفاض كبير نسبياً في درجة الحرارة في الأنابيب المتوسطة بالمقارنة مع الأنابيب المحيطة بها من الخارج عند استخدام مفاعل بغلاف وأنابيب، فقد يكون من المستحسن تزويد فوهات nozzles تفضل نقل الوسط الناقل للحرارة إلى الأنابيب المتوسطة عند مدخل أو مداخل الوسط الناقل للحرارة. وبهذه الطريقة، يتم تفادي حدوث تراوحت في درجة الحرارة خلال المقطع العرضي لحزمة الأنابيب.

ويمكن أن يخرج الوسط الناقل للحرارة من المفاعل عند نقطة واحدة أو أكثر. وإذا تدفق الوسط الناقل للحرارة خلال المفاعل من الأعلى باتجاه الأسفل، فإنه ينبغي ضمان، بمعايير تركيبية، أن مناطق التفاعل، مثلاً أنابيب التفاعل، محاطة بالكامل بالوسط الناقل للحرارة المتدفق. ويمكن جعل درجة حرارة الوسط الناقل للحرارة تصل إلى درجة الحرارة المرغوبة خارج المفاعل عن طريق التسخين المباشر أو غير المباشر ثم ضخه خلال المفاعل.

ويمكن استخدام صهارات ملحية salt melts، ماء أو موائع لنقل الحرارة كوسط ناقل للحرارة، ويكون استخدام موائع نقل الحرارة مفيداً بالنسبة لدرجات حرارة في المدى من ٢٠٠ إلى ٤٠٠ م°، بما أن دارات التسخين التي تستخدم هذه الموائع تتطلب استثمار أقل لرأس المال بالمقارنة مع حلول هندسية أخرى. وتتمثل موائع نقل الحرارة التي يمكن استخدامها، على سبيل المثال، في تلك التي تباع تحت الأسماء التجارية مارلوثيرم Marlotherm (مثلاً مارلوثيرم إس إتش Marlotherm SH من شركة ساسول أوليفينز آند سيفركتانتس جي إم بي إتش Sasol Olefins & Surfactants GmbH)، ديفيل Diphyl (من شركة باير Bayer)، داونثيرم Dowtherm (من شركة داو Dow) أو ثيرمينول Therminol (من شركة ثيرمينول Therminol). ويكون أساس هذه الموائع الناقلة للحرارة الاصطناعية بشكل أساسي هو هيدروكربونات حلقة ثابتة حرارياً thermally stable cyclic hydrocarbons.

ويفضل أن يزود الوسط الناقل للحرارة إلى غلاف تسخين المفاعل عند درجة حرارة أكبر من درجة حرارة المادة الأولية المتدفقة إلى المفاعل بمقدار يتراوح من ١٠ إلى ٤٠ م°، ويفضل من ١٠ إلى ٣٠ م°. ويفضل أن يكون الفرق في درجة حرارة الوسط الناقل للحرارة السائل خلال المفاعل، أي بين درجة حرارة دخول الوسط الناقل للحرارة إلى غلاف التسخين ودرجة حرارة خروجه من غلاف التسخين، أقل من ٤٠ م°، والأفضل أقل من ٣٠ م° ويفضل بصفة خاصة من ١٠ إلى ٢٥ م°. ويمكن أن يضبط الفرق في درجة الحرارة بواسطة التدفق الكتلي للوسط الناقل للحرارة لكل

وحدة زمنية (كيلوغرام لكل ساعة) خلال غلاف التسخين.

ويمكن إجراء التجسيد المفضل لخطوة العملية (ب) وفقاً للاختراع في كافة المفاعلات الملائمة المزودة بغلاف تسخين ويمكن تسخينها بواسطة وسط سائل ناقل للحرارة. وتحتوي مفاعلات من هذا القبيل على منطقة تفاعل يوجد فيها الحفاز (منطقة الحفاز) الذي يتم فصله فيزيائياً من غلاف التسخين الذي يتدفق خلاله الوسط الناقل للحرارة. ويفضل إجراء عملية الاختراع في مفاعل لوحي plate reactor، مفاعل أنبوبي، مجموعة من المفاعلات الأنبوبية أو مفاعلات لوحية موصولة على التوازي أو في مفاعل بغلاف وأنايب. ويفضل إجراء عملية الاختراع في مفاعل بغلاف وأنايب.

ومن الجدير بالإشارة أنه لا داعي أن تكون الأجسام المجوفة التي يوجد فيها الحفاز على شكل أنايب بالمعنى المألوف للكلمة. ويمكن أيضاً أن يكون للأجسام المجوفة مقاطع عرضية غير دائرية. ويمكن أن تكون على سبيل المثال، إهليلجية أو مثلثة الشكل.

ويفضل أن يكون للمواد المستخدمة لإنشاء المفاعل، وبالتحديد المادة التي تفصل منطقة التفاعل عن غلاف التسخين، معامل موصلية حرارية thermal conductivity coefficient مرتفع (يزيد عن ٤٠ واط/(م.كلفن)). ويفضل استخدام الحديد iron أو سبيكة من الحديد iron alloy، مثل الفولاذ steel، كمادة لها معامل موصلية حرارية مرتفع.

وإذا أجريت عملية الاختراع في مفاعل بغلاف وأنايب، فإنه يفضل أن يتراوح طول كل أنبوب من الأنابيب المستقلة من ١ إلى ١٥ م، والأفضل من ٣ إلى ٩ م ويفضل بصفة خاصة من ٥ إلى ٩ م. ويفضل أن يتراوح القطر الداخلي للأنابيب المستقلة في مفاعل بغلاف وأنايب مستخدم في عملية الاختراع من ١٠ إلى ٦٠ ملم، والأفضل من ٢٠ إلى ٤٠ ملم ويفضل بصفة خاصة من ٢٤ إلى ٣٥ ملم. وقد يكون من المفيد أن تتراوح سماكة جدار كل أنبوب من الأنابيب المستقلة في المفاعل ذي الغلاف والأنابيب المستخدم في عملية الاختراع من ١ إلى ٤ ملم، ويفضل من ١.٥ إلى ٣ ملم.

وفي مفاعل بغلاف وأنايب استخدم في التجسيد المفضل في خطوة العملية (ب) وفقاً للاختراع، من المفضل أن تكون الأنابيب مرتبة على التوازي. ويفضل أن ترتب الأنابيب بشكل منتظم. وقد تكون ترتيبية الأنابيب، على سبيل المثال، على شكل مربع، مثلث أو معين. ويفضل بصفة خاصة الترتيبية التي تشكل فيها النقاط المتوسطة المتصلة فعلياً لثلاثة أنايب متجاورة بشكل تبادلي مثلث متساوي الأضلاع، أي يكون للأنابيب نفس البعد. ويفضل أن تجرى عملية الاختراع في مفاعل بغلاف وأنايب حيث يتراوح البعد بين الأنابيب من ٣ إلى ١٥ ملم، ويفضل بصفة

خاصة من ٤ إلى ٧ ملم.

ويفضل إجراء التحليل في الخطوة (ب) تحت ظروف تكون فيها نسبة تحويل الـ MTBE أكبر من نسبة تحويل الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane. وبهذه الطريقة البسيطة، يمكن ضمان أن تركيز منتج التحليل يكون أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة من مركبات بيوتين خطية linear butenes على أساس جزء الأولفين الذي يحتوي على ٤ ذرات كربون C₄-olefin، حتى عندما يشتمل التيار العلوي (II) على نسبة من ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane (MSBE) تزيد عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة على أساس محتوى الـ MTBE. وبناءً على نسبة الـ MSBE الموجودة في التيار العلوي (II)، قد يكون من الضروري ضبط الظروف التي تكون نسبة التحويل عندها أقل بشكل ملحوظ من نسبة تحويل MTBE مثلاً أقل بـ ٥٠% على الأقل. ويمكن تحديد هذه الظروف بواسطة اختبارات تمهيدية بسيطة. ١٠

ويتمثل التفاعل الرئيسي في الخطوة (ب) لعملية الاختراع في تحليل MTBE إلى أيزوبيوتين isobutene وميثانول methanol. وفي حالة عدم خلط تيار معاد التدوير ناتج من عملية التحليل مع تيار تغذية الـ MTBE، فإن منتج التحليل (IV)، بناءً على القيمة المضبوطة لنسبة تحويل الـ MTBE، يحتوي بشكل مفضل على محتوى متبقي من MTBE يتراوح من ٢ إلى ٢٩% بالكتلة. ويفضل أن يتراوح محتوى الميثانول methanol من ٢٥ إلى ٣٥% بالكتلة، ويفضل أن يتراوح محتوى الأيزوبيوتين isobutene من ٤٤ إلى ٦١% بالكتلة. ١٥

وعندما يفصل MTBE الذي لم يتفاعل من منتج التحليل في عملية تقطير تتبع التحليل ويُعاد تدويره إلى عملية التحليل، تتغير التراكيب وفقاً لنسبة الميثانول methanol في MTBE معاد التدوير. وفي عملية التحليل، يمكن أن يتشكل ثنائي أيزوبيوتين diisobutene من أيزوبيوتين isobutene ويتفاعل الميثانول methanol مشكلاً ثنائي ميثيل إيثر dimethyl ether كتفاعلات ثانوية. كما يمكن تحليل الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane الموجود في المادة الأولية جزئياً لتشكيل مركبات بيوتين خطية linear butenes وتحليل كحول ثالثي-بيوتيل tert-butyl alcohol (TBA) الموجود إلى أيزوبيوتين isobutene وماء. ولذلك يمكن أن يوجد ثنائي أيزوبيوتين diisobutene، ثنائي ميثيل إيثر dimethyl ether، مركبات بيوتين butenes خطية وماء، من بين مركبات أخرى، في منتج التحليل (IV) كمكونات إضافية متشكلة بواسطة التفاعل في خطوة العملية (ب). ٢٠

خطوة العملية جـ

من أجل معالجة خليط منتجات التحليل بشكل إضافي، قد يكون من المفيد فصل منتج

التحليل (IV) في خطوة تقطير إضافية (ج) إلى تيار علوي يحتوي على أيزوبيوتين isobutene (V) وتيار سفلي (IV) يحتوي على MTBE لم يتفاعل. وتجرى عملية فصل منتج التحليل (IV) إلى تيار علوي يحتوي على أيزوبيوتين isobutene (V) وتيار سفلي (IV) يحتوي على MTBE لم يتفاعل بواسطة التقطير في خطوة العملية (ج) في عمود واحد على الأقل، ويفضل بالتحديد عمود تقطير واحد.

