

OZET**1,4-BUTANDİOL ÜRETME PROSESİ**

- 5 Bir proses, kökeni bir fermantasyon besiyeri olan 1,4-bütandiolün saflaştırılması yoluyla 1,4-bütandiol üretmekte olup, bu proses yoluyla bir polyester üretme malzemesi olmaya uygun özelliklere sahip 1,4-bütandiol elde edilir, burada 1,4-bütandiol, esterleştirme reaksiyonu esnasında yan ürün olarak tetrahidrofüran oluşmasının azaltılmasını ve
- 10 polimerleşme gecikmesinin azalmasını temin eder. 1,4-bütandiol üretme prosesi kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden bir çözeltiye, bir amonyak veya bir amin dışındaki bir alkali maddenin eklenmesini; oluşan karışımın damıtılmasını; ve buhar akışından 1,4-bütandiol ihtiva eden bir
- 15 çözeltinin kazanılmasını içerir.

İSTEMLER

1. Aşağıdaki adımları içeren bir 1,4-bütandiol üretme prosesidir:

- (a) kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu, 1,4-bütandiol ihtiva eden bir çözeltiye, bir amonyak veya bir amin dışındaki bir alkali maddenin eklenmesi;
- (b) adım (a)'da oluşan karışımın damıtılması; ve
- (c) buhar akışından 1,4-bütandiol ihtiva eden bir çözeltinin kazanılması.

10

2. İstem 1'e uygun proses olup , burada söz konusu alkali madde 1,4-bütandiole dayalı olarak %20 molden daha fazla olmayan bir miktarda ilave edilir.

- 15 3. İstem 1'e veya 2'ye uygun proses olup , burada söz konusu alkali madde, alkali metal hidroksitlerden, alkali metal tuzlarından, alkali toprak metal hidroksitlerden ve alkali toprak metal tuzlarından meydana gelen gruptan seçilen en az biridir.

- 20 4. 1 ila 3 arasındaki istemlerin herhangi birine uygun proses olup , burada söz konusu alkali madde , sodyum hidroksitten, potasyum hidroksitten, kalsiyum hidroksitten, magnezyum hidroksitten, sodyum karbonattan ve kalsiyum karbonattan meydana gelen gruptan seçilen en az biridir.

25

5. 1 ila 4 arasındaki istemlerin herhangi birine göre proses olup, burada söz konusu alkali madde ilave edilmeden önce, kökeni bir fermantasyon besiyeri olan söz konusu sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden

çözelti, sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi bir nanofiltrasyon membranından süzme ve sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi membranın süzöntü akışından geri kazanma adımına; ve/veya sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi bir iyon değiştirme uygulamasına
5 tabi tutma adımına tabi tutulur.

6. 1 ila 5 arasındaki istemlerin herhangi birine göre proses olup , burada söz konusu alkali madde ilave edilmeden önce, kökeni bir fermantasyon besiyeri olan söz konusu sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden
10 çözelti, söz konusu sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden 30 çözeltiyi 1,4-bütandiol konsantrasyonunu arttıracak şekilde bir ters ozmoz membranından süzme adımına tabi tutulur.

7. Aşağıdaki adımları içeren bir polyester üretme prosesidir:

- 15 (a) kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu bir 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiye, bir amonyak veya bir amin dışındaki bir alkali maddenin eklenmesi;
- (b) adım (a)'da oluşan karışımın damıtılması; ve
- (c) buhar akışından 1,4-bütandiol ihtiva eden bir çözeltinin
20 kazanılması.
- (d) kazanılan 1,4-bütandiolün bir dikarboksilik asit ile reaksiyona sokulması.

8. İstem 7'ye uygun bir polyester üretme prosesi olup , burada söz
25 konusu dikarboksilik asit terefitalik asittir.

25280

TARİFNAME

1,4-BUTANDİOL ÜRETME PROSESİ

5

TEKNİK ALAN

Bu patent hakkı bildirimi, bir polyester malzemesi olarak uygun, kökeni bir fermantasyon besiyeri olan 1,4-bütandiol üretmek için bir
10 proses ile ilgilidir.

ARKA PLAN

Bir diol ile bir dikarboksilik asit arasındaki bir polikondansasyon
15 reaksiyonu yoluyla elde edilen polyesterler, mükemmel özelliklerinden ötürü elyaflar, filmler ve şişeler gibi çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. 1,4-bütandiol (belgenin devamında "1,4-BDO" olarak da ifade edilmektedir), terefitalik asit ile polimerleştirme yoluyla polibütillen terefitalat (belgenin devamında
20 "PBT" olarak da ifade edilecektir) üretmek için bir malzeme olarak, ve süksinik asit ile polimerleştirme yoluyla polibütillen süksinat (belgenin devamında "PBS" olarak da ifade edilmektedir) üretmek için bir malzeme olarak kullanılır. PBT mükemmel kalıplanabilme özelliğine, ısı direncine, mekanik özelliklere ve kimyasal dirence sahip
25 olduğundan, polyesterler yalnızca elektrikli parçaların ve otomotive parçalarının kalıplanmasına ilişkin malzemeler olarak değil aynı zamanda yumuşak bir dokuya ve esneme özelliklerine sahip elyaflar

olarak da yaygın şekilde kullanılmaktadır. Bunun yanı sıra PBS'nin ayrıca, kalıptan geçirilmiş kullanılan malzemelerin biyolojik olarak parçalandığı ve kompostlanan biyolojik olarak parçalanabilir bir madde olması beklenmektedir.

5

PBT'nin ve PBS'nin bir yapıtaşı bileşeni olan 1,4-bütandiol üretmek için bilinen endüstriyel yöntemler, asetilenin ve formaldehitin reaksiyona sokulduğu ve ardından reaksiyon ürününün hidrojenlendiği bir yöntemi; ve bütadienin paladyum katalizörü varlığında bir 1,4-
 10 diasetoksi ürünü verecek şekilde asetik asit ile reaksiyona sokulduğu ve ürünün daha sonra indirgemeye ve hidrolize tabi tutulduğu bir yöntemi içerir. Bunun yanı sıra, son yıllarda, petrol fiyatlarının yükselmesi ya da petrolün tükenmesi ile ilgili kaygılardan ötürü, kökeni bir biyokütle kaynağı olan bir monomer üretme yöntemleri ilgi
 15 çekmektedir. Kökeni bir biyokütle kaynağı olan 1,4-bütandiol üretmek için bilinen yöntemler, 1,4-bütandiolün doğrudan fermentasyon yoluyla elde edildiği bir yöntemi; ve bir fermentasyon yöntemi ile elde edilen süksinik asitin 1,4-bütandiol elde edecek şekilde hidrojenleme yoluyla indirgendiği bir yöntemi içerir.

20

1,4-bütandiolü bir saflaştırma yöntemi olarak distilasyon bilinmektedir. Ancak, süreçte başlı başına ortaya çıkan, polyesterlerin üretimi esnasında yan ürün olarak THF'nin oluşması ve polimerleşme sürelerinin uzun olması problemleri bildirilmemiştir. US 4.154.970 B
 25 PBT'in polimerleşmesinde ester değişimi yoluyla üretilen bütandiolün, kendisine alkali metal alkolat gibi bir baz eklendikten sonra damıtıldığı bir yöntemi bildirir; ve US 6.387.224 B bir maleik asit türevinin hidrojenlenmesi yoluyla elde edilen 1,4-bütandiol

karışımının, az miktarlarda spesifik safsızlık içeriğine sahip 1,4-bütandiol elde edecek şekilde bir alkali madde eklendikten sonra damıtıldığı bir yöntemi bildirir. Ancak, bu yayınlarda tarif edilen 1,4-bütandiolün kökeni mikrobiyal fermantasyon değildir ve bu yayınlar, 5 polyester üretimi esnasında yan ürün olarak THF'nin oluşması ve polimerleşme süresinin uzun olması problemlerini ele almamaktadır. JP 2013-32350 A bir safsızlık olarak 2-(hidroksibütoksi)-tetrahidrofüran ihtiva eden bir fermantasyon besiyeri kaynaklı bir saf 1,4-bütandiolün bir amin varlığında ısıtıldığı, düşük safsızlık içeriğine 10 sahip saflaştırılmış 1,4-bütandiol elde etmek için bir yöntem bildirir. Ancak JP '350, 1) bir amin dışındaki bir alkali madde, ve 2) kaynağı bir fermantasyon besiyeri olan 1,4-bütandiol kullanıldığında polyester üretimi esnasında polimerleşme süresinin uzun olması durumlarını ele almamaktadır. Bunun yanı sıra, JP 2010-150248 A bir 1,4-bütandiol 15 çözeltisinin (fiili bir fermantasyon besiyeri olmayan), inorganik tuzlar, sakkaritler ve proteinler gibi safsızlıkları uzaklaştıracak ve distilasyon verimini arttıracak şekilde bir nanofiltrasyon membranı ile işleminden geçirildiği bir yöntemi bildirir. Ancak, bu yayınlar, polyester üretimi esnasında yan ürün olarak THF'nin oluşması ve polimerleşme 20 süresinin uzun olması problemlerini ele almamaktadır. WO 2010/141780 A diğer konuları arasında 1,4-bütandiolün saflaştırılmasını bildirir.

Kökeni mikrobiyal fermantasyon olan, safsızlıkların 25 uzaklaştırılmasının yetersiz olduğu 1,4-bütandiolün bir polyester üretme malzemesi olarak kullanılmasında, yan ürün olarak THF'nin üretilmesi ve polimerleşme süresinin, kökeni petrol olan 1,4-

bütandiole kıyasla çok uzun olması problemlerinin bulunduğu anlaşılmıştır.

Bu çerçevede, bir polyester üretme malzemesi için uygun hale getirilmiş olan, 1,4-bütandiolün kökeni bir fermantasyon besiyeri olsa da 1,4-bütandiolün esterleşme reaksiyonu esnasında yan ürün olarak THF üretiminin azaldığı ve polimerleşme süresinin kısaldığı bir 1,4-bütandiol üretme prosesinin temin edilmesi faydalı olabilir.

10 ÖZET

Kökeni bir fermantasyon besiyeri olan 1,4-bütandiol damıtılırken bir alkali madde ilave etme yoluyla, bir polyester üretme malzemesi için uygun hale getirilmiş olan bir 1,4-bütandiol üretme prosesi elde edilecek şekilde, 1,4-bütandiolün esterleşme reaksiyonu esnasında yan ürün olarak THF üretiminin azaldığı ve polimerleşme süresinin kısaldığı anlaşılmıştır.

Dolayısıyla, aşağıda (1) ila (7) arasındaki unsurlar sağlanmıştır:

(1) Aşağıdaki adımları içeren bir 1,4-bütandiol üretme prosesi: (a) kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden bir çözeltiye, bir amonyak veya bir amin dışındaki bir alkali maddenin eklenmesi; (b) adım (a)'da oluşan karışımın damıtılması; ve (c) buhar akışından 1,4-bütandiol ihtiva eden bir çözeltinin kazanılması.

(2) Madde (1)'e uygun olan, alkali maddenin 1,4-bütandiole dayalı olarak %20 molden daha fazla olmayan bir miktarda ilave edildiği proses.

(3) Madde (1) veya (2)'ye uygun olan, alkali maddenin , alkali metal hidroksitlerden, alkali metal tuzlarından, alkali toprak metal hidroksitlerden ve alkali toprak metal tuzlarından meydana gelen gruptan seçilen en az biri olduğu proses.

5 (4) Maddeler (1) ila (3)'ten herhangi birine uygun olan, alkali maddenin , sodyum hidroksitten, potasyum hidroksitten, kalsiyum hidroksitten, magnezyum hidroksitten, sodyum karbonattan ve kalsiyum karbonattan meydana gelen gruptan seçilen en az biri olduğu proses.

10 (5) Maddeler (1) ila (4)'ten herhangi birine uygun olan, alkali madde ilave edilmeden önce, kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin, sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi bir nanofiltrasyon membranından süzme ve sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi membranın süzüntü
15 akışından geri kazanma adımına; ve/veya sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi bir iyon değiştirme uygulamasına tabi tutma adımına tabi tutulduğu proses.

(6) Maddeler (1) ila (5)'ten herhangi birine uygun olan, alkali madde ilave edilmeden önce, kökeni bir fermantasyon besiyeri
20 olan söz konusu sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin, sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi 1,4-bütandiol konsantrasyonunu arttıracak şekilde bir ters ozmoz membranından süzme adımına tabi tutulduğu proses.

(7) yukarıda belirtilen adımlar (a), (b) ve (c)'yi ve (d) kazanılan
25 1,4-bütandiolü bir dikarboksilik asit ile reaksiyona sokma adımını içeren bir polyester üretme prosesi.

(8) Madde (7)'ye uygun olan, dikarboksilik asitin tereftalik asit olduğu bir polyester üretme prosesi.

