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

[11] رقم البراءة: ٧٥١
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٧/٠٤/٠٣ هـ
الموافـــق: ٢٠٠٦/٠٥/٠١ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: دومينيك نوبل، روبير بيرون، فيليب دينيس
[73] مالك البراءة: باردیس اسیتیك
عنوانه: تور جان، اف-٩٢٠٨٢ باريس-لا ديفينس سيدكس ، فرنسا
[74] الوكيل: سعود محمد الشواف

[21] رقم الطلب: ٩٤١٤٠٦٩١
[22] تاريخ الإيداع : ١٤١٤/١١/١٩ هـ
الموافق : ١٩٩٤/٠٤/٣٠ م

[51] التصنيف الدولي[7]:
Int. Cl.[7]: C07B 041/08, C07C 051/10
[56] المراجع:
براءة أمريكية ٥٠٠١٢٥٩ ١٩٩١/٠٣/١٩ م
اسم الفاحص : خالد بن ناصر الاشقر

[54] اسم الاختراع: عملية لإعداد حمـــوض كربوكسيلية carboxylic acids أو إسترات esters منها في وجـــود حفّـــاز أساســـه الروديـــوم rhodium والإيريديوم iridium

[57] الملخـــص: عمليـــة فـــي إعـــداد حمـــض كربوكسيلي carboxylic acid أو إستر ester منـــه. تتضمن العملية تفاعل كحول alcohol واحد علـــى الأقل أو هاليد ألكيل alkyl halide أو هاليـــد أريـــل aryl halide ، إيثر ether أو إستر ester ، تفاعـــل واحـــد منهـــا مـــع أول أكـــسيد الكربـــون carbon monoxide في وجود كمية حفزية فعالة من مركب واحد على الأقل مـــن الروديـــوم rhodium أو مـــن مركب الروديوم ، أو في وجود مركب واحـــد علـــى الأقل ، مـــن الإيريـــديوم iridium أو مـــن معـــدن الإيريديوم آو مركب واحد على الأقـــل مـــن مـــزيج الروديوم/الإيريديوم ومادة معزّزة منهـــا ، تتـــضمن هالوجيناً halogen واحداً على الأقل.

عملية لإعداد حموض كربوكسيلية carboxylic acids أو إسترات esters منها في وجود حفّاز أساسه الروديوم rhodium والإيريديوم iridium

الوصـــف الكـــامـــل

خلفية الاختراع

١.مجال الاختراع

يتعلق الاختراع الراهن بعمـــلية لإعداد حـــموض كربوكسيلية carboxylic acids تشتمل على (n +١) من ذرات كربون carbon، وذلك بتفاعل أول أكســـيد الكربون carbon monoxide مع مركب ذي (n) من ذرات الكربون carbon وهو قابل علـــى إدخـــال مجموعـــة كربونيـــل carbonylable واحدة على الأقل وذلك في وجود حفاز متجانس homogeneous catalyst قائم على روديوم rhodium وإيريديوم iridium.

٢.وصف التقنية سابقة:

إن إعداد حموض كربوكسيلية، وعلى وجه التحديد حمض الأسيتيك acetic acid، بتفاعل كحول مثل الميثانول methanol مع أول أكسيد الكربـــون carbon monoxide، عملية معروفة حق المعرفة تم استغلالها صناعياً، وكانت موضوع عدة مقالات وبراءات اختراع، من ذلك مـــثلاً، براءتي الاختراع الأمريكيتان رقم ٣٢٩، ٧٦٩، ٣ ورقم ٤٢٨، ٨١٣، ٣. وتستخدم العمليـــات الموصوفة في هذه المراجع نظاماً حفزياً قائماً على روديوم rhodium وعلى مركـــب يحتـــوي هالوجيناً halogen-containg componnd.

وتستغل مثل هذه العمليات بشكل شائع في التجهيزات المكونـــة مـــن منطقـــة تفاعـــل reaction area تشتمل على مفاعل reactor تحت تأثير ضغط وعلى منطقـــة لفـــصل separation الحمض المتكون عن باقي مزيج التفاعل reaction mixture، ويتحقق الفصل بالتبخير الجزئـــي للمزيج. ومن ثم يـــُرسل الجزء المتبخر، المشتـــمل بصفـــة أساســـية علـــى ناتج الحمـــــض

acid product، ويـرسـل إلى منطقـة تنقيـة purification تتكـون من عدة أعمـدة تقطيـر distillation columns، أمـا الجزء الآخر والمشتمل بصفة خاصة على النظام الحفزي فيبقـى على هيئة سائل liquid و يعاد ثانية إلى المفاعل.