ويفضل أن يحتوي عمود التقطير المفضل استخدامه في خطوة العملية (ج) على صفائح نظرية يتراوح عددها من ٢٠ إلى ٥٥، والأفضل من ٢٥ إلى ٤٥ ويفضل بصفة خاصة من ٣٠ إلى ٤٠. ويفضل أن تكون نسبة الرجيع، بناءً على عدد الصفائح النظرية المستخدمة، تركيب التيار الخارج من المفاعل والنقاوات المطلوبة لنواتج التقطير والمنتج السفلي، أقل من ٥، والأفضل أقل من ١. ويفضل أن يضبط ضغط التشغيل للعمود K2 عند قيمة تتراوح من ٠.١ إلى ٢.٠ ميغاباسكال (مطلق). ولحماية الضاغط، قد يكون من المفيد تشغيل العمود عند ضغط يكون أقل من الضغط الذي يشغل عنده مفاعل التحليل R في خطوة العملية (ب). ومن أجل التمكن من تكثيف الأيزوبيوتين isobutene بواسطة ماء التبريد، من الضروري التشغيل عند ضغط مقداره ٠.٥ ميغاباسكال (مطلق) تقريباً. وإذا أجري التحليل في خطوة العملية (ب) عند ضغط يبلغ، على سبيل المثال، ٠.٦٥ ميغاباسكال (مطلق)، فقد يكون من المفيد تشغيل عمود التقطير في خطوة العملية (ج) عند ضغط يتراوح من ٠.٥٥ إلى ٠.٦ ميغاباسكال (مطلق). وقد يتم تسخين جهاز التبخير vaporizer باستخدام، على سبيل المثال، بخار يبلغ ضغطه ٠.٤ ميغاباسكال. ويفضل أن يحتوي المنتج السفلي (VI) على MTBE لم يتفاعل، ميثانول methanol ومن المحتمل منتجات ثانوية مثل ثنائي أيزوبيوتين diisobutene و ٢-مثوكسي بيوتان 2-methoxybutane. ويفضل أن يكون المنتج العلوي عبارة عن أيزوبيوتين isobutene تزيد نقاوته عن ٩٥% بالكتلة، على أساس المنتج العلوي الكلي.

ويمكن بشكل اختياري إجراء خطوة العملية (ج) في عمود واحد على الأقل مصمم كعمود تقطير تفاعلي. وتتمثل فائدة هذا التجسيد لعملية الاختراع في أنه يمكن زيادة نسبة تحويل الـ MTBE في العملية الكلية وفقاً لجزء من MTBE الذي لم يتفاعل في خطوة العملية (ب) والذي تم تحليله إلى أيزوبيوتين isobutene وميثانول methanol في قسم التفاعل في عمود التقطير التفاعلي في خطوة العملية (ج).

ويمكن استخدام جميع الحفازات الملائمة لعملية تحليل MTBE كحفازات في قسم التفاعل في عمود التقطير التفاعلي. ويفضل استخدام الحفازات الحمضية. ويفضل تحديداً أن تكون

مجموعة الحفازات الحمضية المستخدمة في قسم التفاعل في عمود التقطير التفاعلي عبارة عن راتنجات التبادل الأيوني الصلبة والحمضية solid, acidic ion-exchange resins، وبالتحديد تلك التي تحتوي على مجموعات حمض الكبريتونيك sulphonic acid. وتكون راتنجات التبادل الأيوني الحمضية الملائمة، على سبيل المثال، هي تلك التي تحضر عن طريق سلفنة نواتج التكثيف من فنول phenol/الدهيد aldehyde أو أوليغمرات إسهامية cooligomers من مركبات فينيل عطرية aromatic vinyl. ومن أمثلة مركبات الفينيل vinyl العطرية المستخدمة لتحضير الأوليغمرات الإسهامية ما يلي: ستيرين styrene، فينيل تولوين vinyltoluene، فينيل نفتالين vinylnaphthalene، فينيل إيثيل بنزين vinylethylbenzene، مثيل ستيرين methylstyrene، فينيل كلوروبنزين vinylchlorobenzene، فينيل زيلين vinylxylene وثنائي فينيل بنزين divinylbenzene. وبصفة خاصة، تستخدم الأوليغمرات الإسهامية المتشكلة بواسطة تفاعل الستيرين styrene مع ثنائي فينيل بنزين divinylbenzene كمادة مصدرية precursor لتحضير راتنجات التبادل الأيوني التي تحتوي على مجموعات حمض الكبريتونيك sulphonic acid. ويمكن إنتاج راتنجات على شكل هلام gel، على شكل كبير المسام macroporous أو إسفنجي sponge. ويمكن أن تتفاوت خواص هذه الراتنجات، وبالتحديد المساحة السطحية النوعية specific surface area، المسامية porosity، الثبات stability، الانتفاخ swelling أو الإنكماش shrinkage وسعة التبادل exchange capacity وفقاً لعملية الإنتاج.

ويمكن استخدام راتنجات التبادل الأيوني في صورتها الهيدروجينية في قسم التفاعل في عمود التقطير التفاعلي. وتباع الراتنجات الحمضية القوية من نوع ستيرين-ثنائي فينيل بنزين styrene-divinylbenzene، من بين أنواع أخرى، تحت الأسماء التجارية التالية: ديولايت سي ٢٠ Duolite C20، ديولايت سي ٢٦ Duolite C26، أمبرليست ١٥ Amberlyst 15، أمبرليست ٣٥ Amberlyst 35، أمبرليست ٤٦ Amberlyst 46، أمبرلايت أي آر - ١٢٠ Amberlite IR-120، أمبرلايت ٢٠٠ Amberlite 200، داوكس ٥٠ Dowex 50، ليواتيت إس بيه سي ١١٨ Lewatit SPC 118، ليواتيت إس بيه سي ١٠٨ Lewatit SPC 108، كيه ٢٦١١ K2611، كيه ٢٦٢١ K2621، أوه سي ١٥٠١ OC 1501.

ويفضل أن يتراوح الحجم المسامي لراتنجات التبادل الأيوني المستخدمة من ٠.٣ إلى ٠.٩ مل/غم، وبالتحديد من ٠.٥ إلى ٠.٩ مل/غم. ويفضل أن يتراوح الحجم الجسيمي للراتنج من ٠.٣ إلى ١.٥ ملم، والأفضل من ٠.٥ إلى ١.٠ ملم. ويمكن اختيار التوزيع الحجمي الجسيمي بحيث يكون ضيقاً نسبياً أو واسعاً نسبياً. وهكذا، على سبيل المثال، يمكن استخدام راتنجات التبادل

الأيوني التي لها توزيع حجمي جسيمي منتظم بدرجة كبيرة (راتنجات أحادية التبعثر monodisperse resins). ويفضل أن تتراوح سعة المبادل الأيوني، على أساس الشكل المزود، من ٠.٧ إلى ٢.٠ مكافئ/لتر، وبالتحديد من ١.١ إلى ٢.٠ مكافئ/لتر.

وفي قسم التفاعل في العمود الذي يتم تصميمه اختياريًا كعمود تقطير تفاعلي في خطوة العملية (ج)، يمكن دمج الحفاز في الحشوة packing، على سبيل المثال، في حشوات من نوع كاتاماكس (علامة تجارية مسجلة) KataMax® (كما وصف في براءة الاختراع الأوروبية رقم ٠٤٢٨٢٦٥) أو كاتاباك (علامة تجارية مسجلة) KataPak® (كما وصف في براءة الاختراع الأوروبية رقم ٠٣٩٦٦٥٠ أو براءة الاختراع الألمانية رقم U1 ٢٩٨٠٧٠٠٧.٣)، أو بلمرته على أجسام مشكلة (كما وصف في براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٢٤٤٩٢٩).

ويفضل أن يحتوي عمود التقطير التفاعلي على منطقة فصل بالتقطير فقط فوق حشوة الحفاز. ويفضل أن تحتوي المنطقة الواقعة فوق حشوة الحفاز على صفائح نظرية يتراوح عددها من ٥ إلى ٢٥، وبالتحديد من ٥ إلى ١٥. ويفضل أن تشمل منطقة الفصل الواقعة أسفل الحفاز على صفائح نظرية يتراوح عددها من ٥ إلى ٣٥، والأفضل من ٥ إلى ٢٥. ويمكن إضافة تيار التغذية إلى عمود التقطير التفاعلي فوق أو أسفل، ويفضل فوق، منطقة الحفاز.

ويفضل إجراء تحويل للـ MTBE إلى أيزوبيوتين isobutene وميثانول methanol في عملية التقطير التفاعلي في مدى لدرجات الحرارة من ٦٠ إلى ١٤٠ م°، والأفضل من ٨٠ إلى ١٣٠ م°، ويفضل بصفة خاصة من ٩٠ إلى ١١٠ م° (درجة الحرارة في المنطقة التي يوجد فيها الحفاز من العمود؛ ويمكن أن تكون درجة الحرارة عند الجزء السفلي أعلى بشكل ملحوظ).

وفيما يتعلق بضغط تشغيل عمود التقطير التفاعلي، يمكن مبدئيًا اختيار ظروف تشغيل مماثلة لتلك في التجسيد الموصوف أعلاه كعمود تقطير فقط. وهكذا، يفضل ضبط ضغط التشغيل في عمود التقطير التفاعلي عند قيمة تتراوح من ٠.١ إلى ١.٢ ميغاباسكال (مطلق). ولحماية الضاغط، قد يكون من المفيد تشغيل العمود عن ضغط يقل عن الضغط الذي يشغل عنده مفاعل التحليل R في خطوة العملية (ب). وللتمكن من تكثيف الأيزوبيوتين isobutene بواسطة ماء التبريد، يكون من الضروري التشغيل عند ضغط يبلغ ٠.٥ ميغاباسكال (مطلق) تقريبًا. وإذا أُجري التحليل في خطوة العملية (ب)، على سبيل المثال، عند ضغط يبلغ ٠.٦٥ ميغاباسكال (مطلق)، قد يكون من المفيد تشغيل عمود التقطير في خطوة العملية (ج) عند ضغط يتراوح من ٠.٥٥ إلى ٠.٦ ميغاباسكال (مطلق). ويمكن تسخين جهاز التبخير باستخدام البخار، مثلاً.