Bir polyester malzemesi olarak uygun hale getirilmiş olan yüksek saflık değerine sahip renksiz 1,4-bütandiol üretilebilir ve 1,4-bütandiol kullanılarak, polyesterlerin üretilmesinde yan ürün olarak THF oluşması ve polimerleşme süresinin uzunluğu azaltılabilir.

ŞEKİLLERİN KISA TARİFİ

10

Şekil 1, Orneklerde kullanılan bir membranlı ayırma düzeneğinin bir örneğini gösteren bir şematik görünüşdür.

DETAYLI TARİF

15

Sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin kökeni bir fermantasyon besiyeridir. Çözeltinin kökeni bir fermantasyon besiyeri olduğu müddetçe, çözelti, biyokütle kaynağını asimile edebilme özelliğine sahip bir mikroorganizmanın asimile olabilen bir biyokütle kaynağı ile birlikte yetiştirilmesi yoluyla doğrudan elde edilen bir çözelti olabilir; ya da çözelti, biyokütle kaynağını asimile edebilme özelliğine sahip bir mikroorganizmanın asimile olabilen bir biyokütle kaynağı ile birlikte yetiştirilmesi yoluyla elde edilen süksinik asit gibi bir ara ürünü bir kimyasal reaksiyon aracılığıyla 1,4-bütandiole dönüştürme yoluyla elde edilebilir. Sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin kökeni bir fermantasyon besiyeri olduğu müddetçe, çözelti tek başına bir fermantasyon besiyeri olabilir ya da fermantasyon besiyerinden bir

veya daha fazla adım sonrası elde edilebilir, ya da bir veya daha fazla kimyasal reaksiyondan sonra elde edilebilir.

Bir biyokütle kaynağını asimile edebilme özelliğine sahip olan bir mikroorganizma ile birlikte bir asimile olabilen biyokütle kaynağının fermantasyonu yoluyla doğrudan 1,4-bütandiol elde etmek için bilinen yöntemlerin örnekleri, sırasıyla WO 2008/115840, WO 2010/030711 ve WO 2010/141920'da tarif edilen 1,4-bütandiol üretme yöntemlerini içerir.

10

Bir biyokütle kaynağının bir mikrobiyal fermentasyonundan kaynaklanan bir ara ürünü dönüştürme yönteminin örnekleri, bilinen bir mikroorganizmanın yetiştirilmesi yoluyla elde edilen bir ara ürünü bir veya daha fazla kimyasal reaksiyonla 1,4-bütandiole dönüştürme yöntemlerini içermekte olup burada ara ürün, örneğin süksinik asit, süksinik anhidrit, bir süksinik asit esteri, maleik asit, maleik anhidrit, bir maleik asit esteri, tetrahidrofüran, γ -bütirolakton veya benzeridir. Bu yöntemler arasında, süksinik asitin, 1,4-bütandiol elde edecek şekilde bir indirgeme katalizörü varlığında hidrojenleme yoluyla indirgendiği bir yöntem etkindir ve tercih edilir (ör. JP 4380654 B'de tarif edilen yöntem).

Fermantasyon maddesi içerisindeki karbon kaynağının örnekleri glukoz, fruktoz, sukroz, ksiloz, arabinoz, galaktoz, mannoz ve nişasta gibi sakkaritleri içerir. Bu sakkaritler piyasasada satılan sakkaritler olabilir ya da geri dönüşümlü malzemeler, ağaçlar ve bitkiler gibi bir biyokütlenin bozunma ürünleri olabilir ve bir selüloz, hemiselüloz ya da lignin ihtiva eden bir malzemenin kimyasal ya da biyolojik bir

25

işlemden geçirilmesi yoluyla elde edilen bozunma ürünleri kullanılabilir. Bu durumlarda, fermentatif üretimi inhibe eden safsızlıkların azaltılmış olması tercih edilir.

- 5 Fermantasyon maddesi içerisindeki azot kaynağının örnekleri amonyak gazı, sulu amonyak, amonyum tuzları, üre ve nitratlar gibi inorganik azot kaynaklarını; ve pamuk tohumu küspesi, soya fasulyesi hidrolizatı, kazein hidrolizatı, et ekstraktı, maya ekstraktı, pepton, aminoasitler ve vitaminler gibi organik azot kaynaklarını içerir.

10

Bir fermentasyon maddesi olarak kullanılan inorganik tuzların örnekleri fosforik asit tuzlarını, magnezyum tuzlarını, kalsiyum tuzlarını, mangan tuzlarını ve benzeriyi içerir ve bu inorganik tuzlar istendiğinde ilave edilebilir. Fermantasyonda kullanılan

15 mikroorganizma, büyümesi için spesifik bir besin maddesine (bir aminoasit gibi) ihtiyaç duyduğunda, besin maddesinin kendisi ya da besin maddesini ihtiva eden bir doğal madde ilave edilir. Ayrıca istendiğinde bir köpürme önleyici madde de ilave edilebilir.

- 20 1,4-bütandiol fermentasyon yoluyla doğrudan üretildiğinde söz konusu olan yetiştirme koşulları için, koşullar mikroorganizmaya yönelik olarak seçilebilir ve bu yetiştirme, örneğin WO 2010/141920 ve 10 Ağustos 2007 tarihinde tescil edilmiş US 2009-0047719 A'da tarif edilen yöntemle gerçekleştirilebilir. Fermantasyon, bir kesikli
- 25 proses, kesiksiz proses ya da AB yayınında tarif edilen şekilde bir yarı kesikli prosesle gerçekleştirilebilir.

İsteniyorsa, kültür vasatının pH'ını 7 civarındaki bir doğal pH gibi

istenen bir pH değerinde tutmak için sodyum hidroksit gibi bir baz ya da bir asit ilave edilebilir. Glukoz alım hızı, mikroorganizmanın büyüme hızını ölçecek şekilde bir spektrofotometre (600 nm) ile optik yoğunluğu ölçme yoluyla karbon kaynağının zamana bağlı tüketimi izlenerek ölçülebilir.

Kökeni bir fermentasyon besiyeri olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiye bir amonyak ya da bir amin dışındaki bir alkali madde ilave edilebilir ve oluşan karışım damıtılabilir. Bu prosesle, polyester üretimine uyumlu hale getirilmiş, yüksek saflık değerine sahip renksiz 1,4-bütandiol elde edilebilir.

Alkali madde olarak tercihen alkali metal hidroksitler, alkali metal tuzları, alkali toprak metal hidroksitler ve alkali toprak metal tuzları kullanılabilir. Bu alkali maddelerin spesifik örnekleri şunları içerir: sodyum hidroksit, potasyum hidroksit ve sezyum hidroksit gibi alkali metal hidroksitler; magnezyum hidroksit, kalsiyum hidroksit ve baryum hidroksit gibi alkali toprak metal hidroksitler; sodyum karbonat, sodyum hidrojen karbonat, potasyum karbonat, potasyum hidrojen karbonat ve sezyum karbonat gibi alkali metal karbonatlar ve alkali metal hidrojen karbonatlar; ve bazık magnezyum karbonat ve kalsiyum karbonat gibi alkali toprak metal karbonatlar; ve bunun yanı sıra sodyum asetat ve potasyum sitrat gibi alkali metal karboksilatlar. Bunlar arasında, alkali metallerin hidroksitleri, karbonatları ve hidrojen karbonatları ile alkali toprak metallerin karbonatları tercih edilir, ve düşük fiyat ve yüksek verim nedeniyle sodyum hidroksit, potasyum hidroksit, sodyum karbonat, potasyum karbonat, kalsiyum hidroksit ve kalsiyum karbonat tercih edilir. Alkali madde, ekleme

miktarı kolayca ayarlanabilecek şekilde katı formunda ya da sulu çözelti formunda ilave edilebilir. Alkali madde tek başına kullanılabilir ya da iki veya daha fazla alkali madde kombinasyon halinde kullanılabilir.

5

Her ne kadar alkali maddenin eklenme miktarı için bir kısıtlama olmasa da, eğer eklenen alkali madde miktarı çok fazla olursa distilasyon verimi düşebilir. Dolayısıyla, alkali maddenin eklenme miktarı, 1,4-bütandiol miktarına (mol sayısına) dayalı olarak tercihen
 10 %20 molden fazla değildir, daha tercihen %10 molden fazla değildir, daha da tercihen %5 molden fazla değildir. Alkali maddenin eklenme miktarı, 1,4-bütandiol konsantrasyonundan 1,4-bütandiol mollerinin sayısı hesaplanarak tayin edilebilir. İstenen etki elde edildiği müddetçe alkali maddenin eklenme miktarı için belirli bir alt sınır
 15 olmasa da, alkali madde tercihen, 1,4-bütandiol miktarına (mol sayısına) dayalı olarak %0,001 molden daha az olmayan, daha tercihen %0,01 molden daha az olmayan, daha da tercihen %0,1 molden daha az olmayan bir miktarda ilave edilir.

20 Kesiksiz distilasyonda, alkali madde, 1,4-bütandiolün akış hızından (mol/s) hesaplanan, ilave edilmiş alkali maddenin akış hızına (mol/s) dayalı olan bir miktarda ilave edilebilir. Her ne kadar alkali madde 1,4-bütandiol hattına ilave edilebilse de, alkali maddenin eklenmesi daha homojen olarak gerçekleşebileceğinden, alkali maddenin
 25 eklenmesi için bir ekleme/karıştırma kabının temin edilmesi tercih edilir. US 6.361.983 B ve WO 2004/099110'da 1,3-bütandiol çözeltisine, 1,3-bütandiol çözeltisinin pH'ı 7 veya daha fazla olacak şekilde bir alkali madde ilave ederek renklenmenin önlenmesi

açıklanmaktadır. Bunun aksine, proseslerimizde, pH'ın, polyester üretimi esnasında yan ürün olarak THF'nin oluşmasının ve polimerleşme süresinin uzamasının nedeni olmadığını teyit ettiğimizden ötürü, pH 7'den büyük olmasa da istenen etki elde edilebilir.

Alkali madde eklenirken, 1,4-bütandiol çözeltisinin iyice karıştırılması tercih edilir. Her ne kadar alkali maddenin etkisi açıklığa kavuşturulmuş olmasa da, 1,4-bütandiol çözeltisi yüksek bir viskoziteye sahip olduğundan, reaksiyon yeterli düzeyde devam edecek şekilde çözeltinin karıştırılması tercih edilir. Viskoziteyi azalttığından ve reaksiyonu hızlandırdığından ötürü her ne kadar çözelti ısıtılabilse de, yüksek bir sıcaklıkta safsızlıklar oluşabileceğinden, çözeltinin sıcaklığı tercihen 150°C'yi aşmaz.

Alkali maddenin ilave edildiği sulu 1,4-bütandiol çözeltisini distilasyon yöntemi için herhangi bir kısıtlama yoktur ve çoğunlukla kullanılan standart distilasyon, fraksiyonlama, distilasyon, normal basınç altında distilasyon ve düşük basınç altında distilasyon işlemlerinden herhangi biri kullanılabilir ve distilasyon düzeneği, ince filmlili distilasyon cihazları, plaka kolonlu distilasyon cihazları ve dolgulu kolonlu distilasyon cihazları ve benzeri arasından seçilebilir. Gerek kesikli distilasyon gerekse kesiksiz distilasyon uygulanabilir. Bunlar arasında düşük basınç altında distilasyon tercih edilir çünkü kaynama noktası azaltılabilir ve böylelikle safsızlıkların oluşması önlenir. Daha spesifik olarak, distilasyon işleminin, 60°C ila 150°C arasındaki bir sıcaklıkta gerçekleştirilmesi tercih edilir. Sıcaklığın 60°C'den düşük olduğu durumlarda, basıncın çok

azaltılması gerekli olduğundan, distilasyon düzeneğinin endüstriyel ölçekte sürdürülmesi zor olabilir. Öte yandan sıcaklık 150°C'den yüksek olduğunda, tercih edilmeyen bir durum olarak sulu 1,4-bütandiol çözeltisi içerisinde kalmış kökeni mikrobiyal fermantasyon olan safsızlıklar bozunur ve yan ürün olarak renklendirici maddeler oluşur. Dolayısıyla, 1,4-bütandiol, yukarıda belirtilen sıcaklık aralığı dahilinde damıtılacak şekilde basıncın ayarlanması tercih edilir.

Distilasyon ekipmanının yükünü azaltmak için, alkali madde eklenmeden önce bir saf distilasyon gerçekleştirilebilir. Saf distilasyon, ana distilasyon işleminden önce gerçekleştirilir. Her ne kadar distilasyon için bir kısıtlama olmasa da, düşük maliyetinden ötürü çoğunlukla standart distilasyon tercih edilir. Saf distilasyon, ana distilasyon ekipmanının yükünü azaltır ve 1,4-bütandiolün saflık değerinin daha yüksek olmasına katkı sağlar. Dolayısıyla, alkali maddenin eklenmesi ve ana distilasyon işlemi, saf distilasyon yapıldıktan sonra gerçekleştirilebilir.

Kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiye alkali madde eklenmeden ve oluşan karışım distile edilmeden önce, kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözelti bir nanofiltrasyon membranı ile işlemlere ve/veya ters ozmoz membranı ile konsantrasyona tabi tutularak saflık değeri daha yüksek olan 1,4-bütandiol düşük maliyetle elde edilebilir. Yani, 1,4-bütandiolden safsızlıkları ayırmak için, kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi bir nanofiltrasyon membranı ile işlemlere ve iyon değiştirme uygulamalarına tabi tutarak, distilasyon verimi artırılabilir şekilde

sonraki distilasyon adımıda distilasyon rezidüsünün oluşması önlenabilir ve bir ters ozmoz membranıyla konsantre etme işlemine tabi tutarak, kökeni bir fermantasyon besiyeri olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözelti az bir enerjiyle konsantre edilebilir.

5

JP 2010-150248 A'da sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözelti (fiili bir fermantasyon besiyeri olmayan) nanofiltrasyon membranından süzülmemekte ve 1,4-bütandiol süzüntü akışına ayrılmakta ve inorganik tuzlar, sakkaritler ve renklenmiş bileşenler az bir enerjiyle etkin
10 şekilde besleme akışına ayrılmaktadır. İleri düzeyde saf 1,4-bütandiol tercihen nanofiltrasyon işlemi ve bunun ardından eklenmiş alkali madde ile distilasyon yoluyla elde edilir.

Bilinen nanofiltrasyon membranlarını oluşturan malzemenin örnekleri
15 piperazin poliamid, poliamid, selüloz asetat, polivinil alkol, poliimid ve polyester gibi polimerik malzemeleri; ve seramikler gibi inorganik malzemeleri içerir. Genellikle kullanılan nanofiltrasyon membranları bir spiral sarımlı membran, düz membran veya oluklu elyaf membran formundadır ve nanofiltrasyon membranı tercihen bir spiral sarımlı
20 membran formundadır.

Nanofiltrasyon membranı elemanının spesifik örnekleri şunları içerir: GE OSMONICS firması tarafından piyasada satılan, selüloz asetata dayalı bir nanofiltrasyon membranı olan "GEsepa"; ALFA-LAVAL
25 firması tarafından piyasada satılan, bir fonksiyonel poliamid tabakasına sahip NF99 ve NF99HF; FILMTEC firması tarafından piyasada satılan, fonksiyonel bir çapraz bağlı piperazin poliamid tabakasına sahip NF-45, NF-90, NF-200 ve NF-400; ve TORAY

INDUSTRIES, INC. firması tarafından piyasada satılan, fonksiyonel bir çapraz bağlı piperazin poliamid tabakasına sahip SU-210, SU-220, SU-600 ve SU-610 nanofiltrasyon membran elemanları. Bunlar arasında, ALFA-LAVAL firması tarafından piyasada satılan, bir fonksiyonel poliamid tabakasına sahip NF99 ve NF99HF; FILMTEC firması tarafından piyasada satılan, fonksiyonel bir çapraz bağlı piperazin poliamid tabakasına sahip NF-45, NF-90, NF-200 ve NF-400; ve TORAY INDUSTRIES, INC. firması tarafından piyasada satılan, fonksiyonel bir çapraz bağlı piperazin poliamid tabakasına sahip bir UTC60 nanofiltrasyon membranı ihtiva eden SU-210, SU-220, SU-600 ve SU-610 nanofiltrasyon membran elemanları tercih edilir. Bunlar arasında, TORAY INDUSTRIES, INC. firması tarafından piyasada satılan, fonksiyonel bir çapraz bağlı piperazin poliamid tabakasına sahip bir UTC60 nanofiltrasyon membranı ihtiva eden SU-210, SU-220, SU-600 ve SU-610 nanofiltrasyon membran elemanları tercih edilir.

Nanofiltrasyon membranından filtrasyon işlemi basınçlı olarak gerçekleştirilebilir. Filtrasyon basıncı tercihen 0,1 MPa ila 8 MPa arasındadır. 0,1 MPa'da daha düşük olan bir filtrasyon basıncında membran geçirim akısı azalabilir ve 8 MPa'dan daha yüksek bir filtrasyon basıncında membran zarar görebilir. 0,5 MPa ila 7 MPa arasında bir filtrasyon basıncı daha tercih edilir çünkü sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözelti, yüksek geçirim akısı sayesinde daha etkin şekilde filtrelenebilir ve membranın hasar görme ihtimali düşük olur. Özellikle 1 MPa ila 6 MPa arasında bir filtrasyon basıncı tercih edilir.

Her ne kadar nanofiltrasyon membranından filtrelenecek olan sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin konsantrasyonu için belirli bir kısıtlama olmasa da yüksek bir konsantrasyon tercih edilir çünkü 1,4-bütandiolün süzüntü akışı içerisindeki konsantrasyonu da yüksektir, böylece 1,4-bütandiolü konsantre etmek için gerekli enerji ve buna bağlı olarak maliyet düşürülebilir. Besleme akışı içerisindeki 1,4-bütandiol konsantrasyonu çoğunlukla, örneğin ağırlıkça %0,5 ila ağırlıkça %30, tercihen ağırlıkça %2 ila ağırlıkça %20 arasında olabilir.

10

İyon değiştirme uygulaması, bir veya daha fazla iyon değiştirici kullanılarak sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözelti içerisindeki iyonik bileşenleri uzaklaştırır. İyon değiştiricinin örnekleri iyon değiştirme reçinelerini, iyon değişim membranlarını, iyon değişim elyaflarını, iyon değişim kağıtlarını, jel iyon değiştiricileri, sıvı iyon değiştiricileri, karbonlu iyon değiştiricileri ve montmoriloniti içerir. Tercihen, bir veya daha fazla iyon değiştirme reçinesi kullanarak yapılan işlemler uygulanır.

İyon değiştirme reçineleri, üzerilerindeki fonksiyonel gruplara bağlı olarak güçlü anyon değiştirme reçinelerini, zayıf anyon değiştirme reçinelerini, güçlü katyon değiştirme reçinelerini, zayıf katyon değiştirme reçinelerini ve şelat değişim reçinelerini içerir. Güçlü anyon değiştirme reçinesinin örnekleri, ORGANO firması tarafından piyasada satılan "Amberlite" IRA410J, IRA411 ve IRA910CT'yi, ve MITSUBISHI CHEMICALS firması tarafından piyasada satılan "Diaion" SA10A, SA12A, SA11A, NSA100, SA20A, SA21A, UBK510L, UBK530, UBK550, UBK535 ve UBK555'i içerir. Zayıf

25

anyon değiştirme reçinesinin rnekleri, ORGANO firması tarafından piyasada satılan "Amberlite" SA10A, SA12A IRA478RF, IRA67 ve XE583', ve MITSUBISHI CHEMICALS firması tarafından piyasada satılan "Diaion" WA10, WA20, WA21J ve WA30'u içerir. Ote yandan, güçlü katyon değiştirme reçinesinin rnekleri, ORGANO firması tarafından piyasada satılan "Amberlite" IR120B, IR124, 200CT ve 252'yi, ve MITSUBISHI CHEMICALS firması tarafından piyasada satılan "Diaion" SK104, SK1B, SK110, SK112, PK208, PK212, PK216, PK218, PK220 ve PK228'i içerir. Zayıf katyon değiştirme reçinesinin rnekleri, ORGANO firması tarafından piyasada satılan "Amberlite" FPC3500 ve IRC76'yı, ve "Diaion" WK10, WK11, WK100 ve WK40L'yi içerir.

Hem bir veya daha fazla anyon değiştirme reçinesi hem de bir veya daha fazla katyon değiştirme reçinesi kullanılarak çözeltinin tuzunun giderilmesi tercih edilir. Çeşitli iyonların uzaklaştırılabileceği hem bir veya daha fazla güçlü anyon değiştirme reçinesinin hem de bir veya daha fazla güçlü katyon değiştirme reçinesinin kullanılması özellikle tercih edilir. Anyon değiştirme reçineleri tercihen, sulu sodyum hidroksit çözeltisi gibi bir seyreltik sulu alkali çözelti ile rejenere edildikten sonra "OH tipli" olarak kullanılır. Katyon değiştirme reçineleri tercihen, hidroklorik asit gibi bir seyreltik sulu asit çözeltisi ile rejenere edildikten sonra "H tipli" olarak kullanılır. Tuz giderme işlemi verimli olarak sağlanabildiği müddetçe bir veya daha fazla değiştirme reçinesi kullanılarak herhangi bir tuz giderme yöntemi uygulanabilir ve gerek kesikli bir proses gerekse bir kolon prosesi uygulanabilir. Prosesin kolay bir şekilde tekrar edilebilmesi nedeniyle tercihen bir kolon prosesi uygulanır. İyon değiştirme reçinesi

içerisinden akış hızı çoğunlukla SV (alan hızı) ile kontrol edilir ve daha yüksek saflaştırma derecesinin elde edilebildiği 2 ila 50 arası, özellikle 2 ila 10 arası bir SV değeri tercih edilir. Piyasada jel formunda satılan iyon değiştirme reçineleri gözenekli tip, çok
 5 gözenekli tip ve MR tip reçineleri içerir. Herhangi bir şekle sahip bu iyon değiştirme reçinelerinin herhangi biri kullanılabilir. Tercih edilen bir şekil, çözeltinin kalitesine bağlı olarak seçilebilir.

Her ne kadar nanofiltrasyon membranlı uygulama ve iyon değiştirme
 10 uygulamasının sırası ile ilgili bir kısıtlama olmasa da, ilk olarak nanofiltrasyon membranlı uygulamanın yapılması ve içerisinde inorganik tuzların azaltılmış olduğu nanofiltrasyon membranın süzüntü akışından kazanılmış 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin iyon değiştirme uygulamasına verilmesi tercih edilir. Bu yönüme göre,
 15 iyon değiştirme uygulaması aracılığıyla nanofiltrasyon membranından geçmiş olan inorganik tuzları ve organik asitleri uzaklaştırarak, inorganik tuzlar gibi iyonik safsızlıkları uzaklaştırma hızı artırılabilir.

Alkali madde eklendiğinde ve distilasyon gerçekleştirildiğinde,
 20 distilasyonun etkisini arttırmak için sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin önceden konsantre edilmesi tercih edilir. Her ne kadar konsantrasyon işlemi sonrası 1,4-bütandiol konsantrasyonu için bir sınırlama olmasa da, distilasyon yükünün azaltılması için ağırlıkça %50'den daha az olmayan bir konsantrasyon tercih edilir. Öte yandan,
 25 alkali maddenin çözünürlüğünü arttırmak için çözelti tercihen su ihtiva ettiğinden, 1,4-bütandiol konsantrasyonu tercihen ağırlıkça %99'dan azdır.

Sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltiyi konsantre etme yöntemi olarak, bir ters ozmoz membranının kullanıldığı yöntemler, bir evaporatör yoluyla ısı altında konsantre etme ve buharlaştırma yöntemleri dahil olmak üzere bilinen yöntemler uygulanabilir.

- 5 Tercihen, bir ters ozmoz membranının kullanıldığı bir yöntem uygulanır.

Bir ters ozmoz membranının kullanıldığı yöntem, sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin, ters ozmoz membranı içerisinden filtrelenerek
10 besleme akışında suyun membrandan geçirildiği ve 1,4-bütandiolün tutulduğu bir yöntemdir. Ters ozmoz membranının tercih edilen örnekleri bir selüloz asetata dayalı polimerden imal edilmiş bir fonksiyonel tabakaya sahip kompozit membranları (belgenin devamında "selüloz asetata dayalı ters ozmoz membranı" olarak da
15 ifade edilmektedir) ve bir poliamidden imal edilmiş bir fonksiyonel tabakaya sahip kompozit membranları (belgenin devamında "poliamide dayalı ters ozmoz membranı" olarak da ifade edilmektedir) içerir. Selüloz asetat polimerin örnekleri, selüloz asetat, selüloz diasetat, selüloz triasetat, selüloz propiyonat ve selüloz bütirat gibi
20 selülozun organik asit esterleriyle hazırlanmış, tek başına, karışım halinde ya da bir karıştırılmış ester olarak kullanılabilen polimerleri içerir. Poliamidin örnekleri lineer polimerleri ve alifatik ve/veya aromatik diamin monomerleri tarafından oluşturulan çapraz bağlı polimerleri içerir. Uygun olacak şekilde kullanılabilen membranın
25 örnek formu düz membranı, spiral sarımlı membranı ve oluklu elyaf membranı içerir.