وبالرغم من أدائها المتميز فإن لطرائق الإعداد هذه تحديدات أثناء التفاعل. وترجـع هذه بصفة رئيسية إلى طبيعة الحفاز catalyst المستعمل، وعلى وجه التحديـد، إلـى طبيعـة العنصر الفلزي في النظام الحفزي. وكما أشير إليه آنفاً، فإن الفلز المـستخدم صـناعياً فـي التفاعل الخاص بالكربنيلة للميثانول methanol، هو الروديوم rhodium. وفـي تفاعلات الطور السائل liquid phase reactions يأخذ الروديوم rhodium كما هو معهود- شكل معقد روديوم قابل للذوبان soluble rhodium complex، وتكون ربيطاتة ligands عبارة عن أول أكـسيد الكربـون carbon monoxide و اليود iodine.

بيد أنه أدرك الآن أن مثل هذه الحفازات حساسة جّداً تجاه التغيـرات فـي التركيـب بالنسبة لوسط التفاعل reaction medium، مثل المحتـوى المـائي water content بخاصـة أو الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide. وأي تخفـيض فـي محتوى أي من هذين المّكوّنين أو كلاهما، في وسط التفاعل، قد يؤدي إلـى فقـد الروديـوم rhodium على هيئة راسب precipitate لا يذوب وغير فعال، مما ينتج عنه بالتالي انخفاض في فعالية الإنتاج production efficiency.

والمنطقـة الحرجـة critical area بالنسـبة للعمليـة فيمـا يخص نقص أول أكسـيد الكـربون carbon monxide تقـع في منـطقة الفصـل separation حيـث يُبَخّر مزيج التفاعل جزئياً نتيجة انخفاض ضغط ما.

يتضاءل ضغط أول أكسيد الكربون carbon monoxide الجـزئي إلى حد كبير مما ينتج عنه فقد في الفلز الثمين لا يمكن تعويضه.

وقد اقترحت عدة حلول للتعويض عن نقص أول أكسيد الكربون. هناك حل واضح هو إضافة روديوم rhodium إضافي (إلحاقي) غير أن وسيلة مثل هذه الوسيلة غير قابلة للتطبيـق اقتصادياً.

وقد اقترحت وسائل أخرى مرضية بدرجة أكبر مثل، على سبيل المثال، زيادة في المحتوى المائي أو في إضافة عوامل مثبتة stabilizing agent إلى وسط التفاعل. وبصفة خاصة يصف طلب براءة الاختراع الأوروبي رقم ٥٥,٦١٨، استخدام مثل هذه المركبات.ويمكن اختيار المركبات من بين مركبات عضوية مثل N,N,N,N'-رباعي مثيل-O-فنيلين ثنائي أمين N,N,N,N'tetramethyl-O-phenylenediamine وفوسفينات ثنائيه البديل disubstituted phosphines، مثل مضاعف (ثنائي فنيل فوسفينو) ميثان bis(diphenylphosphino)methane و مضاعف (ثنائي-بارا-توليل فوسفينو) ميثان bis(di-p-tolylphosphino)methane وحموض متعددة مثيل حمض الستيريك citric acid وحمض السكسينيك succinic acid أو بدلاً من ذلك مركبات غير عضوية تقوم على الجرمانيوم germanium أو الأنتيمون antimony أو القصدير tin. أو على معادن قلوية allvalimetals على هيئة هاليدات halides أو أسيتات acetate وإلا على هيئة أكاسيد oxides.

وبالنسبة للمحتوى المائي في الوسط medium فإن لها تأثيراً على التجهيزات ككل وليس على المناطق التي يوجد فيها الحفاز catalyst فحسب.

وفي الواقع فإن للماء فعل مفيد مشهود على استقرار stability الروديوم rhodium، وحتى على سرعة (معدل) عملية الكربنيلة carbonylation ومن ثم على فعالية إنتاج التجهيزات. ولهذا السبب تستعمل العمليات الأولى المطورة تراكيب تفاعل ذات محتويات مائية مرتفعة جداً تتراوح من ١٤ إلى ٢٠٪ بصفة عامة بالنسبة للوزن الكلي للمزيج. وعلى أية حال فإن وجود محتويات مائية مثل هذه في منطقة الفصل والتنقية purification للحامض المتكون أمرٌ مقيِّد بمعنى أنه يمثل قدراً كبيرا من الطاقة المستهلكة بُغية الحصول على انتزاع كاف للماء من الحمض.