ويفضل أن تتراوح الحمولة الهيدرولية hydraulic loading في حشوة الحفاز في العمود من

١٠% إلى ١١٠%، والأفضل من ٢٠% إلى ٧٠%، من الحمولة عند نقطة الغمر flooding point. ولتحقيق أغراض الاختراع الراهن، تكون الحمولة الهيدروليكية لعمود التقطير عبارة عن الحمولة الهيدروديناميكية المنتظمة للمقطع العرضي للعمود التي يحملها تيار البخار الصاعد وتيار السائل الهابط. ويمثل الحد الأعلى للحمولة أقصى حمولة يحملها الجزء المسترجع من الغاز والسائل وفوقه يتناقص فعل الفصل نتيجة لسحب أو حمل الجزء المسترجع السائل بواسطة تيار البخار الصاعد. ويمثل الحد الأدنى للحمولة أدنى حمولة وعند قيمة أدنى منه يتناقص فعل الفصل أو يتوقف نتيجة للتدفق غير المنتظم أو تشغيل العمود وهو فارغ، مثل الصواني (انظر المرجع Vauck/Müller, "Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik", p. 626, VEB (Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie).

١٠ وعند تصميم العمود في خطوة العملية (ج) كعمود تقطير تقاعلي، فمن المفضل أن يحتوي المنتج السفلي (VI) الذي تم الحصول عليه بشكل مماثل على MTBE لم يتفاعل وميثانول methanol ويمكن أن يحتوي على منتجات ثانوية مثل ثنائي أيزوبوتين diisobutene و ٢- methoxybutane. ويفضل أن يشتمل المنتج العلوي على أيزوبوتين isobutene تزيد نقاوته عن ٩٥% بالكتلة.

١٥ ويحتوي المنتج السفلي (VI) الذي تم الحصول عليه في خطوة العملية (ج) على MTBE لم يتفاعل في خطوة العملية (ب) والجزء الأكبر من الميثانول methanol المتشكل في عملية تحليل الـ MTBE. وقد توجد أيضاً منتجات ثانوية، على سبيل المثال ثنائي أيزوبوتين diisobutene و/أو ٢- methoxybutane في المنتج السفلي. وتوجد احتمالات متنوعة لاستخدام أو معالجة التيار (VI) هذا. وإذا كانت وحدة تحليل الـ MTBE مرتبطة مع وحدة تحضير MTBE، فإنه يمكن تزويد التيار (VI) إلى وحدة صنع الـ MTBE، ويفضل إلى قسم التصنيع. ويطبق ذلك حتى عندما تنتج وحدة الـ MTBE الكمية اللازمة فقط للتحليل من MTBE وهكذا فإن قسم التصنيع لا يزود أي مخارج إضافية للمكونات مرتفعة درجة الغليان. ويتمثل احتمال ثانٍ في فصل الجزء الأكبر من الميثانول methanol من التيار (VI) بالتقطير وإعادة تدوير الجزء المتبقي إلى خطوة العملية (أ) (التيار VIII في الشكل ٢). ويتمثل احتمال آخر في فصل الميثانول methanol، المنتجات الثانوية و ٢- methoxybutane من التيار VI بالتقطير وإعادة تدوير الـ MTBE المتبقي إلى خطوة العملية (ب). ويعتبر الاحتمالان الأخيران مفيدتين، وبالتحديد، لوحداث مستقلة حيث يستخدم MTBE الذي يتم تزويده من الخارج.

ويمكن استخدام المنتج العلوي (V) الذي تم الحصول عليه في خطوة العملية (ج) والذي

يشتمل بشكل مفضل على ما يزيد عن ٩٥% بالكتلة من أيزوبيوتين isobutene بشكل مباشر كمنتج تجاري أو يتم تنقيته لاحقاً.

وبما أن الأيزوبيوتين isobutene يشكل مع الميثانول methanol مزيجاً ثابت درجة الغليان الدنيا، فإن المنتج العلوي V الذي تم الحصول عليه في خطوة العملية (ج) لا يحتوي على المنتج الرئيسي من الأيزوبيوتين isobutene فحسب، بل يحتوي أيضاً على الميثانول methanol بصفة خاصة. ومن المكونات الإضافية التي قد توجد في المنتج العلوي V، على سبيل المثال، ثنائي ميثيل إيثر dimethyl ether الذي يمكن أن يتشكل، على سبيل المثال، عن طريق تكثيف الميثانول methanol ومركبات بيوتين butenes خطية (١-بيوتين 1-butene، مجاور ٢-بيوتين cis-2-butene، مقابل ٢-بيوتين trans-2-butene)، التي قد تتشكل، على سبيل المثال، عن طريق تفكك ٢-مثوكسي بيوتان 2-methoxybutane، والماء.

ويمكن اختياريًا فصل جزء من ثنائي ميثيل إيثر dimethyl ether من المنتج العلوي V في خطوة العملية (ج) عن طريق تشغيل المكثف على عمود التقطير أو عمود التقطير التفاعلي كمكثف جزئي. ويمكن تكثيف الجزء C₄ الموجود في المنتج العلوي في هذا المكثف ويمكن سحب جزء من ثنائي ميثيل إيثر dimethyl ether الموجود في المنتج العلوي V على شكل غاز.

ويفضل أن يكون محتوى مركبات البيوتين butenes الخطية في المنتج العلوي (V) الذي تم الحصول عليه في خطوة العملية (ج)، على أساس جزء الأولفين C₄، أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة. ويفضل أن يكون محتوى الـ ١-بيوتين 1-butene في الجزء العلوي (V) على أساس جزء الأولفين C₄ أقل من ٥٠٠ جزء في المليون بالكتلة. ويفضل أيضاً أن يكون محتوى مركبات ٢-بيوتين 2-butene (مجموع محتوى مركبين اثنين من مركبات ٢-بيوتين 2-butene)، على أساس جزء الأولفين C₄، أقل من ٥٠٠ جزء في المليون بالكتلة.

خطوة العملية (د): معالجة الأيزوبيوتين isobutene

تكون عادة أصناف الأيزوبيوتين isobutene التجارية خالية فعلياً من الميثانول methanol. ويمكن فصل الميثانول methanol من التيار (V) الذي تم الحصول عليه في خطوة العملية (ج) بواسطة طرق معروفة بحد ذاتها، مثلاً بالاستخلاص extraction. ويمكن أن يتم استخلاص الميثانول methanol من التيار (V) باستخدام، على سبيل المثال، الماء أو محلول مائي كعامل استخلاص extractant، على سبيل المثال في عمود استخلاص. ويفضل إجراء الاستخلاص باستخدام الماء أو محلول مائي في عمود استخلاص يفضل أن يحتوي على صفائح نظرية يتراوح عددها من ٤ إلى ١٦. ويفضل أن يُمرَّر عامل الاستخلاص خلال عمود الاستخلاص في اتجاه

متعاكس مع التيار المراد استخلاصه. ويفضل إجراء الاستخلاص عند درجة حرارة تتراوح من ١٥ إلى ٥٠°م، والأفضل من ٢٥ إلى ٤٠°م. فعلى سبيل المثال، عندما يستخدم عمود استخلاص يحتوي على ما يزيد عن ٦ صفائح نظرية ويشغل عند ضغط يبلغ ٠.٩ ميغاباسكال (مطلق) ودرجة حرارة تبلغ ٤٠°م، فإنه يمكن الحصول على أيزوبيوتين مشبع بالماء water-saturated isobutene يكون محتوي الأيزوبيوتين isobutene فيه أكبر من ٩٩% بالكتلة.

ويمكن فصل الجزء المستخلص المائي الذي يحتوي على الميثانول methanol التي تم الحصول عليه في عملية الاستخلاص إلى ماء وميثانول methanol بالتقطير. ويمكن إعادة تدوير الماء كعامل استخلاص إلى مرحلة الاستخلاص، كما يمكن استخدام الميثانول methanol في عمليات التصنيع الصناعية المألوفة، على سبيل المثال عمليات الأسترة esterifications أو الأثيرة etherifications.

ويمكن معالجة تيار الأيزوبيوتين isobutene stream الرطب الناتج من عمود الاستخلاص في عمود تقطير إضافي بإزالة الماء وثنائي مثيل الإيثر dimethyl ether للحصول على أيزوبيوتين isobutene جاف. ويتم الحصول على الأيزوبيوتين isobutene الجاف في صورة منتج سفلي هنا. وفي نظام التكثيف عند الجزء العلوي من العمود، يتم سحب الماء على شكل سائل ويمكن سحب ثنائي مثيل الإيثر dimethyl ether على شكل غازي بعد فصل الأطوار. ويفضل أن يحتوي عمود التقطير الذي يفضل استخدامه للتجفيف على صفائح نظرية يتراوح عددها من ٣٠ إلى ٨٠، ويفضل من ٤٠ إلى ٦٥، ويفضل أن تكون نسبة الرجيع بناءً على عدد الصفائح النظرية المستخدمة والنقاوة المطلوبة للأيزوبيوتين isobutene، أقل من ٦٠ والأفضل أقل من ٤٠. ويمكن بشكل مفضل ضبط ضغط تشغيل العمود K2 عند قيمة تتراوح من ٠.١ إلى ٢.٠ ميغاباسكال (مطلق).

وتوصف معالجة الأيزوبيوتين isobutene بالاستخلاص والتقطير بالتفصيل، على سبيل المثال، في براءة الاختراع الألمانية رقم ١٠٢٣٨٣٧٠.

ويمكن أن يكون للأيزوبيوتين isobutene الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة، على سبيل المثال، التركيب المبين في الجدول ١:

الجدول ١: التركيب النموذجي للأيزوبيوتين isobutene التجاري

النسب بالكتلة [كغم/كغم]	
٠.٠٠٠١٠٠ >	هيدروكربونات C ₃
٠.٠٠١٠٠٠ >	مركبات بيوتان
٠.٩٩٩٠٠٠ <	أيزوبيوتين

١-بيوتين	> ٥٠٠٠٠٠٠٠
مركبات ٢-بيوتين	> ٥٠٠٠٠٠٠٠
ميثانول	> ٣٠٠٠٠٠٠٠
هيدروكربونات C ₅	> ٥٠٠٠٠٠٠٠
ماء	> ٥٠٠٠٠٠٠٠

غير أنه، بناءً على متطلبات النقاوة، تكون التراكيز الأقل للمكونات الثانوية متصورة أيضاً حسب الضرورة.