Ters ozmoz membranının spesifik örnekleri şunları içerir: ters ozmoz

membranı olarak UTC70 ihtiva eden, düşük basınçlı tip modüller SU-710, SU-720, SU-720F, SU-710L, SU-720L, SU-720LF, SU-720R, SU-710P ve SU-720P, ve bunun yanı sıra yüksek basınçlı tip modüller SU-810, SU-820, SU-820L ve SU-820FA gibi, TORAY INDUSTRIES, INC. firması tarafından piyasada satılan poliamid ters ozmoz membranı modülleri; aynı üretici tarafından piyasada satılan selüloz asetat ters ozmoz membranları SC-L100R, SC-L200R, SC-1100, SC-1200, SC-2100, SC-2200, SC-3100, SC-3200, SC-8100 ve SC-8200; Nitto Denko Corporation firması tarafından piyasada satılan NTR-759HR, NTR-729HF, NTR-70SWC, ES10-D, ES20-D, ES20-U, ES15-D, ES15-U ve LF10-D; ALFA-LAVAL firması tarafından piyasada satılan RO98pHt, RO99, HR98PP ve CE4040C-30D; GE firması tarafından piyasada satılan GE Sepa; ve FILMTEC CORPORATION firması tarafından piyasada satılan BW30-4040, TW30-4040, XLE-4040, LP-4040, LE-4040, SW30-4040 ve SW30HRLE-4040.

Ters ozmoz membranıyla konsantre etme işlemi basınç altında gerçekleştirilir ve filtrasyon basıncı tercihen 1 MPa ile 8 MPa arasındadır çünkü 1 MPa'da daha düşük olan bir filtrasyon basıncında membran geçirim akısı azalabilir ve 8 MPa'dan daha yüksek bir filtrasyon basıncında membran zarar görebilir. Bunun yanı sıra, 1 MPa ile 7 mPa aralığındaki bir filtrasyon basıncında membran geçirim akısı yüksek olduğundan, sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözelti etkin şekilde konsantre edilebilir. Filtrasyon basıncı en tercihen 2 MPa ile 6 MPa arasındadır çünkü bu aralıkta membranın zarar görme ihtimali düşüktür. Sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözelti düşük bir

konsantrasyona sahip olduğunda, düşük maliyetten ötürü ters ozmoz membranının kullanıldığı yöntem tercih edilir.

1,4-bütandiol ile birlikte bir polyester üretme malzemesi olarak
5 kullanılan dikarboksilik asit, bir petrol kimyasal yöntemiyle (organik sentez yöntemi) sentezlenmiş olandan, bir fermantasyon yöntemiyle bir mikroorganizma tarafından üretilmiş olandan ve petrol kimyasal yöntemi ile fermantasyon yönteminin kombinasyonu ile üretilmiş olandan herhangi biri olabilir.

10

Dikarboksilik asitin örnekleri aromatik dikarboksilik asitleri, alifatik dikarboksilik asitleri ve alisiklik dikarboksilik asitleri içerir. Aromatik dikarboksilik asitin spesifik örnekleri tereftalik asiti, izofitalik asiti, naftalen dikarboksilik asiti, fitalik asiti, difenildikarboksilik asiti,
15 difenileterdikarboksilik asiti, difenoksietan dikarboksilik asiti, 5-sodyum sülfizofitalik asiti içerir. Alifatik dikarboksilik asitin spesifik örnekleri okzalik asiti, süksinik asiti, adipik asiti, sebasik asiti, dimer asiti ve maleik asiti içerir. Alisiklik dikarboksilik asitin spesifik örnekleri 1,4-sikloheksandikarboksilik asiti ve dekalin dikarboksilik
20 asiti içerir. Yukarıda tarif edilen dikarboksilik asit, bir biyokütlenin fermantasyonu yoluyla elde edilen bir dikarboksilik asit olabilir. Örneğin, dikarboksilik asit, bir aerobik corynebacterium türü bakteri olan rekombinant Brebacterium fulavum'un yetiştirilmesi ve Brebacterium fulavum'un bir karbon dioksit ihtiva eden çözelti
25 içerisinde bir organik madde ile anaerobik olarak temas ettirilmesi yoluyla elde edilen süksinik asit olabilir (JP 11-196888 A). Dikarboksilik asit aynı zamanda, bir prekürsör olarak bir biyokütle ya da bir mikrobiyal fermantasyon ürünü kullanılarak bir kimyasal

reaksiyonun ve bir enzim reaksiyonunun kombinasyonu yoluyla elde edilen biri de olabilir. Örneğin, dikarboksilik asit, bir oksamidin bir enzim reaksiyonu yoluyla elde edilmiş okzalik asit (JP 5-38291 A), ya da bir rekombinant *Escherichia coli* tarafından mukonik asitin
 5 hidrojenleme reaksiyonu yoluyla elde edilmiş adipik asit (Journal of American Chemical Society sayı 116 (1994) 399-400) ya da hint yağından elde edilmiş sebasik asit olabilir. Her ne kadar bu dikarboksilik asitlerin herhangi biri tercihen kullanılabilse de, dikarboksilik asit tercihen bir aromatik dikarboksilik asit, en tercihen
 10 tereftalik asittir.

Elde edilen 1,4-bütandiol ve dikarboksilik asit kullanarak bir polyester üretme yöntemi olarak, bilinen yöntemler mevcut şekilleriyle kullanılabilir. Örneğin, bir polyester, bir esterleştirme reaksiyonu ya
 15 da 1,4-bütandiol ile dikarboksilik asit ya da dikarboksilik asitin bir ester oluşturan türevi olan bir dikarboksilik asit bileşeni arasında bir ester değişim reaksiyonu, ve sonradan polikondenzasyon reaksiyonu yoluyla elde edilebilir. Her ne kadar reaksiyon gerek bir solventin kullanıldığı bir çözelti reaksiyonu gerekse bir eriyik reaksiyonu
 20 olabilse de, kalitesi yüksek bir polyester elde edilebildiğinden eriyik reaksiyonu tercih edilir. Reaksiyonda kullanılan katalizör ve solvent; 1,4-bütandiol için ve dikarboksilik asit bileşeni için kontrol edilebilir. Daha spesifik olarak, bilinen polyester üretme prosesleri ester değişim reaksiyonu prosesini ve doğrudan polimerleştirme prosesini içerir. Bir
 25 polyester üretme prosesi; bir aromatik dikarboksilik asitin bir dialkil esterinin ve proseslerimiz tarafından üretilen 1,4-bütandiolün kullanıldığı bir ester değişim yönteminin; bir aromatik dikarboksilik asit ile 1,4-bütandiol arasındaki bir ester sentezlendiği ve daha sonra

bir polikondenzasyon reaksiyonunun gerçekleştirildiği bir yöntemin; ve bir alifatik dikarboksilik asit ile proseslerimiz tarafından üretilen 1,4-bütandiol arasında bir doğrudan polimerleştirme yönteminin herhangi biri olabilir. Esterleştirme reaksiyonu ya da ester değişim reaksiyonu, ve sonraki polikondenzasyon reaksiyonu kesikli bir proses ya da kesiksiz bir proses olarak gerçekleştirilebilir. Bu reaksiyonların herbirinde, reaktör için belirli bir kısıtlama yoktur ve bir karıştırıcı tipi reaktör, mikser tipi reaktör, kule tipi reaktör, ekstrüder tipi reaktör ve benzeri kullanılabilir. Reaktör tek başına kullanılabilir ya da iki veya daha fazla reaktör kombinasyon halinde kullanılabilir.

Yan ürün olarak oluşan tetrahidrofüran (THF) miktarının, 1,4-bütandiol içerisinde safsızlıkların yeterince uzaklaştırılmamış olduğu bir fermantasyon besiyerinden kaynaklandığında ve bir dikarboksilik asit bir esterleştirme reaksiyonuna tabi tutulduğunda yüksek olduğu anlaşılmıştır. THF, 1,4-bütandiolün intramoleküler dehidrasyon reaksiyonu yoluyla üretilir ve ihtimal dahilinde mikrobiyal fermantasyondan kaynaklanan bir safsızlık bu reaksiyonu hızlandırmıştır. Yan ürün olarak oluşan THF miktarının artması, materyaller olan 1,4-bütandiol ile dikarboksilik asit arasındaki mol dengesinin kopması anlamına gelir, beslenen 1,4-bütandiol miktarında artış olması ve reaksiyon süresinin uzun olması gerekir, böylelikle maliyetler artar. Elde edilen 1,4-bütandiol kullanılarak, esterleştirme reaksiyonu esnasında yan ürün olarak THF'nin oluşması belirgin şekilde önlenemez. Ayrıca, esterleştirme reaksiyonundan sonra kökeni bir fermantasyon besiyeri olan 1,4-bütandiol kullanılarak bir polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildiğinde, polimerleşme süresinin uzun olduğu da anlaşılmıştır. Polimerleşme süresinin uzun

olması ısıtma sıcaklığı ve ısıtma süresi gibi reaksiyon koşullarının değiştirilmesini ve ilave edilen katalizörün arttırılmasını gerektirebilir, böylelikle prosesin verimliliği ve ekonomikliğı üzerinde etki yaratabilir. Polimerleşme süresinin uzaması elde edilen 1,4-bütandiol kullanılarak önlenebildiğinden, elde edilen 1,4-bütandiol bir polyester malzemesi olarak uygun şekilde kullanılabilir.

Esterleştirme reaksiyonu ya da ester değişim reaksiyonu, ve sonraki polikondenzasyon reaksiyonu bir katalizör kullanılarak hızlandırılabilir. Katalizör olarak kullanılan bileşiğın tercih edilen örnekleri titanyum bileşiklerini, kalay bileşiklerini, alüminyum bileşiklerini, kalsiyum bileşiklerini, lityum bileşiklerini, magnezyum bileşiklerini, kobalt bileşiklerini, mangan bileşiklerini, antimon bileşiklerini, germanyum bileşiklerini ve çinko bileşiklerini içerir. Bu bileşikler tercih edilir çünkü reaktiviteleri yüksektir, böylelikle reaksiyon hızı ve polyester verimi yükselebilir. Ester değişim reaksiyonu katalizörünün örneğı alkali metal asetatları içerir ve polimerleştirme katalizörünün örnekleri, bizmut kirlenmesinin küçük olduğı germanyum oksiti ve antimon oksiti ve bunun yanı sıra kobalt ve alkoksi titanatlar gibi geçiş metalleri bileşiklerini içerir. Reaksiyon süresinin azaltılabilmesi ve polyesterin etkin olarak üretilebilmesi açısından, titan bileşikleri, kalay bileşikleri, alüminyum bileşikleri, antimon bileşikleri ve germanyum bileşikleri tercih edilir. Bunlar arasında, kristalleşme özelliklerinin kolaylıkla kontrol edilebilmesi ve mükemmel bir ısı stabilitesine, hidroliz direncine ve ısı iletkenliğine sahip olan bir polyesterin elde edilebilmesi açısından, titanyum bileşikleri ve/veya kalay bileşikleri tercih edilir ve çevresel yükün küçük olması nedeniyle titanyum bileşikleri daha fazla tercih edilir.

Titanyum bileşiklerinin örnekleri tetra-n-propil ester, tetra-n-bütil ester, tetraizopropil ester, tetraizobütil ester, tetra-tert-bütil ester, sikloheksil ester, fenil ester, benzil ester ve tolil ester gibi titanik asit esterlerini ve bunun yanı sıra bu esterlerin karıştırılmış esterlerini

5 içerir. Bunlar arasında, bir polyester reçinenin etkin şekilde üretilebilmesi açısından tetrapropil titanat, tetrabütil titanat ve tetraizopropil titanat tercih edilir ve tetra-n-bütil titanat özellikle tercih edilir. Kalay bileşiklerinin örnekleri monobütil kalay oksiti, dibütil kalay oksiti, metilfenil kalay oksiti, tetraetil kalay oksiti, hekzaetil-di-

10 kalay oksiti, sikloheksaheksil di-kalay oksiti, didodesil kalay oksiti, trietil kalay hidroksiti, trifenil kalay hidroksiti, triizobütil kalay asetatı, dibütil kalay diasetatı, difenil kalay dilauratı, monobütil kalay triklorürü, dibütil kalay diklorürü, tribütil kalay klorürü, dibütil kalay sülfürü ve bütilhidroksi kalay oksiti, metil stannonik asiti, etil

15 stannonik asiti ve bütil stannonik asiti içerir. Bunlar arasında, polyesterin etkin olarak üretilebilmesi açısından, tercihen monoalkil kalay bileşikleri kullanılır. Katalizör işlevi gören bu bileşikler esterleştirme reaksiyonunda ya da ester değişim reaksiyonunda ve sonraki polikondenzasyon reaksiyonunda ayrı ayrı kullanılabilir ya da

20 iki veya daha fazla bileşik kombinasyon halinde kullanılabilir. Katalizör, malzemeler ilave edildikten hemen sonra eklenebilir, ya da malzemelerle birlikte eklenebilir ya da reaksiyon esnasında eklenebilir. Eklenen katalizör miktarıyla ilgili olarak, katalizörün bir titanyum bileşiği olduğu durumlarda, eklenen katalizörün miktarı

25 tercihen, üretilecek polyesterin ağırlıkça 100 parçası bazında ağırlıkça 0,01 ila 0,3 parçadır, ve ısı stabilitesi, renk ve reaktivite açısından ağırlıkça 0,02 ila 0,2 parça arasında bir miktar daha tercih edilir ve ağırlıkça 0,03 ila 0,15 parça arasında bir miktar daha da tercih edilir.