وبالنظر لما سبق فقد وجد أن هناك منفعتين متضاربتان، الأولى تتعلق بضرورة الحِفاظ على الحفاز في صورة قابلة للذوبان في الوسط لتكون فعالية إنتاج جيدة بالنسبة للتفاعل وبالتالي لزيادة كميه الماء.وتنزع المنفعة الثانية إلى خفض كمية الماء وذلك لتقليل نفقة الفصل اللاحق للحمض المتكون من وجود الماء.

وقد ظهرت عمليات جديدة توفر حلاً وسطا بين هاتين المنفعتين المتضاربتين.

وهكذا يصف طلب براءة اختراع أوروبية رقم ١٦١،٨٧٤ عملية في كربنيلة الميثانول methanol إلى حمض أسيتيك acetic acid باستخدام نظام حفزي مألوف ويمكن التحديث الموفر في الحفاظ على مكونات مزيج التفاعل المحددة بدقة بنسب محدودة جداً أثناء سياق عمليه كربُنيلة. وتجرى العملية في وجود كمية من الماء أخفض من ١٤٪ وقد تكون منخفضة حتى ١٪ وقد تستدعي علاوة على ذلك استخدام كميات كبيرة، قد تصل حتى ٢٠٪ من ملح يوديد ذواب يُثبت الروديوم، ويفضل يوديد الليثيوم.

الوصف العام للاختراع

موضوع الاختراع الراهن هو عملية لإعداد حموض كربوكسيلية في الطور السائل، تستخدم نظاماً حفزياً قائماً على الروديوم rhodium والإيريديوم iridium. وتجعل العملية، طبقا للاختراع، من الممكن التشغيل ضمن مدى موسع من المحتويات المائية في مزيج التفاعل بدون فقدٍ ملحوظ في المعادن الكريمة (الثمينة) بالترسيب عند محتويات مائية متدنية. بالاضافة إلى ذلك فإن العملية طبقا للاختراع تجعل من الممكن تحقيق فعاليات إنتاج يمكن مقارنتها بتلك للعمليات القياسية standard processes.

فضلا عن ذلك يمثل هذا فائدة غير متوقعة كلياً؛ إذ يمكن الحصول على النتائج المذكورة آنفاً بدون ضرورة لاستخدام كميات كبيرة من المضافات (مواد مضافة) لتثبيت الحفاز. وقد لوحظ أن العملية، طبقاً للاختراع، يمكن أن تُنفذ على نحو فعالٍ بدون الحاجة إلى استخدام مثل هذه المركبات.

الوصف التفصيلي للتجسيدات المفضلة:

وعليه فإن العملية، طبقاً للاختراع، تتعلق بإنتاج حموض كربوكسيلية تشتمل على (n+١) ذرة كربون carbon أو إسترات esters مقابلة وذلك بدفع أول أكسيد الكربون carbon monoxide في مزيج التفاعل سوية مع مادة متفاعلة reactant واحدة، على الأقل اختيرت من مركبات الصيغ:

(١) R(OH)m؛

(٢) RX؛

(٣) ROR′؛

؛ROCOR′ (٤)

وفيها الصيغتان R و′R اللتان يمكن أن تكونا متماثلتين متطابقتين أو مختلفتين، كل منهما تمثل شق C_1-C_{10} إذ تتألف R من n ذرة كربون carbon؛ وتمثل X كلور أو بروم أو يود و m هي ١ أو ٢، ويجرى التفاعل في وجود نظام حفزي يشمل مركب روديوم rhodium واحد على الأقل و مركب إيريديوم iridium واحد على الأقل. أو مركباً واحداً على الأقل يحتوي على هذين الفلزين metals وعلى معزِّز واحد على الأقل يحتوي على هالوجين halogen-containing promoter.

وكما أشير آنفاً، فإن الاختراع الراهن يجُرَى بنظام حفزي قائم على فلزين: روديوم rhodium وإيريديوم iridium.

هذا ويوفر الجمع بين هذين الفلزين فائدتين بالنسبة لعمليةٍ تستخدم فلزاً واحداً فقط.

فقد وجد، في الواقع، أن استخدام الروديوم rhodium والإيريديوم iridium معاً بوصفهما مكونين فلزيين بالنسبة للنظام الحفزي جعل من الممكن زيادة سرعة عملية الكربنيلة بطريقة غير متوقعة إطلاقاً. وبعبارة أخرى، فان العملية طبقاً للاختراع تجعل من الممكن تحقيق سرعة كربُنيلة معبراً عنها بالمولات moles مساوية، على الأقل، لتلك التي يحصل عليها بنظام حفزي يستخدم فلزاً منفرداً فقط تحت الظروف نفسها حيث العدد الإجمالي لمولات الفلزات المستخدمة في عملية الاختراع أخفض.