ويمكن استخدام الأيزوبيوتين isobutene المحضر بواسطة عملية الاختراع، على سبيل المثال، في تحضير كلوريد الميثايل methallyl chloride، مركبات ميثايل الكبريتونات methallylsulphonates، حمض الميثاكريليك methacrylic acid أو ميثاكريلات الميثيل methyl methacrylate. وبصفة خاصة، قد يكون من المفيد أن يتم فصل كل من الميثانول methanol والأيزوبيوتين isobutene من منتج التحليل واستخدامهما لتحضير ميثاكريلات الميثيل methyl methacrylate. وتوصف عملية من هذا القبيل لتحضير ميثاكريلات الميثيل methyl methacrylate، على سبيل المثال، في براءة الاختراع الأوروبية رقم ١٢٥٤٨٨٧، التي أدمج محتواها خصيصاً للرجوع إليها. ١٠

المادة الأولية

يمكن استخدام MTBE ذو نوعية مختلفة على أنه التيار (I) الذي يحتوي على MTBE في الخطوة (أ) من العملية. وبالتحديد، من الممكن استخدام MTBE صناعي بنوعيات مختلفة أو مخاليط من MTBE صناعي وميثانول methanol على أنها التيار (I). ويعتبر MTBE الصناعي (من صنف الوقود) المادة الأولية المفضلة. ويبين الجدول ٢، على سبيل المثال، التركيب النموذجي لـ MTBE الصناعي المزود من شركة أكسينو أولفينكييمي جي إم بي إتش Oxeno Olefinchemie GmbH.

الجدول ٢: التركيب النموذجي لـ MTBE الصناعي (من صنف الوقود) المزود من شركة

أكسينو Oxeno

النسب بالكتلة [كغم/كغم]	
١-بيوتين	٨٠٠٠٠٠٠٠
مركبات ٢-بيوتين	٩٢٠٠٠٠٠٠
مركبات البنثان	١٥٠٠٠٠٠٠
MTBE	٩٧٨٠٠٠
٢-مثنوكسي بيوتان	٣٠٠٠٠٠٠٠

ميثانول	٠.٠٠٠.٨٥٠٠
ثالثي-بيوتانول	٠.٠٠٠.٣٠٠٠
ماء	٠.٠٠٠.٠٥٠
ثنائي أيزوبيوتين	٠.٠٠٠.٣٣٠٠

ويمكن تحضير MTBE صناعي بطرق معروفة تتضمن مفاعلة مخاليط هيدروكربونات C₄-hydrocarbons تم نزع كميات كبيرة من الهيدروكربونات متعددة الروابط غير المشبعة منها، على سبيل المثال منتج منقى (I) أو جزء C₄ الناتج بالتكسير الهيدروجيني بشكل انتقائي، مع الميثانول methanol. وتوصف عملية لتحضير MTBE، على سبيل المثال، في براءة الاختراع الألمانية رقم ١.٠١.٠٢.٠٦٢.

وفي عملية الاختراع، يمكن أيضاً استخدام مزيج من MTBE صناعي وتيار فرعي من منتج التحليل (IV) الذي تم فصله بالتقطير على أنه التيار (I). ويمكن أن يكون التيار الفرعي هنا على وجه التحديد عبارة عن التيار الذي تم الحصول عليه في الخطوة (ج) من العملية على أنه المنتج السفلي (VI) أو تيار يمكن الحصول عليه عن طريق معالجة المنتج السفلي (IV) الذي تم الحصول عليه في الخطوة (ج) من العملية.

ومن الممكن أن يكون مفيداً بصفة خاصة في عملية الاختراع استخدام تيار يحتوي على MTBE تم الحصول عليه كلياً أو جزئياً عن طريق إزالة المركبات منخفضة درجة الغليان من التيار (Ia) الذي يحتوي على MTBE في الخطوة (هـ) الاختيارية من العملية على أنه التيار (I). ويمكن أيضاً إضافة التيار الفرعي المفصول من منتج التحليل (IV) بالتقطير إلى هذا التيار (I).

ويمكن أن يكون نزع المركبات منخفضة درجة الغليان مفيداً على وجه التحديد عندما يشتمل التيار (Ia) الذي يحتوي على MTBE، على سبيل المثال، على هيدروكربونات C₄ أو C₅. ويفضل إجراء عملية فصل المركبات منخفضة درجة الغليان عن التيار (Ia) في الخطوة (هـ) الاختيارية من العملية في عمود تقطير. ويفضل أن يشغل عمود التقطير بحيث يمكن فصل المركبات منخفضة درجة الغليان كمنتج علوي.

ويفضل إجراء الخطوة (هـ) من العملية في عمود تقطير مكون من ٣٠ إلى ٧٥ صفيحة نظرية، ويفضل من ٤٠ إلى ٦٥ صفيحة نظرية ويفضل بصفة خاصة من ٤٠ إلى ٥٥ صفيحة نظرية. ويفضل تشغيل العمود، اعتماداً على عدد الصفائح النظرية المستخدمة، تركيب MTBE المستخدم والنقاوة المطلوبة للهيدروكربونات C₄ و C₅، عند نسبة للرجيع تتراوح من ١٥٠ إلى ٣٥٠، وعلى وجه التحديد من ٢٠٠ إلى ٣٠٠. ويفضل تشغيل العمود المستخدم في الخطوة (هـ) الاختيارية من العملية عند ضغط يتراوح من ٠.٢ إلى ٠.٦ ميغاباسكال (مطلق) والأفضل من

٠.٣ إلى ٠.٤ ميغاباسكال (مطلق). ويمكن أن يسخن العمود باستخدام، على سبيل المثال، بخار الماء. ويمكن إجراء التكثيف، اعتماداً على ضغط التشغيل المختار، باستخدام ماء أجاج للتبريد، ماء أو هواء التبريد. ويمكن تكثيف البخار الخارج من أعلى العمود كلياً أو جزئياً فقط، بحيث يمكن أن يزال المنتج العلوي (VII) على شكل سائل أو بخار. ويمكن استغلال المنتج العلوي (VII) حرارياً أو يمكن استخدامه كمادة أولية في وحدة صنع غاز التصنيع.

وإذا تم استخدام أعمدة مثل الأعمدة المشار إليها بـ K1، K2 و K3 في الشكل ١ أو الشكل ٢ في عملية الاختراع، فإنه يمكن تزويدها بأجزاء داخلية مثل الصواني، الأجزاء الداخلية الدوارة rotating internals، الطبقات غير المنتظمة irregular beds و/أو الحشوات المرتبة ordered packing.

وفي حالة تزويد العمود بالصواني، يمكن استخدام على سبيل المثال الأنواع التالية:

صواني تحتوي على ثقوب holes أو شقوق slits في صفيحة الصينينة؛

صواني ذات أعناق necks أو مداخن chimneys تغطي بأكواب فقاعات bubble caps، أغطية covers أو قلنسوات hoods؛

صواني تحتوي على ثقوب في صفيحة الصينينة تغطي بصمامات متحركة movable valves؛

صواني ذات تراكيب خاصة.

وفي حالة الأعمدة التي تحتوي على أجزاء داخلية دوارة، يمكن أن يرش الجزء المسترجع، على سبيل المثال، باستخدام قموع دوارة rotating funnels أو ينشر في صورة طبقة رقيقة على جدار أنبوب مسخن باستخدام عضو دوار rotor.

وكما ذكر آنفاً، يمكن أن تستخدم أعمدة تحتوي على طبقات غير منتظمة من عناصر حشو مختلفة في عملية الاختراع. ويمكن أن تشمل عناصر الحشو فعلياً جميع المواد، وبالتحديد، على سبيل المثال، الفولاذ steel، الفولاذ الذي لا يصدأ stainless steel، النحاس copper، الكربون carbon، الخزف الحجري stoneware، الخزف الصيني porcelain، الزجاج glass أو المواد البلاستيكية plastics، ويكون لها عدة أشكال، على وجه التحديد كرات، حلقات ذات أسطح ملساء أو مفرزة، حلقات ذات دعائم داخلية أو فتحات خلال الجدار، شبكات سلكية wire meshes، أجسام محدبة saddle bodies وأجزاء لولبية spirals.

ويمكن أن تشمل الحشوات ذات الشكل الهندسي المنتظم/المرتب، على سبيل المثال، ألواح معدنية أو شبكات معدنية. ومن أمثلة هذه الحشوات حشوات شبكية مزودة من شركة سولزر من

نوع بي إكس Sulzer mesh packings BX مصنوعة من معدن أو مادة بلاستيكية، حشوات رقائقية مزودة من شركة سولزر من نوع ميلباك Sulzer lamella packings Mellapak مصنوعة من لوح معدني، حشوات عالية الأداء مزودة من شركة سولزر Sulzer high-performance packings مثل ميلباك بلس MellapakPlus، حشوات بنويية مزودة من شركة سولزر (من نوع أوبتيفلو Optiflow)، مزودة من شركة مونتر Montz (من نوع BSH) ومزودة من شركة خوني Kuhni (من نوع رومبopak Rombopak).

شرح مختصر للرسومات

ويوضح الاختراع الراهن أدناه بالرجوع إلى الشكلين ١ و ٢، بدون التقييد بالتجسيديات المصورة فيها على سبيل المثال.

١٠ ويبين الشكل ١ رسماً تخطيطياً إطارياً لتجسيد لوحدة صناعية يمكن أن تجرى فيها عملية الاختراع، حيث يتم فصل تيار التغذية (I) الذي يحتوي على MTBE في العمود K1 إلى منتج سفلي (III) يحتوي على المكونات الثانوية التي لها درجات غليان أعلى من تلك لـ MTBE، على سبيل المثال ثنائي أيزوبوتين diisobutene و ٢-مثوكسي بيوتان 2-methoxybutane، ومنتج علوي (II) يحتوي على MTBE. ويتحلل الـ MTBE الموجود في المنتج العلوي (II) غالباً إلى الأيزوبوتين isobutene والميثانول methanol في المفاعل R. ويجزأ منتج التحليل (IV) الذي تم الحصول عليه في المفاعل R في العمود K2 لإنتاج خليط (V) يحتوي على أيزوبوتين isobutene ويحتوي على ميثانول methanol وبشكل محتمل ثنائي مثيل إيثر dimethyl ether ومنتج سفلي (VI) يحتوي على MTBE لم يتفاعل، ميثانول methanol ومكونات ثانوية.