Bir polyesterin üretilmesinde, ısı direncini, renk tonunu, ortam şartlarına dayanıklılığı ve dayanımı arttırmak için ultraviyole abzorbanları, ısı stabilizatörleri, kaydırıcılar, ayırıcılar, bir boya veya bir pigment ihtiva eden renklendiriciler gibi bir veya daha fazla yaygın katkı maddesi, istenen etkiyi olumsuz etkilemeyen bir miktarda ilave edilebilir.

Elde edilen polyesterler, malzemeler olarak 1,4-bütandiol ve dikarboksilik asit kullanılarak elde edilir. Polyesterin spesifik örnekleri, 1,4-bütandiolün süksinik asitle, adipik asitle, süksinik asit ve adipik asitle (polibütillen süksinat adipat), okzalik asitle, sebasik asitle, tereftalik asitle (polibütillen tereftalat) süksinik asit ve tereftalik asitle (polibütillen süksinat tereftalat) ve naftalen dikarboksilik asitle (polibütillen naftalat) reaksiyonu yoluyla elde edilmiş polyesterler içerir.

Bir polyester üretme prosesinin kapsamına, bir malzeme olarak üçüncü bir veya daha fazla kopolimerleştirme bileşeni kullanarak bir polyester kopolimeri üretme prosesi dahil edilir. Kopolimerleştirme bileşeninin örnekleri çift fonksiyonlu oksikarboksilik asitleri, ve bir çapraz bağlayıcı yapı oluşturmak için üç veya daha fazla fonksiyonlu alkolden, üç veya daha fazla fonksiyonlu karboksilik asitten ve bunların anhidritlerinden ve üç veya daha fazla fonksiyonlu oksikarboksilik asitten meydana gelen gruptan seçilen birini içerir. Bunlar arasında üç veya daha fazla fonksiyonlu bir oksikarboksilik asitin kullanılması en çok tercih edilir çünkü bir zincir uzatıcı kullanmadan çok küçük bir miktarla yüksek bir polimerleşme derecesine sahip bir polyester elde edilebilir. Polyester kopolimerinin

örnekleri, üçüncü bir bileşen olarak laktik asit ihtiva eden polyesterleri (ör. polibütillen süksinat laktat) ve üçüncü bir bileşen olarak bisfermol A ihtiva eden polyesterleri (ör. polibütillen süksinat karbonat) içerir.

- 5 Bir veya daha yaygın olarak kullanılan termoplastik reçineleri elde edilen polyesterle harmanlayarak, ortaya çıkan reçine bileşimleri çeşitli alanlarda kullanılabilir. Yaygın olarak kullanılan termoplastik reçinelerin örnekleri şunları içerir: polietilen, polipropilen, etilen-vinil asetat kopolimeri ve etilen- α -olefin kopolimerleri gibi polyolefin
- 10 reçineler; polivinil klorür, poliviniliden klorür, klorlu polyolefinler ve poliviniliden florür gibi halojen ihtiva eden reçineler; polistiren ve akrilonitril-bütadien-stiren kopolimeri gibi polistiren reçineler; polietilen tereftalat ve polibütillen tereftalat gibi polyester reçineler; poliizopren, polibütadien, akrilonitril-bütadien kopolimerleri ve stiren-
- 15 izopren kopolimerleri gibi elastomerler; ve naylon 6,6 ve naylon 6 gibi poliamid reçineler; ve bunun yanı sıra polivinil klorür, metakrilat reçineler, polikarbonat reçineler, poliasetal, polifenilen oksit ve poliüretan. Reçine bileşiminin çeşitli özellikleri, bir veya daha fazla çeşitli uyumlaştırıcı ajanlar kullanılarak ayarlanabilir.

20

- Bundan başka, bir veya daha fazla bilinen katkı maddesini elde edilen polyesterle harmanlayarak, bileşim çeşitli alanlarda kullanılabilir. Reçineler için katkı maddelerinin örnekleri kristal çekirdekleticileri, antioksidanları, bloklaşma önleyicileri, UV abzorbanlarını, ışık
- 25 stabilizatörlerini, plastikleştiricileri, ısı stabilizatörlerini, renklendiricileri, alev geciktiricileri, ayırıcı maddeleri, antistatik maddeleri, buğulanma önleyici maddeleri, yüzey ıslaklık arttırıcılarını,

yanma katkılarını, pigmentleri, kaydırıcıları, dispersiyon katkılarını ve çeşitli sürfaktanları içerir.

Bundan başka, bir veya daha fazla bilinen dolgu maddesini elde edilen
5 polyesterle harmanlayarak, bileşim çeşitli uygulamalarda kullanılabilir.

İnorganik dolgu maddesinin örnekleri şunları içerir: susuz silika, mika, talk, titanyum oksit, kalsiyum karbonat, diatomlu toprak,
10 allofan, bentonit, potasyum titanat, zeolit, sepiolit, smektit, kaolin, kaolinit, cam elyaflar, kireç taşı, karbon, volastonit, sinterlenmiş perlit, kalsiyum silikat ve sodyum silikat gibi silikatlar, alüminyum oksit, magnezyum karbonat, kalsiyum hidroksit gibi hidroksitler, ferrik karbonat, çinko oksit, ve alüminyum fosfat ve baryum sülfat
15 gibi tuzlar.

Organik dolgu maddelerinin örnekleri ham nişastayı, işlenmiş nişastayı, kağıt hamurunu, kitin ve kitozan materyallerini, hindistancevizi kabuğu tozunu, tahta tozunu, bambu tozunu, ağaç
20 kabuğu tozunu ve kenaf ve saman tozlarını içerir.

Yukarıda tarif edilen bileşimin hazırlanması, bilinen karıştırma/yoğurma tekniklerinin herhangi biriyle gerçekleştirilebilir. Mikser olarak yatay silindir mikserler, V şekilli mikserler, çiftli konik
25 mikserler, şerit karıştırıcılar ve süper mikserler gibi karıştırıcılar, ve çeşitli kontinü mikserler kullanılabilir. Yoğurucu olarak rulo ve dahili mikserler gibi kesikli yoğurucular, tek kademeli tip ve iki kademeli tip kontinü yoğurucular, çift burgulu ekstrüderler, tek burgulu

ekstrüderler ve benzeri kullanılabilir. Yoğurma işlemi, örneğin, bileşimi erime seviyesine kadar ısıtma, buna çeşitli katkı maddeleri, dolgu maddeleri ve termoplastik reçineler ilave etme, ve oluşan karışımı yoğurma yoluyla gerçekleştirilebilir. Çeşitli katkı maddelerini
 5 homojen şekilde disperse etmek için bir harmanlama yağı da kullanılabilir.

Elde edilen polyesteri bilinen bir kalıptan geçirme yöntemine tabi tutarak bir kalıptan geçirilmiş ürün elde edilebilir. Bilinen kalıptan
 10 geçirme yönteminin örnekleri şunları içerir: basınçlı kalıp (basınçlı kalıp, tabakalı kalıp, pres kalıp), enjeksiyon kalıp, ekstrüzyon kalıp ve ko-ekstrüzyon kalıp (filmlerin şişirme yöntemiyle ve T-kalıp yöntemiyle kalıplanması), laminat filmlerin kalıplanması, levhaların kalıplanması, boruların kalıplanması, tellerin/kabloların kalıplanması
 15 ve profillerin kalıplanması), çeşitli üflelemeli kalıplama teknikleri, silindir kalıp, köpük kalıp (eriyik köpük kalıp, katı faz köpük kalıp), katı kalıp (tek eksenli gerdirmeli kalıp, çift eksenli gerdirmeli kalıp, rulo kalıp, gerili ve doğrultulu dokuma olmayan kumaşların kalıplanması, ısıtma biçimleme (vakumlu biçimleme, basınçlı
 20 biçimleme), plastik işleme), toz kalıp (rotatif kalıp), dokuma olmayan çeşitli kumaşların biçimlendirilmesi (kuru yöntem, adezyon yöntemi, kayma yöntemi, tela yöntemi) ve benzeri.

Bu kalıptan geçirme yöntemleriyle, tek katmanlı filmler, çok katmanlı
 25 filmler, doğrultulu filmler, şrink filmler, lamine filmler, tek katmanlı levhalar, çok katmanlı levhalar, gerili levhalar, borular, teller/kablolar, tekli filamanlar, çoklu filamanlar, çeşitli dokuma olmayan kumaşlar, düz iplik, kesif elyaf, tekstüre elyaflar, gerili şerit ve bantlar, çizgili

şeritler, kesik iplikler, kompozitit elyaflar, üfleme cam ve köpük ürünleri elde edilir. Elde edilen kalıptan geçirilmiş veya biçimlendirilmiş materyallerin alışveriş poşetleri, çöp torbaları gibi çeşitli filmler ve tarımsal amaçlı filmler gibi çeşitli filmler; kozmetik, deterjan, gıda ve çamaşır suyu kapları gibi çeşitli kaplar; kumaşlar, olta ipleri, balık ağları, halatlar, bağlama malzemeleri ve bağlama ipleri, tıbbi malzemeler, elektrikli ekipman malzemeleri, tüketici elektroniği kasaları, otomotiv malzemeleri, inşaat mühendisliği ve yapı malzemeleri ve kırtasiyelik eşya gibi çeşitli alanlara uygulanması beklenmektedir.

ORNEKLER

Proseslerimiz şimdi buradaki Örnekler aracılığıyla tarif edilecektir. Örneklerin sadece açıklama amacıyla sunulduğu dikkate alınmalı ve Örneklerin hiçbir şekilde kısıtlayıcı olduğu yorumlanmamalıdır.

Bu Örneklerde 1,4-bütandiolün (belgenin devamında "1,4-BDO" olarak da ifade edilmektedir) karakteristik değerleri ve yan ürün olarak oluşan THF miktarları aşağıdaki ölçme yöntemleriyle elde edilmiştir:

A. 1,4-bütandiolün saflığı

1,4-bütandiol, distilasyondan sonra, SHIMADZU CORPORATOIN firması tarafından piyasada satılan bir gaz kromatografisi (GC) sistemi kullanılarak GC yoluyla analiz edildikten sonra 1,4-bütandiolün saflığı

(GC saflığı), 1,4-bütandiolün pik alanının saptanan piklerin toplam alanına oranından, alttaki Denklem 1 ile hesaplandı:

GC Saflığı (%) = $100 \times (1,4 \text{ BDO piki alanı}) / (\text{saptanan piklerin toplam alanı})$

5

Gaz kromatografisi analiz koşulları şu şekildedir:

Kolon: RT-BDEXM (0,25 mm x 30 m, RESTEK firması tarafından piyasada satılmaktadır)

Kolon sıcaklığı: 75°C

10 Buharlaştırma haznesi ve detektör sıcaklığı: 230°C

Taşıyıcı gaz: He

Lineer hız: 35 cm/sn

Saptama: hidrojen alev iyonizasyon detektörü (FID)

15 **B. Pigmentasyon derecesi (APHA)**

Distilasyon işleminden sonra 1,4-bütandiol, bir kolorimetreye (NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES firması tarafından piyasada satılmaktadır) analiz edilerek APHA birim renk numarası tayin edildi.

20

C. Toplam iyon konsantrasyonu

İyon konsantrasyonları bir iyon kromatografisi (DIONEX firması tarafından piyasada satılmaktadır) ile ölçüldü ve Na, NH₄, K, Cl, PO₄ ve SO₄ iyonlarının konsantrasyonlarının toplamı toplam iyon konsantrasyonu olarak tanımlandı.