٢٠ ويمكن بشكل اختياري إضافة تيار معاد التدوير (VIII) من عملية التحليل، يشتمل بشكل أساسي على MTBE لم يتفاعل، إلى تيار التغذية (I). ويمكن أن يكون التيار معاد التدوير (VIII) هذا، على سبيل المثال، عبارة عن المنتج السفلي (VI) الناتج من العمود K2، وفي هذه الحالة ينبغي فصل الميثانول methanol الموجود فيه جزئياً أو كلياً عن طريق خطوة تقطير واحدة أو أكثر قبل إعادة تدويره. ويمكن تشكيل العمود K2 بشكل اختياري في صورة عمود تقطير تفاعلي.

٢٥ ويبين الشكل ٢ رسماً تخطيطياً إطارياً لتجسيد إضافي لوحدة صناعية يمكن أن تجرى فيها عملية الاختراع. ويختلف التجسيد المبين في الشكل ٢ عن ذلك المبين في الشكل ١ من حيث أن تيار التغذية MTBE (Ia) يفصل في عمود تمهيدي K3 إلى منتج علوي (VII) يشتمل على مركبات منخفضة درجة الغليان مثل هيدروكربونات C₄ و C₅ وتيار (I) يحتوي على MTBE أزيلت منه المركبات منخفضة درجة الغليان ثم يزود إلى العمود K1.

الوصف التفصيلي

وتوضح الأمثلة التالية الاختراع دون التقيد بنطاقه المحدد بالوصف وعناصر الحماية.

الأمثلة

- المثال أ: إنتاج جسم مشكل من ألومينوسيليكات aluminosilicate
- مزج أولاً ٥٠٠ غم من مسحوق ألومينوسيليكات aluminosilicate (الشركة المصنعة: غريس دافيجن Grace Davison الصنف: دافيكات أوه ٧٠١ Davicat O 701، يتكون من محتوى أساسي من Al_2O_3 : ١٣% بالكتلة، محتوى أساسي من SiO_2 : ٧٦% بالكتلة، محتوى أساسي من Na_2O : ٠.١% بالكتلة، الفقد عند الإشعال عند ٨٥٠°م: حوالي ١١%)، ٣٦٣ غم من هلام دسبيرال Disperal gel (محتواه الأساسي من Al_2O_3 : ١٥.٦%)، تم الحصول عليه عن طريق
- تقليب ١٩٧ غم من دسبيرال Disperal، بومييت boehmite يحتوي على محتوى أساسي من Al_2O_3 بنسبة ٧٧% بالكتلة مزود من شركة ساسول دوتشيلاند جي إم بي إتش Sasol Deutschland GmbH، في ٨٠٣ غم من محلول مائي لحمض نيتريك nitric acid بتركيز يبلغ ١.٢٨% بالكتلة، ثم التقليب بشدة بحيث تم قص الهلام الذي تم تشكيله بشكل متواصل وهكذا تم الحفاظ عليه في حالة مائعة في وعاء مغطى لمدة ٣ ساعات عند درجة حرارة بلغت ٦٠°م، ثم تبريد الهلام إلى درجة حرارة الغرفة والتعويض عن أي مقدار متبخر من الماء، مع ٣٧٠ غم من ماء منزوع الأيونات تماماً مع بعضها البعض في خلاط عالي الشدة مزود من شركة إيريش Eirich. وتم إجراء عملية تشكيل للكريات لاحقاً في الخلاط عالي الشدة المزود من شركة إيريش Eirich، فنتجت كريات منتظمة مستديرة قليلاً ذات قطر تراوح من حوالي ١ إلى ٣ ملم خلال فترة زمنية تراوحت من ٣٠ إلى ٤٠ دقيقة. وجففت الكريات الرطبة أولاً عند درجة حرارة بلغت ١٢٠°م في تيار من الهواء وسخنت لاحقاً بمعدل ٢ كلفن/دقيقة إلى ٥٥٠°م وكست عند هذه الدرجة لمدة ١٠ ساعات في تيار من الهواء. واحتوت كريات الألومينوسيليكات aluminosilicate الناتجة بهذه الطريقة بشكل أساسي على Al_2O_3 بنسبة ٧٦% بالكتلة و SiO_2 بنسبة ٢٤% بالكتلة. وبالإضافة إلى ذلك، احتوى الحفاز الناتج على مركبات الصوديوم sodium بنسبة ٠.١٢% بالكتلة (تم حسابها في صورة أكسيد الصوديوم sodium oxide). وتم حساب تركيب كريات الألومينوسيليكات aluminosilicate من مقدار وتركيب المواد الأولية. وبلغ الحجم المسامي لكريات الألومينوسيليكات aluminosilicate المحدد بالطريقة التي تستخدم الهكسان الحلقي cyclohexane الموصوفة أعلاه ١.١٥ مل/غم.

المثال ب: إنتاج حفاز مشكل (وفقاً للاختراع)

تم إنتاج محلول تشريب يحتوي على مغنيسيوم magnesium بنسبة ٤.٧% بالكتلة من ماء منزوع الأيونات وسداسي هيدرات نترات المغنيسيوم magnesium nitrate hexahydrate. وبلغت درجة حموضة هذا المحلول ٥.١. وتم تشريب جزء غريالي من المادة الحاملة من الألومينوسيليكات aluminosilicate المنتجة في المثال ١ (بقطر تراوح من ١.٠ ملم إلى ٢.٨ ملم) بمحلول حمضي من نترات المغنيسيوم magnesium nitrate بواسطة التشريب الخوائي. ولهذا الغرض، وضعت الكريات في أنبوب زجاجي وتم تفريغ الأخير لمدة حوالي ٣٠ دقيقة (بواسطة مضخة مائية حتى تصل درجة التفريغ إلى حوالي ٢٥ هكتوباسكال). ثم سفت محلول التشريب من أسفل إلى أعلى السطح العلوي لطبقة المادة الصلبة. وبعد مرور مدة تلامس بلغت حوالي ١٥ دقيقة، صفي المحلول الذي لم تمتصه المادة الحاملة. وجففت الكريات الرطبة أولاً إلى وزن ثابت عند درجة حرارة بلغت ١٤٠ م في تيار من الهواء وسخنت لاحقاً بمعدل بلغ ٣ كلفن/دقيقة إلى ٤٥٠ م وكلست عند هذه الدرجة لمدة ١٢ ساعة. واحتوى الحفاز الناتج بشكل أساسي على ثاني أكسيد السليكون silicon dioxide بنسبة ٦٨% بالكتلة، أكسيد الألومنيوم aluminium oxide بنسبة ٢١% بالكتلة وأكسيد المغنيسيوم magnesium oxide بنسبة ١١% بالكتلة. وبالإضافة إلى ذلك، احتوى الحفاز الناتج على مركبات الصوديوم sodium بنسبة ٠.١١% بالكتلة (تم حسابها في صورة أكسيد الصوديوم sodium oxide). وتم حساب تركيب الحفاز من مقدار وتركيب المواد الأولية ومحلول التشريب الذي تم إزالته بالتصفية. وكانت المقادير من الصوديوم sodium جزءاً أساسياً من الألومينوسيليكات aluminosilicate المستخدم في المثال ١. وبلغ الحجم المسامي المحدد بالطريقة التي تستخدم الهكسان الحلقي cyclohexane الموصوفة أعلاه ١.١ مل/غم.

وتم إجراء الحسابات التالية الخاصة بالأمثلة باستخدام برنامج محاكاة مستقر من نوع ASPEN Plus (النسخة ١٢.١ من شركة أسبينتيك AspenTech). وللحصول على بيانات واضحة بشكل متكرر، لم تستخدم عموماً إلا البيانات عن المواد المتوفرة عموماً. وبالإضافة إلى ذلك، تم الاستغناء عن استخدام التقطير التفاعلي في كافة الأشكال المغايرة. وتمكّن هذه الأمثلة المبسطة الشخص المتمرس في التقنية من إعادة الحسابات بسهولة. ومع أن الطرق المستخدمة ليست بالدقة الكافية لتصميم الوحدات الصناعية، إلا أنه تم تحديد الاختلافات النوعية بين الترتيبات بصورة صحيحة. وفي كافة الأشكال المغايرة الموضحة، يمكن زيادة تحويل الـ MTBE عن طريق استخدام التقطير التفاعلي.

وتم استخدام طريقة تحديد الخواص "UNIFAC-DMD" (انظر ما جاء في المرجع J. Gmehling, J. Li, and M. Schiller, Ind. Eng. Chem. Res. 32, (1993), pp. 178-193) في

الأمثلة. واعتمد تصميم النموذج في كل حالة على حجم المفاعل R البالغ ١٠٠ لتر، بافتراض أنه تم تزويد حفاز يشتمل بشكل أساسي على أكسيد المغنيسيوم magnesium oxide، أكسيد الألومنيوم aluminium oxide وأكسيد السليكون silicon oxide والذي وصفت عملية إنتاجه في المثالين أ وب.

ومن أجل تصميم نموذج للمفاعل، تم استخدام نموذج لمفاعل حركي اعتمد على بيانات شاملة مقاسة تجريبياً باستخدام هذا الحفاز في الحسابات. ولذلك تم أيضاً تسجيل درجات حرارة التفاعل المفترضة في عملية تصميم نموذج المفاعل في الأمثلة. وبما أنه تم أيضاً تسجيل تركيب التيارات المتدفقة الداخلة والخارجة في مرحلة التفاعل في كل حالة، فإنه يمكن للشخص المتمرس في التقنية، عن طريق إعادة استخدام المفاعلات وفقاً لنسب التحويل المقررة، تكرار الحساب المذكور في المثال بدون معرفة المعادلات الدقيقة للحراكيات. وبلغ ضغط المفاعل ٠.٨ ميغاباسكال (مطلق) في كافة الأمثلة.

المثال ١:

يقابل المثال ١ الشكل المغاير المبين في الشكل ٢ بدون إعادة التدوير الاختيارية لمنتج التحليل إلى العمود K1. وتم افتراض أن تيار الـ MTBE (Ia) الذي يبلغ معدل تدفقه ١٠٠ كغم/ساعة والذي له التركيب المبين في الجدول ٣ على أنه تيار تغذية مزود إلى وحدة تحليل الـ MTBE كما هو مبين في الشكل ٢. وكان محتوى ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane أكبر من محتوى الـ MTBE في الوقود التجاري (انظر الجدول ١). ويعتبر هذا الأمر نموذجياً بالنسبة لـ MTBE الناتج من وحدات تصنيع الـ MTBE المقرونة مع وحدة تحليل الـ MTBE. ويكون المخرج الوحيد لـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane في مثل هذه الوحدة الصناعية المقرونة هو العمود K1 الذي يفصل فيه جزء من ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane ويخرج من الأسفل. ولذلك يؤدي إعادة تدوير التيارات التي تحتوي على ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane من وحدة تحليل MTBE إلى وحدة تصنيع الـ MTBE إلى زيادة تركيز ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane في الـ MTBE.

الجدول ٣: تركيب التيار المتدفق المفترض من MTBE الداخل إلى وحدة تحليل الـ

٢٥ MTBE المستخدمة في المثال ١

تيار تغذية الـ MTBE (Ia)	
١٠٠.٠٠	التدفق الكتلي [كغم/ساعة]
	النسب بالكتلة [كغم/كغم]
	ثنائي مثيل إيثر

أيزوبيوتين	
١-بيوتين	٠.٠٠٠٠٨٠
مركبات ٢-بيوتين	٠.٠٠٠٠٩٢٠
مركبات البنتان	٠.٠٠٠١٥٠٠
MTBE	٠.٩٧٨١٥٠
٢-مئوكسي بيوتان	٠.٠٠٠٤٥٠٠
ميثانول	٠.٠٠٠٨٥٠٠
ثالثي-بيوتانول	٠.٠٠٠٣٠٠٠
ماء	٠.٠٠٠٠٥٠٠
ثنائي أيزوبيوتين	٠.٠٠٠٣٣٠٠

وفي العمود K3، تفصل الهيدروكربونات C₄ و C₅ أولاً عن تيار الـ MTBE (Ia) بحيث تصل نسبتها المتبقية إلى ٥٠ جزء في المليون بالكتلة. ويتكون العمود من ٥٠ صفيحة نظرية ويشغل عند نسبة رجيع تبلغ ٢١٠ وضغط يبلغ ٠.٥ ميغاباسكال (مطلق). ويتم إدخال تيار التغذية (Ia) من MTBE الخام فوق الصفيحة ٢٠، عند العد ابتداءً من الأعلى. وتبلغ درجة الحرارة في الأعلى ٦٣.٠°م بينما تبلغ في الأسفل ١١١.٩°م. ويحتوي ناتج التقطير من هذا العمود (VII) على MTBE متبقي بنسبة ١٠% بالكتلة. ويمكن تقليل محتوى الـ MTBE أيضاً عن طريق زيادة نسبة الرجيع و/أو عدد الصفائح النظرية. ويبين الجدول ٤ تركيب تيار ناتج التقطير (VII) والتيار السفلي من العمود K3.

الجدول ٤: تركيب تيار ناتج التقطير (VIII) والتيار السفلي المزود إلى العمود K3 المستخدم في المثال ١

المنتج السفلي من K3	ناتج التقطير (VII) من K3	
٩٩.٦٩	٠.٣١	التدفق الكتلي [كغم/ساعة]
		النسب بالكتلة [كغم/كغم]
		ثنائي ميثيل إيثر
		أيزوبيوتين
	٠.٠٢٥٩٤٣	١-بيوتين
	٠.٢٩٨٣٣٩	مركبات ٢-بيوتين
٠.٠٠٠٠٥٠	٠.٤٧٠٢٦٥	مركبات البنتان
٠.٩٨٠٨٦٦	٠.١٠٠٠٥٢	MTBE
٠.٠٠٠٤٥١٤	٠.٠٠٠٠٢٣	٢-مئوكسي بيوتان

ميثانول	٠٠٠٨٩٢٣٦	٠٠٠٠٨٢٥٠
ثالثي-بيوتانول		٠٠٠٠٣٠٠٩
ماء	٠٠٠١٦١٤٣	
ثنائي أيزوبيوتين		٠٠٠٠٣٣١٠

ويزود تيار الـ MTBE (I) (المنتج السفلي من العمود K3) الذي أزيلت منه المركبات منخفضة درجة الغليان بدرجة كبيرة إلى العمود K1 حيث يفصل بشكل أساسي ثنائي أيزوبيوتين diisobutene و ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane بواسطة المنتج السفلي (III). ويتكون العمود من ٩٠ صفيحة نظرية ويشغل عند نسبة رجيع تبلغ ٤.٦ وضغط يبلغ ٠.٩ ميغاباسكال (مطلق). ويتم إدخال تيار التغذية (I) أعلى الصفيحة ٣٠، عند العد ابتداءً من الأعلى. وتبلغ درجة الحرارة في الأعلى ١٤١.٣°م، بينما تبلغ في الأسفل ١٤٥.٨°م. ويتم الحصول على جزء غازي يحتوي على MTBE بنسبة ٩٨.٥% بالكتلة في صورة منتج علوي (II). وتم ضبط محتوى الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane في ناتج التقطير عند ٢٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة (انظر الجدول ٥). ويمكن تقليل محتوى الـ MTBE في المنتج السفلي أيضاً عن طريق زيادة نسبة الرجيع و/أو القدرة على الفصل.

الجدول ٥: تركيب تيار ناتج التقطير (II) والتيار السفلي (III) من العمود K1 المستخدم

في المثال ١

ناتج التقطير (II) من K1	المنتج السفلي (III) من K1	
٩٦.١٩	٣.٥٠	التدفق الكتلي [كغم/ساعة]
		النسب بالكتلة [كغم/كغم]
		ثنائي ميثيل إيثر
		أيزوبيوتين
		١-بيوتين/مركبات ٢-بيوتين
٠.٠٠٠٠٠٥٢		مركبات البناتان
٠.٩٨٦٢٨١	٠.٨٣٢٠٥٠	MTBE
٠.٠٠٠٢٠٠٠	٠.٠٧٣٦٠٣	٢-مئوكسي بيوتان
٠.٠٠٠٨٥٥٠		ميثانول
٠.٠٠٠٣١١٧	٠.٠٠٠٠٠٦٢	ثالثي-بيوتانول
		ماء
	٠.٠٩٤٢٨٦	ثنائي أيزوبيوتين

ويزود تيار ناتج التقطير (II) من العمود K1، بعد تسخينه بشكل إضافي إلى درجة حرارة التفاعل، إلى قسم التفاعل (R). ويشغل المفاعل عند درجة حرارة تبلغ ٣٠٠°م وضغط يبلغ ٠.٨

ميغاباسكال (مطلق). وتحت ظروف التفاعل هذه، يتم الحصول على نسبة تحويل لـ MTBE تبلغ حوالي ٩٦% ونسبة تحويل لـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane تبلغ حوالي ٢٢%. ومع ذلك، وبما أن محتوى الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane في تيار تغذية المفاعل يكون محدداً بـ ٢٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة، فإن المواصفات المطلوبة لمركبات البيوتين butenes الخطية في منتج الأيزوبيوتين isobutene لا تعرض للخطر على الرغم من تحلل الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane إلى ٢-بيوتين 2-butene. ويبين تركيب ناتج المفاعل (IV) في الجدول ٦.

الجدول ٦: تركيب ناتج المفاعل (IV) وتيار ناتج التقطير (V) والتيار السفلي (VI) من العمود K2 المستخدم في المثال ١

المنتج السفلي (VI) من K2	تيار ناتج التقطير (V) من K2	ناتج المفاعل (IV)	
٣٥.٦٣	٦٠.٥٧	٩٦.١٩	التدفق الكتلي [كغم/ساعة]
			النسب بالكتلة [كغم/كغم]
٠.٠٠٠.٣١١	٠.٠٠٠.٥٢٦٤	٠.٠٠٠.٣٤٣٠	ثنائي مثيل إيثر
٠.٠٠٠.١٠٠٠	٠.٩٦٠.٢١٨	٠.٦٠٤٩٦٥	أيزوبيوتين
٠.٠٠٠.٠٠٠.٣	٠.٠٠٠.٠٤٤٩	٠.٠٠٠.٠٢٨٤	١-بيوتين/مركبات ٢-بيوتين
٠.٠٠٠.٠٠٠.١١	٠.٠٠٠.٠٠٠.٧٦	٠.٠٠٠.٠٠٠.٥٢	مركبات البنتان
٠.١٠١.١٩٤		٠.٠٣٧.٤٧٩	MTBE
٠.٠٠٠.٤١٩٦		٠.٠٠٠.١٥٥٤	٢-مئوكسي بيوتان
٠.٨٨٤.٣٩٢	٠.٠٣٣.٨٠٩	٠.٣٤٨.٨٢٨	ميثانول
٠.٠٠٠.٢٠٨٧		٠.٠٠٠.٠٧٧٣	ثلاثي-بيوتانول
٠.٠٠٠.٤٨٤٩	٠.٠٠٠.٠١٨٣	٠.٠٠٠.١٩١١	ماء
٠.٠٠٠.١٩٥٧		٠.٠٠٠.٠٧٢٥	ثنائي أيزوبيوتين

ويكتف ناتج المفاعل (IV) جزئياً ويزود في صورة مزيج من طورين إلى العمود K2. ويتكون العمود من ٤٠ صفيحة نظرية ويشغل عند نسبة رجيع تبلغ ٠.٣ وضغط يبلغ ٠.٦ ميغاباسكال (مطلق). ويتم إدخال تيار التغذية أعلى الصفيحة ٣٠، عند العد ابتداءً من الأعلى. وتبلغ درجة الحرارة في الأعلى ٤٨.٤°م بينما تبلغ في الأسفل ١١٤.٨°م. ويشتمل المنتج السفلي غالباً على MTBE لم يتفاعل (بنسبة تبلغ حوالي ١٠% بالكتلة) وميثانول methanol (بنسبة تبلغ حوالي ٨٨% بالكتلة)، انظر الجدول ٦. ويمكن إعادة تدوير هذا المنتج السفلي إلى وحدة تصنيع

الـ MTBE. وبما أنه لا يوجد عادةً مخرج لـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane في وحدة التصنيع، يزداد محتوى الـ ٢-مثنوكسي بيوتان 2-methoxybutane في الـ MTBE، المأخوذ في عين الاعتبار في هذا المثال، مقارنةً بـ MTBE الناتج في وحدة تصنيع الـ MTBE غير المقترنة مع وحدة تحليل الـ MTBE، انظر الجدولين ٢ و ٣.