25

Anyon konsantrasyonunun ölçülmesi

Kolon: AS4A-SC (DIONEX firması tarafından piyasada satılmaktadır)

5 Kolon Sıcaklığı: 35°C

Elüent: 1,8 mM sodyum karbonat/1,7 mM sodyum hidrojen karbonat

Saptama: elektrik iletkenliği

Kasyon konsantrasyonunun ölçülmesi

10

Kolon: CS12A (DIONEX firması tarafından piyasada satılmaktadır)

Kolon Sıcaklığı: 35°C

Elüent: 20 mM metansülfonik asit

Saptama: elektrik iletkenliği

15

D. Esterleştirme reaksiyonu esnasında yan ürün oluşan THF miktarı

20 Yan ürün olarak üretilen THF'nin miktarı (g/kg PBT), esterleştirme reaksiyonu esnasında distilat miktarına ve distilat yoğunluğuna ilişkin ölçüm sonuçlarına dayalı olarak aşağıdaki Denklemler 2 ile 4 ile hesaplandı:

25 Yan ürün olarak üretilen THF'nin miktarı (g/kg PBT) = 1000 x (esterleşme reaksiyonu esnasında üretilen THF'nin miktarı) / (polimer miktarı (g)) (2)

esterleşme reaksiyonu esnasında üretilen THF'nin miktarı = (distilat miktarı(g) / distilat yoğunluğu(g/ml)) x 0.889 x (1- distilat yoğunluğu (g/ml)) / (1-0.889) (3)

5

Polimer miktarı (g) = (Beslenen dikarboksilik asit mol sayısı) x ((dikarboksilik asit moleküler ağırlığı) + (1,4-butandiol moleküler ağırlığı) – (Su moleküler ağırlığı x 2)) / (1-katalizör miktarı (polimer esaslı ağırlık %'si) /100)

10

Örnekler 1 ila 4 ve Karşılaştırma Örneği 1

Numune Fermantasyon besiyerinin Eklenmiş Alkali Madde ile Distilasyonu ve 1,4-bütandiol ile Dikarboksilik Asit arasındaki Esterleştirme Reaksiyonunun Değerlendirilmesi

15

1,4-bütandiol ihtiva eden numune fermantasyon besiyerinin hazırlanması

20

1,4-bütandiolü ultra saflaştırmak için, γ -bütirolakton, asetik asit, glukoz, fruktoz, sukroz, sodyum klorür, amonyum sülfat, potasyum hidrojen fosfat ve hidroklorik asit ilave edilerek Tablo 1'de gösterilen bileşime sahip sulu 1,4-bütandiol çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti numune fermantasyon besiyeri olarak kullanıldı.

25

Tablo 1

Bileşen	Konsantrasyon (% ağırlık)
Su	78,39
1,4-BDO	13,9
γ -bütirolakton	3,11
Asetik Asit	0,58
Glukoz	0,18
Fruktoz	0,12
Sukroz	0,28
Na	1,57
NH ₄	0,03
K	0,62
Cl	0,55
PO ₄	0,62
SO ₄	0,17

5 Numune fermantasyon besiyerinin eklenmiş alkali madde ile distilasyonu

Yukarıda tarif edilen fermantasyon besiyeri, 30 hPa'lık bir indirgenmiş basınçta ve 60°C'lik bir yükseltilmiş sıcaklıkta bir ince filmli deriştirici MF-10 (TOKYO RIKAKIKAI firması tarafından piyasada satılmaktadır) ile konsantre edilerek ağırlıkça %50'lik bir sulu 1,4-bütandiol çözeltisi elde edildi. Konsantre edilmiş 1,4-bütandiolün 500 g'ına, 1,33 g (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak %1,2 mol, Örnek 1), 2,33 g (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak %2,1 mol, Örnek 2), 2,45 g (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak %2,2 mol, Örnek 3) veya 4,23 g (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak %3,8 mol, Örnek 4) sodyum hidroksit ilave edildi ve oluşan çözelti, sodyum hidroksit çözülene kadar iyice karıştırıldı. Oluşan çözelti, 110°C'de indirgenmiş basınç (5 mmHg) altında distilasyona tabi tutularak saflaştırılmış 1,4-

bütandiol elde edildi. Elde edilen 1,4-bütandiolün GC saflığı, pigmentasyon derecesi (APHA) ve toplam iyon konsantrasyonu açısından analiz sonuçları Tablo 2'de gösterilmiştir. Sodyum hidroksitin ilave edilmemesi dışında aynı işlemler gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar ayrıca Karşılaştırma Orneği 1 olarak gösterilmiştir.

1,4-bütandiol ile dikarboksilik asit arasındaki esterleştirme reaksiyonu

10

Esterleştirme reaksiyonunu gerçekleştirmek için, distilasyondan geçmiş 122,7 g 1,4-bütandiol ve 113,2 g tereftalik asit (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES firması tarafından piyasada satılmaktadır) karıştırıldı ve oluşan karışıma katalizörler olarak 0,08 g tetra-n-bütil titanat ve 0,07 g monobütilhidroksi kalay oksit ilave edildi. Reaksiyon karışımı damıtma kolonlu bir reaktöre yerleştirildi ve reaksiyon 190°C, 79,9 kPa'da başlatıldı. Reaksiyon, bir esterleştirme reaksiyon ürünü elde edecek şekilde, sıcaklığı kademe kademe arttırırken 270 dakika boyunca gerçekleştirildi. Esterleştirme reaksiyonu esnasında elde edilen distilatın yoğunluğu ölçülerek distilat içerisindeki THF içeriği tayin edildi ve yan ürün olarak oluşan THF'nin miktarı (g/kg PBT) Denklemler 2 ila 4'e göre hesaplandı. Karşılaştırma Orneği 1 olarak, esterleştirme reaksiyonu, sodyum hidroksitin eklenmemesi dışında aynı işlemlerle elde edilen 1,4-bütandiol için yukarıda tarif edilenle aynı şekilde gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 2'de gösterilmektedir.

25

Tablo 2

		Karşılaştırma Örneği 1	Örnek 1	Örnek 2	Örnek 3	Örnek 4
	Eklenen alkali madde miktarı [1,4 BDO'ya dayalı olarak % mol]	0	1.2	2.1	2.2	3.8
Distilasyondan sonra 1,4-BDO kalitesi	GC saflığı [%]	94,9	95,8	97,4	97,2	99,9
	Pigmentasyon derecesi	75	66	51	35	23
	Toplam iyon konsantrasyonu [ppm]	340	5	3	2	1
Esterleştirme	Reaksiyonun tamamlanması	Hayır	Evet	Evet	Evet	Evet
	Yan ürün olarak oluşan THF miktarı [g/kg PBT]	115	59	50	55	65

Tablo 2'de gösterildiği gibi, eklenen alkali maddenin miktarının artmasıyla birlikte, distilasyondan geçmiş 1,4-bütandiolün saflığı artmakta ve pigmentasyon derecesi düşmektedir. Ayrıca, reaksiyon esnasında yan ürün olarak oluşan THF'nin miktarının, alkali madde eklendikten sonra, esterleştirme reaksiyonunun malzemesi olarak distilasyon yoluyla elde edilmiş 1,4-bütandiol kullanılarak azaltılabildiği gösterilmiştir. Öte yandan, Karşılaştırma Örneği 1'de, belirlenmiş bir süre kadar esterleştirme reaksiyonundan sonra dahi, geride, reaksiyona girmemiş tereftalik asit süspanse olmuş halde kaldı, dolayısıyla esterleştirme reaksiyonu tamamlanmadı.

Örnekler 5 ve 6 ve Karşılaştırma Örneği 2

15

1,4-Bütandiol ihtiva eden Fermantasyon Besiyerinin Nanofiltrasyon Membraniyle İşlemden Geçirilmesi, Ters Ozmoz Membraniyle Konsantre Edilmesi, İyon Değiştirme Uygulamasından Geçmesi ve Eklenmiş Alkali Maddeyle

Distilasyon yoluyla Saflaştırılması, ve Elde Edilen 1,4-Bütandiol ve Dikarboksilik Asitin Esterleştirme Reaksiyonunun Değerlendirilmesi

5 1,4-bütandiol fermantasyon besiyerinin hazırlanması

Mikrobiyal fermantasyon yoluyla üretilmiş 1,4-bütandiol ihtiva eden bir fermantasyon besiyeri elde edildi (örneğin, bkz. WO 2008/115840). Fermantasyon besiyerinin 27 L'si kullanıldı.

10

1,4-bütandiol ihtiva eden fermantasyon besiyerinin nanofiltrasyon membranıyla işleminden geçirilmesi

Yukarıda tarif edilen fermantasyon besiyeri, Şekil 1'de gösterilen membranlı ayırma düzeneği ile saflaştırıldı. Şekil 1'de, referans numarası 1 bir besleme tankını temsil etmektedir; referans numarası 2, içerisine bir nanofiltrasyon membranının veya bir ters ozmoz membranının monte edilmiş olduğu bir kabı temsil etmektedir; referans numarası 3, bir yüksek basınçlı pompayı temsil etmektedir; referans numarası 4, membran süzüntüsünün akışını temsil etmektedir; referans numarası 5, konsantre edilmiş çözeltinin akışını temsil etmektedir; ve referans numarası 6, bir yüksek basınçlı pompa tarafından sevk edilen sulu 1,4-bütandiol ihtiva eden çözeltinin akışını temsil etmektedir. Bir nanofiltrasyon membranı 2 olarak, bir spiral tipi membran elemanı "SU-610" (TORAY INDUSTRIES, INC. firması tarafından piyasada satılmaktadır) kullanıldı. 1,4-bütandiol ihtiva eden yukarıda tarif edilmiş fermantasyon besiyeri bir besleme tankına 1 verildi, ve düzenek, bir nanofiltrasyon membranıyla 18 L/dak'lık

besleme akış hızında, 5 MPa'lık bir besleme suyu basıncında ve 18°C'lik bir besleme suyu sıcaklığında sevk edildi. Elde edilen süzüntü 4, renkli bileşenlerin uzaklaştırılmış olduğu bir şeffaf 1,4-bütandiol çözeltisiydi.

5

Nanofiltrasyon membranlı uygulamayla elde edilmiş sulu 1,4-bütandiol çözeltisinin ters ozmoz membranıyla konsantre edilmesi

Şekil 1'de gösterilen membran 2 olarak, bir spiral sarımlı membran elemanı "TM-810" (TORAY INDUSTRIES, INC. firması tarafından piyasada satılmaktadır) olan bir ters ozmoz membranı kullanıldı. Ters ozmoz membranıyla 1,4-bütandiolü konsantre etme işlemini gerçekleştirmek için, yukarıda tarif edilen nanofiltrasyon membranından geçen süzüntü besleme tankına 1 verildi ve düzenek 5 MPa'lık bir besleme suyu basıncında ve 18°C'lik bir besleme suyu sıcaklığında çalıştırılarak su uzaklaştırılarak membranın süzüntü akışına aktarıldı. Düzenek çalıştırdıktan sonra, tanktan 1 bir 1,4-bütandiol konsantresi kazanıldı.

Ters ozmoz membranıyla konsantre edilmiş sulu 1,4-bütandiolün iyon değiştirme uygulaması

Yukarıda tarif edilen ters ozmoz membranlı konsantre etme işlemiyle elde edilmiş 1,4-bütandiol konsantresi bir iyon değiştirme uygulamasına tabi tutularak rezidüel iyonlar uzaklaştırıldı. Bir güçlü kation değiştirme reçinesi "IR410J" (ORGANO firması tarafından piyasada satılmaktadır) ve bir güçlü anyon değiştirme reçinesi "IR120" (ORGANO firması tarafından piyasada satılmaktadır)

kullanıldı. Bu iyon değiştirme reçineleri, sırasıyla IN sodyum hidroksit ve bir IN hidroklorik asit ile işlemden geğirilerek sırasıyla OH tipine ve H tipine rejenere edildikten sonra kullanıldı. Reçinelerin miktarları, çeşitli inorganik tuzların ve organik asit tuzlarının toplam miktarı reçinelerin ayrı ayrı iyon değiştirme kapasitelerine eşit olacak şekilde hesaplandı. Yukarıda tarif edilen ilgili iyon değiştirme reçineleri kolonlara yüklendi ve çözelti, $SV = 10$ değerindeki bir akış hızında anyon değişim kolonundan ve daha sonra katyon değiştirme kolonundan geğirildi.

10

İyon değiştirme uygulamasından geçtikten sonra 1,4-bütandiol çözeltisinin eklenmiş alkali madde ile distilasyonu

İyon değiştirme uygulamasından geçtikten sonra sulu 1,4-bütandiol çözeltisi, 30 hPa'lık bir indirgenmiş basınçta ve 60°C'lik bir yükseltilmiş sıcaklıkta bir ince filmlili deşiştirici MF-10 (TOKYO RIKAKIKAI firması tarafından piyasada satılmaktadır) ile konsantre edilerek ağırlıkça %50'lik bir sulu 1,4-bütandiol çözeltisi elde edildi. Konsantre edilmiş 1,4-bütandiolün 500 g'ına, 3,00 g sodyum hidroksit (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak %2,7 mol, Örnek 5) veya 7,00 g (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak %6,3 mol, Örnek 6) sodyum hidroksit ilave edildi ve oluşan çözelti, sodyum hidroksit çözölüne kadar iyice karıştırıldı. Oluşan çözelti, 110°C'de indirgenmiş basınç (5 mmHg) altında distilasyona tabi tutularak saflaştırılmış 1,4-bütandiol elde edildi. Elde edilen 1,4-bütandiolün GC saflığı, pigmentasyon derecesi (APHA) ve toplam iyon konsantrasyonu açısından analiz sonuçları Tablo 3'de gösterilmiştir. Sodyum hidroksitin ilave edilmemesi dışında aynı

25

işlemler gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar ayrıca Karşılaştırma Örneği 2 olarak gösterilmiştir.