٥ ويكون المنتج العلوي (V) عبارة عن أيزوبيوتين isobutene له نقاوة تزيد عن ٩٦% بالكتلة من الأيزوبيوتين isobutene. ويتم التقيد بالحدود المحددة لمركبات البيوتين butenes الخطية المطلوبة في المواصفات النموذجية للأيزوبيوتين isobutene (أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة) وتلك لهيدروكربونات C₅ (أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة) بشكل موثوق، انظر الجدولين ١ و ٦. وحسب الحاجة، يمكن إزالة الميثانول methanol بالاستخلاص باستخدام الماء، ويمكن إزالة الماء المتبقي وثنائي مثيل إيثر dimethyl ether بواسطة عملية تقطير لاحقة ويمكن زيادة تركيز الأيزوبيوتين isobutene إلى أن تزيد النقاوة عن ٩٩.٩% بالكتلة. وبفي الأيزوبيوتين isobutene الذي تم تنقيته بشكل إضافي بهذه الطريقة بالمواصفات المحددة في الجدول ٢. المثال ٢:

يقابل المثال ٢ الشكل المغاير المبين في الشكل ٢ مع إعادة تدوير منتج التحليل إلى العمود K1. ووفقاً للشكل ٢، يتم افتراض أن تيار الـ MTBE (Ia) الذي يتدفق بمعدل ١٠٠ كغم/ساعة والذي له التركيب المبين في الجدول ٧ (MTBE بصفته الوقود النموذجي، مقارنة مع الجدول ٢) على أنه تيار تغذية مزود إلى وحدة تحليل الـ MTBE.

الجدول ٧: تركيب التيار المتدفق المفترض من MTBE الداخل إلى وحدة تحليل الـ

MTBE المستخدمة في المثال ٢

تيار تغذية من MTBE (Ia)	
١٠٠٠٠٠	التدفق الكتلي [كغم/ساعة]
	النسب بالكتلة [كغم/كغم]
	ثنائي مثيل إيثر
	أيزوبيوتين
٠.٠٠٠٠٠٨٠	١-بيوتين
٠.٠٠٠٠٩٢٠	مركبات ٢-بيوتين
٠.٠٠٠١٥٠٠	مركبات البناتان
٠.٩٧٩٦٥٠	MTBE
٠.٠٠٠٣٠٠٠	٢-مثنوكسي بيوتان

ميثانول	٨٥٠٠
ثالثي-بيوتانول	٣٠٠٠
ماء	٥٠
ثنائي أيزوبيوتين	٣٣٠٠

وفي العمود K3، تفصل مرة أخرى المركبات منخفضة درجة الغليان (الهيدروكربونات C₄ و C₅) أولاً عن تيار الـ MTBE (Ia) إلى أن تصل نسبتها المتبقية إلى ٥٠ جزء في المليون بالكتلة. ويكون عدد الصفائح النظرية، موقع إدخال تيار التغذية، نسبة الرجيع وضغط التشغيل للعمود K3 مماثلة لتلك في المثال ١. وتبلغ درجة الحرارة في الأعلى ٦٣.٠°م، بينما تبلغ في الأسفل ١١١.٨°م. ويحتوي ناتج التقطير من هذا العمود (VII) على MTBE متبقي بنسبة ١٠% بالكتلة. ويمكن تقليل محتوى الـ MTBE بشكل إضافي عن طريق زيادة نسبة الرجيع و/أو عدد الصفائح النظرية. ويبين الجدول ٨ تركيب تيار ناتج التقطير (VII) والتيار السفلي من العمود K3. الجدول ٨: تركيب تيار ناتج التقطير (VIII) والتيار السفلي من العمود K3 المستخدم في

المثال ٢

التدفق الكتلي [كغم/ساعة]	ناتج التقطير (VIII) من K3	المنتج السفلي من K3
٩٩.٦٩	٠.٣١	
النسب بالكتلة [كغم/كغم]		
ثنائي مثيل إيثر		
أيزوبيوتين		
١-بيوتين	٠.٠٢٥٩٤٧	
مركبات ٢-بيوتين	٠.٢٩٨٣٨٦	
مركبات البناتان	٠.٤٧٠٣٣٢	٥٠
MTBE	٠.١٠٠٠٠١	٠.٩٨٢٣٧١
٢-مئوكسي بيوتان	١٥	٠.٠٠٣٠٠٩
ميثانول	٠.٠٨٩١٧٥	٠.٠٠٨٢٥٠
ثالثي-بيوتانول		٠.٠٠٣٠٠٩
ماء	٠.٠١٦١٤٥	
ثنائي أيزوبيوتين		٠.٠٠٣٣١٠

ويزمج MTBE الذي أزيلت منه المركبات منخفضة درجة الغليان بدرجة كبيرة مع تيار معاد التدوير (VIII) من وحدة تحليل الـ MTBE لتشكيل التيار (I). ويكون هذا التيار عبارة عن التيار السفلي (VI) من العمود K2، على افتراض أنه تم إزالة جزء كبير من الميثانول methanol والمكونات الثانوية بواسطة خطوة تقطير واحدة أو أكثر قبل عملية إعادة التدوير. ويبين التركيب المفترض للتيار معاد التدوير (VIII) والتيار التغذية (I) المزود إلى العمود K1 المتشكل بواسطة

عملية الخلط هذه في الجدول ٩.

الجدول ٩: تركيب التيار معاد التدوير من وحدة التحليل (VIII) وتيار التغذية (I) المزود إلى العمود المستخدم في المثال ٢

التيار معاد التدوير (VIII) تيار التغذية (I) المزود إلى K1		
١٢٢.٦٩	٢٢.٩٩	التدفق الكتلي [كغم/ساعة]
		النسب بالكتلة [كغم/كغم]
		ثنائي مثيل إيثر
		أيزوبيوتين
		١-بيوتين
		مركبات ٢-بيوتين
٠.٠٠٠٠٠٤١		مركبات البناتان
٠.٩٤٢٨١١	٠.٧٧١٢٩٧	MTBE
٠.٠٠٠٤٥٥٤	٠.٠١١٢٥٣	٢-مئوكسي بيوتان
٠.٠٤٧٤٥٩	٠.٢١٧٤٥٠	ميثانول
٠.٠٠٢٤٤٥		ثالثي-بيوتانول
		ماء
٠.٠٠٢٦٩٠		ثنائي أيزوبيوتين

٥. ويزود التيار (I) المتشكل عن طريق مزج المنتج السفلي من العمود K3 والتيار معاد التدوير (VIII) من وحدة تحليل الـ MTBE إلى العمود K1 حيث يزال مرة أخرى ثنائي أيزوبيوتين diisobutene و ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane بشكل أساسي بواسطة المنتج السفلي (III). ويكون عدد الصفائح النظرية، موقع إدخال تيار التغذية وضغط تشغيل العمود K1 مماثلة لتلك في المثال ١. ويشغل العمود في المثال ٢ عند نسبة رجيع تبلغ ٣.٢. وتبلغ درجة الحرارة في الأعلى ١٣٥.٨ م° بينما تبلغ في الأسفل ١٤٧.٢ م°. ويكون المنتج العلوي (II) الذي تم الحصول عليه عبارة عن جزء غازي يحتوي على MTBE بنسبة تبلغ حوالي ٩٤.٥% بالكتلة. ويتم ضبط محتوى الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane في ناتج التقطير عند ٢٥٠٠ جزء في المليون بالكتلة (انظر الجدول ١٠). ويمكن تقليل محتوى الـ MTBE في المنتج السفلي عن طريق زيادة نسبة الرجيع و/أو القدرة على الفصل.

الجدول ١٠: تركيب تيار ناتج التقطير (II) والتيار السفلي (III) من العمود K1 المستخدم

في المثال ٢

ناتج التقطير (II) من K1	المنتج السفلي (III) من K1
-------------------------	---------------------------

١.٩٠	١٢٠.٧٩	التدفق الكتلي [كغم/ساعة]
		النسب بالكتلة [كغم/كغم]
		ثنائي مثيل إيثر
		أيزوبيوتين
		١-بيوتين
		مركبات ٢-بيوتين
	٠.٠٠٠٠٤١	مركبات البناتان
٠.٦٩١١٣٠	٠.٩٤٦٧٧٠	MTBE
٠.١٣٥١٤٦	٠.٠٠٠٢٥٠٠	٢-مئوكسي بيوتان
	٠.٠٤٨٢٠٥	ميثانول
٠.٠٠٠٠٤٠	٠.٠٠٠٢٤٨٣	ثالثي-بيوتانول
		ماء
٠.١٧٣٦٨٤		ثنائي أيزوبيوتين

٥ ويزود تيار ناتج التقطير من العمود K1، بعد تسخينه بشكل إضافي إلى درجة حرارة التفاعل، إلى قسم التفاعل (R). ويشغل المفاعل عند درجة حرارة تبلغ ٢٦٥°م وضغط يبلغ ٠.٨ ميغاباسكال (مطلق). وتحت هذه الظروف، يتم الحصول على نسبة تحويل لـ MTBE تبلغ حوالي ٨٥% ونسبة تحويل لـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane تبلغ حوالي ١٥%. ومع ذلك، وبما أن محتوى الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane في تيار تغذية المفاعل يكون محدداً بـ ٢٥٠٠ جزء في المليون بالكتلة، فإن المواصفات المطلوبة لمركبات البيوتين butenes الخطية في منتج الأيزوبيوتين isobutene لا تكون معرضة للخطر على الرغم من تحلل الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane إلى مركبات بيوتين butenes خطية. ويبين تركيب ناتج المفاعل (IV) في الجدول ١١.

١٠ الجدول ١١: تركيب ناتج المفاعل (IV) وتيار ناتج التقطير (V) وتيار المنتج السفلي

(VI) من العمود K2 المستخدم في المثال ٢

التدفق الكتلي [كغم/ساعة]	ناتج المفاعل (IV)	ناتج التقطير (V) من K2	المنتج السفلي (VI) من K2
١٢٠.٧٩	٦٤.٠٩	٥٦.٧٠	
النسب بالكتلة [كغم/كغم]			
ثنائي مثيل إيثر	٠.٠٠٠٢٧٤٢	٠.٠٠٠٥١٤٤	٠.٠٠٠٠٢٦
أيزوبيوتين	٠.٠١٠١٢١	٠.٩٦٠٥٤٤	٠.٠٠٠١٠٠٠

٠٠٠٠٠٠٠٣	٠٠٠٠٠٤٥١	٠٠٠٠٠٢٤١	١-بيوتين/مركبات ٢-
٠٠٠٠٠٠١٧	٠٠٠٠٠٠٦٣	٠٠٠٠٠٠٤١	مركبات البنتان
٠٠٣١٢٦٢٢		٠٠١٤٦٧٤٩	MTBE
٠٠٠٠٤٥٢١		٠٠٠٠٢١٢٢	٢-مثنوكسي بيوتان
٠٠٦٧٦٤٤٣	٠٠٣٣٥٥٤	٠٠٣٣٥٣٣٤	ميثانول
٠٠٠٠١١٦٤		٠٠٠٠٠٥٤٦	ثالثي-بيوتانول
٠٠٠٠٣٠١٢	٠٠٠٠٠٢٤٣	٠٠٠٠١٥٤٣	ماء
٠٠٠٠١١٩٣		٠٠٠٠٠٥٦٠	ثنائي أيزوبيوتين

ويكثف ناتج المفاعل (IV) جزئياً ويزود في صورة مزيج من طورين إلى العمود K2. ويكون عدد الصفائح النظرية، موقع إدخال تيار التغذية، نسبة الرجيع وضغط تشغيل العمود K2 مماثلة لتلك في المثال ١. وتبلغ درجة الحرارة في الأعلى ٤٨.٣°م بينما تبلغ في الأسفل ١١١.٤°م. ويشتمل المنتج السفلي مرة أخرى في الغالب على MTBE لم يتفاعل (بنسبة تبلغ حوالي ٣١% بالكتلة) وميثانول methanol (بنسبة تبلغ حوالي ٦٧% بالكتلة)، انظر الجدول ١١. وبسبب بقاء الـ MTBE بنسبة أكبر بشكل ملحوظ مقارنة بالمثال ١، فمن المجدي في هذا المثال فصل الجزء الأكبر من الميثانول methanol والمكونات الثانوية الأخرى عن طريق خطوة تقطير واحدة أو أكثر وإعادة تدوير التيار الذي تم تنقيته بهذه الطريقة إلى نقطة توجد أعلى العمود K1. ويمكن زيادة معدل الإنتاج الكلي من الأيزوبيوتين isobutene، على أساس الـ MTBE المستخدم، بشكل ملحوظ بهذه الطريقة. ١٠

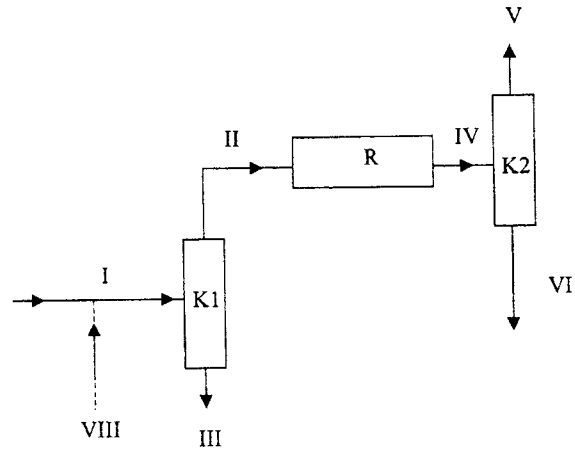
ويكون المنتج العلوي (V) عبارة عن أيزوبيوتين isobutene له نقاوة تزيد عن ٩٦% بالكتلة من الأيزوبيوتين isobutene. ويتم التقيد بالحدود المحددة لمركبات البيوتين butenes الخطية والمطلوبة في المواصفات النموذجية للأيزوبيوتين isobutene (أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة) وتلك للهيدروكربونات C₅ (أقل من ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة) بشكل موثوق، انظر الجدولين ١ و ١١. وحسب الحاجة، يمكن إزالة الميثانول methanol بالاستخلاص باستخدام الماء، ويمكن إزالة الماء المتبقي وثنائي مثيل إيثر dimethyl ether بواسطة عملية تقطير لاحقة ويمكن زيادة تركيز الأيزوبيوتين isobutene إلى أن تزيد نقاوته عن ٩٩.٩% بالكتلة. وفي الأيزوبيوتين isobutene الذي تم تنقيته بشكل إضافي بهذه الطريقة بالمواصفات المحددة في الجدول ١.

عناصر الحماية

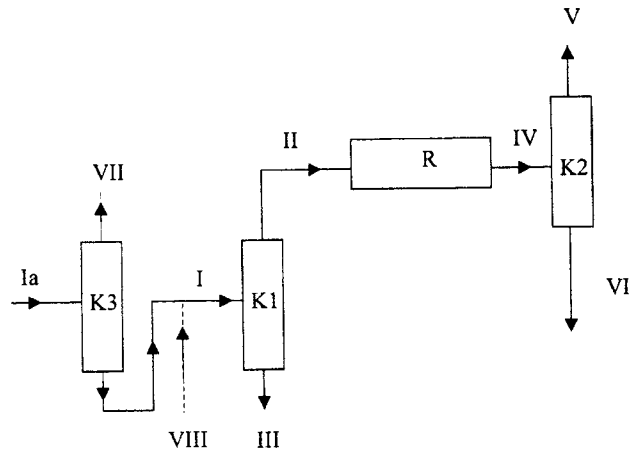
- ١ -١ عملية لتحليل مثيل ثالثي-بيوتيل إيثر methyl tert-butyl ether (MTBE) تتضمن الخطوتين التاليتين على الأقل: ١
- ٢ (أ) فصل تيار (I) يحتوي على MTBE بالتقطير إلى تيار علوي overhead stream (II) يحتوي على MTBE وتيار سفلي bottom stream (III) يحتوي على مركبات لها درجة غليان أعلى من تلك لـ MTBE، و ٢
- ٣ (ب) تحليل الـ MTBE الموجود في التيار العلوي (II) فوق حفاز catalyst لإنتاج منتج تحليل (IV)، ٣
- ٤ تتميز في أن التيار (I) يحتوي على ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane (MSBE) بنسبة تزيد عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة (ppm by mass) ٤
- ٥ (أ) أو خطوة الفصل بالتقطير (أ) و/أو خطوة التحليل (ب) mass على أساس الـ MTBE وأن خطوة الفصل بالتقطير (أ) و/أو خطوة التحليل (ب) ٥
- ٦ تجرى بحيث يكون لمنتج التحليل (IV) تركيز يقل عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة من ٦
- ٧ مركبات البيوتين butenes الخطية على أساس جزء الأولفين الذي يحتوي على أربع ذرات كربون C₄-olefin. ٧
- ٨ ٢- العملية وفقاً لعنصر الحماية ١، حيث تتميز في أن خطوة التقطير التجزيئي fractional distillation (أ) تجرى بحيث يحتوي التيار (II) الناتج على ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane بتركيز يقل عن ١٠٠٠ جزء في المليون بالكتلة (ppm by mass) على أساس MTBE. ٨
- ٩ ٣- العملية وفقاً لأي من عنصري الحماية ١ أو ٢، حيث تتميز في أن خطوة التحليل (ب) تجرى تحت ظروف بحيث تكون نسبة تحويل الـ MTBE أعلى من نسبة تحويل الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane. ٩
- ١٠ ٤- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث تتميز في أن خطوة التحليل (ب) تجرى فوق حفاز catalyst له فعالية من حيث تحليل الـ MTBE تكون أكبر من فعاليته من حيث تحليل الـ ٢-مئوكسي بيوتان 2-methoxybutane بما لا يقل عن ١%. ١٠

- ١ ٥- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٣، حيث تتميز في أن خطوة التحليل (ب) تجرى عند نسبة
- ٢ لتحويل الـ MTBE لا تقل عن ٧٠%.
- ١ ٦- العملية وفقاً لواحد على الأقل من عناصر الحماية ١ إلى ٥، حيث تتميز في أن الـ MTBE
- ٢ الصناعي يستخدم بصفته التيار (I).
- ١ ٧- العملية وفقاً لواحد على الأقل من عناصر الحماية ١ إلى ٦، حيث تتميز في أن منتج
- ٢ التحليل (IV) يتم فصله بالتقطير في خطوة لاحقة للعملية (ج) إلى تيار علوي overhead
- ٣ stream (V) يحتوي على أيزوبيوتين isobutene وتيار سفلي bottom stream (VI) يحتوي
- ٤ على MTBE لم يتفاعل.
- ١ ٨- العملية وفقاً لعنصر الحماية ٧، حيث تتميز في أنه في خطوة إضافية للعملية (د) يتم فصل
- ٢ الميثانول methanol عن التيار العلوي overhead stream (V) الذي يحتوي على أيزوبيوتين
- ٣ isobutene الناتج في خطوة العملية (ج) عن طريق الاستخلاص ويتم فصل ثنائي مثيل
- ٤ إيثر dimethyl ether والماء عن طريق التقطير من الأيزوبيوتين isobutene المستخلص.
- ١ ٩- العملية وفقاً لواحد على الأقل من عناصر الحماية ١ إلى ٨، حيث تتميز في أنه يستخدم
- ٢ مزيج من MTBE صناعي وتيار فرعي substream مفصول من منتج التحليل (IV) عن
- ٣ طريق التقطير بصفته التيار (I).
- ١ ١٠- العملية وفقاً لواحد على الأقل من عناصر الحماية ١ إلى ٩، حيث تتميز في أن التيار
- ٢ الذي يحتوي على MTBE والذي تم الحصول عليه كلياً أو جزئياً عن طريق إزالة المركبات
- ٣ منخفضة درجة الغليان من التيار Ia الذي يحتوي على MTBE يستخدم بصفته التيار (I).

١/١



الشكل ١



الشكل ٢