5 **Distile edilmiş 1,4-bütandiol ile dikarboksilik asit arasındaki esterleştirme reaksiyonu**

Yukarıda tarif edilen distilasyondan geçmiş 1,4-bütandiol kullanılarak, Örnekler 1 ila 4'de tarif edilenle aynı şekilde bir esterleştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek bir esterleştirme reaksiyon ürünü elde edildi. Yan ürün olarak oluşan THF miktarı (g/kg PBT), Örnekler 1 ila 4'te aynı şekilde hesaplandı. Karşılaştırma Örneği 2 olarak, esterleştirme reaksiyonu, sodyum hidroksitin eklenmemesi dışında aynı işlemlerle elde edilen 1,4-bütandiol için yukarıda tarif edilenle aynı şekilde gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 3'de gösterilmektedir.

15

Petrol kaynaklı 1,4-bütandiol ile Dikarboksilik Asit arasındaki Esterleştirme Reaksiyonunun Değerlendirilmesi

Piyasada satılan (WAKO PURE CHEMICALS firması) petrol kaynaklı 1,4-bütandiol; GC saflığı, pigmentasyon derecesi (APHA) ve toplam iyon konsantrasyonu yönünden analiz edildi ve esterleştirme reaksiyonuna tabi tutularak esterleşme reaksiyonu esnasında yan ürün olarak oluşan THF'nin miktarı (g/kg/PBT) Örnekler 5 ve 6'da tarif edilenle aynı şekilde hesaplandı. Sonuçlar Tablo 3'de gösterilmektedir.

25

Tablo 3

		Karşılaştırma Örneği 2	Örnek 5	Örnek 6	Referans Örnek 1
	Eklenen alkali madde miktarı [1,4 BDO'ya dayalı olarak % mol]	0	2.7	6.3	-
Distilasyondan sonra 1,4-BDO kalitesi	GC saflığı [%]	99.8	99.9	99.9	99.9
	Pigmentasyon derecesi	7	3	3	5
	Toplam iyon konsantrasyonu [ppm]	2.6	<0,1	<0,1	0.1
Esterleştirme	Reaksiyonun tamamlanması	Hayır	Evet	Evet	Evet
	Yan ürün olarak oluşan THF miktarı [g/kg PBT]	327	68	83	88

Tablo 3'te gösterildiği gibi, elde edilen 1,4-bütandiolün saflığı ve pigmentasyon derecesi, 1,4-bütandiol ihtiva eden fermentasyon besiyerini nanofiltrasyon membranlı uygulamaya, ters ozmoz membranlı uygulamaya, iyon değiştirme uygulamasına ve sonradan yapılan eklenmiş alkali maddeyle distilasyona tabi tutularak arttırıldı. Ayrıca, bir malzeme olarak, eklenmiş alkali madde ile distilasyondan geçmiş 1,4-bütandiol kullanarak esterleştirme reaksiyonu gerçekleştirildiğinde, yan ürün olarak oluşan THF'nin miktarının, petrol kaynaklı 1,4-bütandiol (Referans Örnek 1) kullanıldığındaki aynı seviyeye düşürülebildiği ortaya kondu. Öte yandan, Karşılaştırma Örneği 2'de, belirlenmiş bir süre kadar esterleştirme reaksiyonundan sonra dahi, geride, reaksiyona girmemiş tereftalik asit süspanse olmuş halde kaldı, dolayısıyla esterleştirme reaksiyonu tamamlanmadı.

Örnek 7 ve Karşılaştırma Örnekleri 3 ve 4

1,4-Bütandiol ihtiva eden Fermantasyon Besiyerinin Nanofiltrasyon Membraniyla İşlemden Geçirilmesi, Ters Ozmoz Membraniyla Konsantre Edilmesi, İyon Değişirme Uygulamasından Geçmesi ve Eklenmiş Alkali Maddeyle
 5 **Distilasyon yoluyla Saflaştırılması, ve Elde Edilen 1,4-Bütandiol ve Dikarboksilik Asitin Esterleştirme Reaksiyonunun Değerlendirilmesi**

Kökeni mikrobiyal fermantasyon olan 1,4-bütandiolün
 10 **hazırlanması**

Mikrobiyal fermantasyon yoluyla üretilmiş 1,4-bütandiol ihtiva eden bir fermantasyon besiyeri elde edildi (bkz. WO 2008/115840). Elde edilen fermantasyon besiyeri saflaştırılarak (bkz. örneğin, WO
 15 2010/141780) kısmen saflaştırılmış 1,4-bütandiol elde edildi. Kısmen saflaştırılmış 1,4-bütandiolün eklenmiş alkali madde ile distilasyonu

Yukarıda tarif edilen kısmen saflaştırılmış 1,4-bütandiole, ağırlıkça %80 sulu 1,4-bütandiol çözeltisi elde edecek şekilde su ilave edildi.
 20 Bu 1,4-bütandiol çözeltisinin 500 g'ına 6,01 g (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak ağırlıkça %3,4 mol, Örnek 7) sodyum hidroksit ilave edildi ve oluşan çözelti, sodyum hidroksit çözülene kadar iyice karıştırıldı. Oluşan çözelti, 110°C'de indirgenmiş basınç (5 mmHg) altında distilasyona tabi tutularak saflaştırılmış 1,4-
 25 bütandiol elde edildi. Elde edilen 1,4-bütandiolün GC saflığı, pigmentasyon derecesi (APHA) ve toplam iyon konsantrasyonu açısından analiz sonuçları Tablo 4'de gösterilmiştir. Karşılaştırma Örneği 3 olarak kısmen saflaştırılmış 1,4-bütandiol kullanılarak elde

edilen sonuçlar ve sodyum hidroksitin ilave edilmemesi dışında aynı işlemler gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar ayrıca Karşılaştırma Örneği 4 olarak gösterilmiştir. Distile edilmiş 1,4-bütandiol ile dikarboksilik asit arasındaki esterleştirme reaksiyonu

5

Esterleştirme reaksiyonunu gerçekleştirmek için, distilasyondan geçmiş 54,2 g 1,4-bütandiol ve 113,2 g tereftalik asit (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES firması tarafından piyasada satılmaktadır) karıştırıldı ve oluşan karışıma katalizörler olarak 0,08 g tetra-n-bütil titanat ve 0,07 g monobütilhidroksi kalay oksit ilave edildi. Reaksiyon karışımı damıtma kolonlu bir reaktöre yerleştirildi ve reaksiyon 190°C, 79,9 kPa'da başlatıldı. Reaksiyon, bir esterleştirme reaksiyon ürünü elde edecek şekilde, sıcaklık kademeli olarak arttırılarak ve 19,5 g ilave ederek (mol olarak nihai konsantrasyon: 1,4-bütandiol/tereftalik asit = 1,2/1) gerçekleştirildi. Yan ürün olarak oluşan THF miktarı (g/kg PBT), Örnekler 1 ila 4'te aynı şekilde hesaplandı. Karşılaştırma Örneği 3 olarak kısmen saflaştırılmış 1,4-bütandiol ve Karşılaştırma Örneği 4 olarak, sodyum hidroksitin eklenmemesi dışında yukarıda tarif edilen şekilde aynı işlemlerle elde edilmiş 1,4-bütandiol, ayrı ayrı esterleştirme reaksiyonuna tabi tutuldu. Sonuçlar Tablo 4'de gösterilmektedir.

15

20

Esterleştirme reaksiyon ürününün polimerleşme testi

25

Yukarıda tarif edilen esterleştirme reaksiyon ürününün 125 g'ına, katalizörler olarak 0,08 g n-bütil titanat ve 0,01 g fosforik asit ilave edildi ve 250°C, 67 Pa'da bir polikondenzasyon reaksiyonu gerçekleştirildi. Reaksiyonun ilerleyişi, bir karıştırıcıya bağlı olan bir

torkmetre ile ölçülen torktaki artışla teyit edildi ve tork değerinin 4 kgf cm'ye ulaşması için gereken süre polimerleştirme reaksiyonu süresi olarak tanımlandı. Polimerleştirme reaksiyonu süresi Tablo 4'te gösterilmektedir.

5

Referans Örnek 2

Petrol kaynaklı 1,4-Bütandiol ve Dikarboksilik Asit arasındaki Esterleştirme Reaksiyonunun Değerlendirilmesi ve Polimerleşmenin Değerlendirilmesi

Piyasada satılan (WAKO PURE CHEMICALS firması) petrol kaynaklı 1,4-bütandiol; GC saflığı, pigmentasyon derecesi (APHA) ve toplam iyon konsantrasyonu yönünden analiz edildi, esterleştirme reaksiyonuna tabi tutularak esterleşme reaksiyonu esnasında yan ürün olarak oluşan THF'nin miktarı (g/kg/PBT) hesaplandı, ve Örnek 7 ile aynı şekilde polimerleşme testine tabi tutuldu. Sonuçlar Tablo 4'de gösterilmektedir.

20 Tablo 4

		Karşılaştırma Örneği 3	Karşılaştırma Örneği 4	Örnek 7	Referans Örnek 2
	Eklenen alkali madde miktarı [1,4 BDO'ya dayalı olarak % mol]	-	0	3,4	-
1,4-BDO Kalitesi	GC saflığı [%]	99,9	99,9	99,9	99,9
	Pigmentasyon derecesi	6	3	3	5
	Toplam iyon konsantrasyonu [ppm]	5,6	2,0	<0,1	0,1
Esterleştirme	Reaksiyonun tamamlanması	Hayır	Evet	Evet	Evet
	Yan ürün olarak oluşan THF miktarı [g/kg PBT]	18,9	13,0	10,0	12,3
PBT polimerleşmesi	Polimerleşme süresi [dak]	-	165	150	145

Tablo 4'te gösterildiği gibi, kısmen saflaştırılmış 1,4-bütandiolün kullanıldığı esterleştirme reaksiyonu (Karşılaştırma Örneği 3) tamamlanmadı. Kısmen saflaştırılmış 1,4-bütandiol distile edilerek elde edilen numune kullanıldığında (Karşılaştırma Örneği 4), her ne kadar esterleştirme reaksiyonu tamamlansa da, eklenen alkali madde ile distilasyon sonrası elde edilen bir numunenin kullanıldığı (Örnek 7) duruma göre daha uzun bir polimerleşme süresinin gerekli olduğu ortaya kondu. Ayrıca, eklenen alkali madde ile distilasyon sonrası elde edilmiş 1,4-bütandiol (Örnek 7) kullanıldığında polimerleşme süresinin, petrol kaynaklı 1,4-bütandiolün (Referans Örneği 2) kullanıldığı durumla yaklaşık olarak aynı süreye kısaltılabildiği ortaya kondu.

Örnek 8 ve Karşılaştırma Örneği 5

15

Numune Fermantasyon besiyerinin Eklenmiş Alkali Madde ile Distilasyonu ve 1,4-bütandiol ile Dikarboksilik Asit arasındaki Esterleştirme Reaksiyonunun Değerlendirilmesi

20 1,4-bütandiol ihtiva eden numune fermantasyon besiyerinin hazırlanması

1,4-bütandiolü ultra saflaştırmak için, γ -bütirolakton, asetik asit, glukoz, fruktoz, sukroz, sodyum klorür, amonyum sülfat, potasyum hidrojen fosfat ve hidroklorik asit ilave edilerek Tablo 5'de gösterilen bileşime sahip sulu 1,4-bütandiol çözeltisi hazırlandı ve bu çözelti numune fermantasyon besiyeri olarak kullanıldı.

Tablo 5

bileşen	konsantrasyon [% ağırlık]
su	79,8
1,4-BDO	13,8
γ -bütirolakton	2,61
Asetik asit	0,58
Glukoz	0,16
Fruktoz	0,12
Sukroz	0,28
Na	1,32
NH ₄	0,03
K	0,63
Cl	0,53
PO ₄	0,58
SO ₄	0,16

Numune fermantasyon besiyerinin eklenmiş alkali madde ile distilasyonu

5

Yukarıda tarif edilen numune ifermantasyon besiyeri (Tablo 5), 30 hPa'lık bir indirgenmiş basınçta ve 60°C'lik bir yükseltilmiş sıcaklıkta bir ince filmlili deriştirici MF-10 (TOKYO RIKAKIKAI firması tarafından piyasada satılmaktadır) ile konsantre edilerek ağırlıkça

10 %50'lik bir sulu 1,4-bütandiol çözeltisi elde edildi. Konsantre edilmiş 1,4-bütandiol çözeltisinin 200 g'ına 0,75 g (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak ağırlıkça %1,7 mol, Örnek 8) sodyum hidroksit ilave edildi ve oluşan çözelti, sodyum hidroksit çözülene kadar iyice karıştırıldı. Oluşan çözelti, 130 °C'de indirgenmiş basınç

15 (1.3 mmHg) altında distilasyona tabi tutularak saflaştırılmış 1,4-bütandiol elde edildi. 1,4-bütandiolün GC saflığı, pigmentasyon derecesi (APHA) ve toplam iyon konsantrasyonu açısından analiz sonuçları Tablo 6'da gösterilmiştir. Sodyum hidroksitin ilave

edilmemesi dışında aynı işlemler gerçekleştirilerek elde edilen sonuçlar ayrıca Karşılaştırma Örneği 5 olarak gösterilmiştir.

5 **1,4-bütandiol ile dikarboksilik asit arasındaki esterleştirme reaksiyonu**

Esterleştirme reaksiyonunu gerçekleştirmek için, distilasyondan geçmiş 62.7 g 1,4-bütandiol ve 52.6 g tereftalik asit (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES firması tarafından piyasada satılmaktadır) karıştırıldı ve oluşan karışıma katalizörler olarak 0.04 g tetra-n-bütil titanat ve 0.03 g monobütilhidroksi kalay oksit ilave edildi. Reaksiyon karışımı damıtma kolonlu bir reaktöre yerleştirildi ve reaksiyon 190°C, 79,9 kPa'da başlatıldı. Reaksiyon, bir esterleştirme reaksiyon ürünü elde edecek şekilde, sıcaklığı kademe kademe arttırırken 270 dakika boyunca gerçekleştirildi. Esterleştirme reaksiyonu esnasında elde edilen distilatın yoğunluğu ölçülerek distilat içerisindeki THF içeriği tayin edildi ve yan ürün olarak oluşan THF'nin miktarı (g/kg PBT) Denklemler 2 ila 4'e göre hesaplandı. Karşılaştırma Örneği 5 olarak, esterleştirme reaksiyonu, sodyum hidroksitin eklenmemesi dışında aynı işlemlerle elde edilen 1,4-bütandiol için yukarıda tarif edilenle aynı şekilde gerçekleştirildi. Sonuçlar Tablo 6'da gösterilmiştir.

Örnek 9

25

1,4-Bütandiol ihtiva eden Numune Fermantasyon Besiyerinin Nanofiltrasyon Membraniyle İşlemden Geçirilmesi, Eklenmiş Alkali Maddeyle Distilasyon yoluyla Saflaştırılması, ve Elde

Edilen 1,4-Bütandiol ve Dikarboksilik Asitin Esterleştirme Reaksiyonunun Değerlendirilmesi

1,4-bütandiol ihtiva eden numune fermantasyon besiyerinin 5 nanofiltrasyon membranıyla işleminden geçirilmesi

Tablo 5'te tarif edilen numune fermantasyon besiyeri, Şekil 1'de gösterilen membranlı ayırma düzeneği ile saflaştırıldı. Bir nanofiltrasyon membranı 2 olarak, bir spiral tipi membran elemanı
10 "SU-610" (TORAY INDUSTRIES, INC. firması tarafından piyasada satılmaktadır) kullanıldı. 1,4-bütandiol ihtiva eden yukarıda tarif edilmiş numune fermantasyon besiyeri bir besleme tankına 1 verildi, ve düzeneğe, bir nanofiltrasyon membranıyla, 2 MPa'lık bir besleme suyu basıncında ve 18 °C'lik bir besleme suyu sıcaklığında sevk
15 edildi.

Nanofiltrasyon uygulamasından geçtikten sonra 1,4-bütandiol çözeltisinin eklenmiş alkali madde ile distilasyonu

20 Nanofiltrasyon uygulamasından geçtikten sonra sulu 1,4-bütandiol çözeltisi, 30 hPa'lık bir indirgenmiş basınçta ve 60°C'lik bir yükseltilmiş sıcaklıkta bir ince filmli deriştirici MF-10 (TOKYO RIKAKIKAI firması tarafından piyasada satılmaktadır) ile konsantre edilerek ağırlıkça %50'lik bir sulu 1,4-bütandiol çözeltisi elde edildi.
25 Konsantre edilmiş 1,4-bütandiol çözeltisinin 200 g'ına 0,75 g (1,4-bütandiolün miktarına (mol sayısına) dayalı olarak ağırlıkça %1,7 mol) sodyum hidroksit ilave edildi ve oluşan çözelti, sodyum hidroksit çözülene kadar iyice karıştırıldı. Oluşan çözelti, 130°C'de indirgenmiş

basınç (1.3 mmHg) altında distilasyona tabi tutularak saflaştırılmış 1,4-bütandiol elde edildi. Elde edilen 1,4-bütandiolün GC saflığı, pigmentasyon derecesi (APHA) ve toplam iyon konsantrasyonu açısından analiz sonuçları Tablo 6'de gösterilmiştir.

5

Distile edilmiş 1,4-bütandiol ile dikarboksilik asit arasındaki esterleştirme reaksiyonu

Nanofiltrasyon uygulamasından ve ardından eklenen alkali madde ile distilasyondan geçmiş 1,4-bütandiol kullanılarak, Örnekler 8'de tarif edilenle aynı şekilde bir esterleştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek esterleştirme reaksiyon ürünü elde edildi. Yan ürün olarak oluşan THF miktarı (g/kg PBT), Örnek 8'le aynı şekilde hesaplandı. Sonuçlar Tablo 6'de gösterilmektedir.

15

Örnek 10

1,4-Bütandiol ihtiva eden Numune Fermantasyon Besiyerinin İyon Değiştirme Uygulamasından Geçmesi ve Eklenmiş Alkali Maddeyle Distilasyon yoluyla Saflaştırılması, ve Elde Edilen 1,4-Bütandiol ve Dikarboksilik Asitin Esterleştirme Reaksiyonunun Değerlendirilmesi

1,4-bütandiol ihtiva eden numune fermantasyon besiyerinin iyon değiştirme uygulamasından geçirilmesi

25

Tablo 5'te tarif edilen numune fermantasyon besiyeri bir iyon değiştirme uygulamasına tabi tutularak rezidüel iyonlar uzaklaştırıldı.

Bir güçlü katyon değiştirme reğinesini "IR410J" (ORGANO firması tarafından piyasada satılmaktadır) ve bir güçlü anyon değiştirme reğinesini "IR120" (ORGANO firması tarafından piyasada satılmaktadır) kullanıldı. Bu iyon değiştirme reçineleri, sırasıyla IN sodyum hidroksit ve bir IN hidroklorik asit ile işlemden geğirilerek sırasıyla OH tipine ve H tipine rejenere edildikten sonra kullanıldı. Reçinelerin miktarları, çeşitli inorganik tuzların ve organik asit tuzlarının toplam miktarı reçinelerin ayrı ayrı iyon değiştirme kapasitelerinin yarısı olacak şekilde hesaplandı. Yukarıda tarif edilen ilgili iyon değiştirme reçineleri kolonlara yüklendi ve çözelti, SV = 10 değerindeki bir akış hızında anyon değişim kolonundan ve daha sonra katyon değiştirme kolonundan geğirildi.

İyon değiştirme uygulamasından geçtikten sonra 1,4-bütandiol çözeltisinin eklenmiş alkali madde ile distilasyonu

İyon değiştirme uygulamasından geğmiş sulu 1,4-bütandiol çözeltisi konsantre edildi ve eklenmiş alkali maddeyle Örnek 9'da tarif edilenle aynı şekilde distile edilerek saflaştırılmış 1,4-bütandiol elde edildi. Elde edilen 1,4-bütandiolün GC saflığı, pigmentasyon derecesi (APHA) ve toplam iyon konsantrasyonu açısından analiz sonuçları Tablo 6'de gösterilmiştir.

Distile edilmiş 1,4-bütandiol ile dikarboksilik asit arasındaki esterleştirme reaksiyonu

İyon değiştirme uygulamasından ve ardından eklenen alkali madde ile distilasyondan geğmiş 1,4-bütandiol kullanılarak, Örnekler 8'de tarif

edilenle aynı şekilde bir esterleştirme reaksiyonu gerçekleştirilerek esterleştirme reaksiyon ürünü elde edildi. Yan ürün olarak oluşan THF miktarı (g/kg PBT), Örnek 8'le aynı şekilde hesaplandı. Sonuçlar Tablo 6'de gösterilmektedir.

5

Tablo 6

		Karşılaştırma Örneği 5	Örnek 8	Örnek 9	Örnek 10
	Nanofiltrasyon membranı uygulaması	Hayır	Hayır	Evet	Hayır
	İyon değiştirme uygulaması	Hayır	Hayır	Hayır	Evet
	Eklenen alkali madde miktarı [1,4 BDO'ya dayalı olarak % mol]	-	1,7	1,7	1,7
Distilasyondan sonra 1,4-BDO kalitesi	GC saflığı [%]	92,3	98,2	98,5	99,9
	Pigmentasyon derecesi	101	66	38	6
	Toplam iyon konsantrasyonu [ppm]	89	13	3	1
Esterleştirme	Reaksiyonun tamamlanması	Hayır	Evet	Evet	Evet
	Yan ürün olarak oluşan THF miktarı [g/kg PBT]	99	61	51	61

Tablo 6'da gösterildiği gibi, 1,4-bütandiolün kalitesi (GC saflığı, pigmentasyon derecesi ve toplam iyon konsantrasyonu), eklenen alkali madde ile distilasyon öncesi nanofiltrasyon uygulaması ya da iyon değiştirme uygulaması gerçekleştirilerek artırılır. Ayrıca, alkali maddeyle distilasyon gerçekleştirildiğinde, esterleştirme reaksiyonlarının tamamlandığı ortaya kondu. Buna ilave olarak, nanofiltrasyon uygulaması ve ardından alkali madde ilave edilerek distilasyon yoluyla elde edilen 1,4-bütandiol kullanıldığında, yan ürün olarak oluşan THF miktarı [g/kg PBT] belirgin olarak azaldı.

ENDÜSTRİYE UYGULANABİLİRLİK

Proseslerimiz tarafından elde edilen 1,4-bütandiol yüksek bir saflık değerine sahiptir ve renklenmesi azdır. Bir malzeme olarak
5 proseslerimiz tarafından üretilen 1,4-bütandiol kullanılarak bir polyester üretildiğinde, 1,4-bütandiolün esterleştirme reaksiyonu esnasında yan ürün olarak THF oluşması azalır ve polimerleşmede gecikme önlenabilir.

10

15

20

25

TARİFNAME İÇERİSİNDE ATIF YAPILAN REFERANSLAR

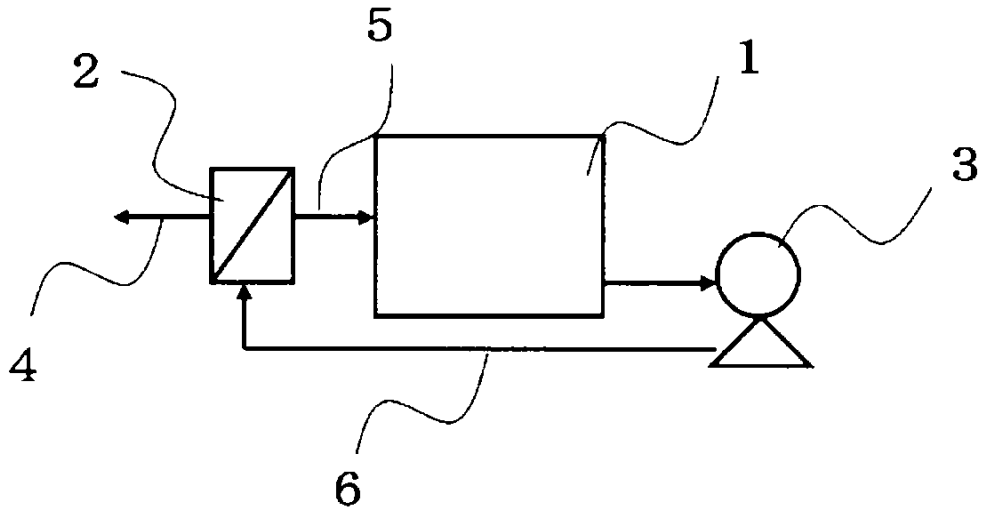
- Başvuru sahibi tarafından atıf yapılan referanslara ilişkin bu liste, yalnızca okuyucunun yardımı içindir ve Avrupa Patent Belgesinin bir kısmını oluşturmaz. Her ne kadar referansların derlenmesine büyük önem verilmiş olsa da, hatalar veya eksiklikler engellenememektedir ve EPO bu bağlamda hiçbir sorumluluk kabul etmemektedir.

Tarifname içerisinde atıfta bulunulan patent dökümanları:

- US 4154970 B [0004]
- US 6387224 B [0004]
- JP 2013032350 A [0004]
- JP 2010150248 A [0004] [0027]
- WO 2010141780 A [0004] [0078]
- WO 2008115840 A [0012] [0070] [0078]
- WO 2010030711 A [0012]
- WO 2010141920 A [0012] [0017]
- JP 4380654 B [0013]
- US 20090047719 A [0017]
- US 6361983 B [0022]
- WO 2004099110 A [0022]
- JP 11196888 A [0042]
- JP 5038291 A [0042]

10 Tarifnamede belirtilen patentleştirilmemiş literatür:

- Journal of American Chemical Society, 1994, vol. 116, 399-400 [0042]



ŞEKİL 1