وعلاوة على زيادة فعالية الإنتاج فإن الواقع في الحصول على سرعات مشابهة إبان استخدام عدد أخفض من مولات مكونات الحفاز إنما هي فائدة إضافية بلغة الاقتصاد: أي خفض نفقات الحفاز.

علاوة على ذلك، فإن العملية، طبقاً للاختراع، تجعل من الممكن طريقة تفاعل الكربنيلة بفعّالية مع محتويات مائية في الوسط تقل عن تلك المستخدمة في العمليات القياسية بدون الحاجة إلى أن يضاف إلى الوسط كميات كبيرة من المثبت الحفازي اللازمة في التقنية السابقة. وكما أشير إليه آنفاً فإن العملية، طبقا للاختراع، قد تنجز حتى في غياب هذه المركبات.

ومع ذلك فإن فوائد أخرى ستتضح من خلال قراءة الوصف الذي سيلي.

يجرى التفاعل، طبقا للاختراع، في الطور السائل ونتيجة لذلك فإن الجهاز الحفـزي المستخدم إنما هو في هيئة قابلة للذوبان في وسط التفاعل.

يقوم الجهاز الحفزي المناسب لإجراء الاختراع على مركب روديومي rhodium واحد على الأقل ومركب إيريديومي iridium واحد على الأقل وعلى معزِّز يتضمن هالوجيناً halogen واحداً على الأقل.

ومن الممكن استخدام المركبات التي أساسها الروديوم rhodium والإيريديـوم iridium والمستخدمة على نحو شائع في تفاعلات الكربنيلة في العملية طبقاً للاختراع.

والمركبات المستخدمة والتي على أساسـها الروديـوم rhodium والإيريديـوم iridium تختار، بصفة عامة، من الممكن معقـدات تنـسيقيـة coordination complex مـن هـذين المعدنين، بحيث تكون قابلة للذوبان في الوسط في ظروف التفاعل. وعلـى وجـه التحديـد، تستخدم المعـقدات التنسـقية والتـي تكـون ربيطاتها Ligands أول أكسيد الكربون carbon monoxide من ناحية ومن ناحية أخرى هالوجين halogen مثـل الكلـور chlorine أو البـروم bromine وبالأخص اليود iodine. وبالطبع فإن استخدام معقدات قابلة للذوبان تـشتمل علـى ربيطات Ligands غير تلك المذكورة من مثل ربيطات فسفورية عـضوية organophosphorus بوجه خاص أو ربيطات محتوية علـى نتـروجين nitrogen-containing ligand، إن اسـتخدام معقدات كهذه لن يكون خارج مجال الاختراع الراهن. وعلى أية حال فإن الاختراع الـراهن، لن يتطلب –على نحوٍ مفيد– استخدام معقدات روديوم rhodium وايريديوم iridium مـن هـذا النوع.

وعليه، وبسبيل أمثلة المعقدات التنسقية المستخدمة بوجه خاص في الاختراع الـراهن يمكن أن تذكر بشكل خاص المعقدات مـن الـنمط $Ir_4(CO)_{12}$ و$Ir(CO)_2I^-_2Q^+$ و$Ir(CO)_2Br^-_2Q^+$ و$Rh(CO)2I^-_2Q^+$ و$Rh(CO)_2Br^-_2Q^+$ و$Rh4(CO)12$ أو بدلاً من ذلك معقدات أساسها معدنين مثـل $Rh_3Ir(CO)_{12}$ و$Rh_2Ir_2(CO)_{12}$؛ والتي يمكن أن تمثل فيها الصيغ Q، بوجه خاص، الهيـدروجين hydrogen أو المجموعة NR_4 أو المجموعة PR_4 مع كون R مختارة من هيـدروجين hydrogen أو شق هيدروكربوني hydrocarbon.

هذا ويمكن أن تستعمل مركبات مختارة من أملاح يسيرة من هذه العناصر على نحو مساوٍ في العملية طبقا للاختراع بوجه خاص من مثل IrI_3 و$IrBr_3$ و$IrCL_3$ و$IrI_3.4H_2O$ و$IrBr_3.4H_2O$ و$RhCL_3$ و$RhBr_3$ وRhI_3 و$RhI_3.4H_2O$ و$RhBr_3.4H_2O$ أو بدلا من ذلك الروديوم rhodium والإيريديوم iridium في الحالة المعدنية.

ومما يجدر ملاحظته أن القائمة المذكورة آنفاً من المركبات التي أساسها الروديوم rhodium والإيريديوم iridium لا يمكن أن تراعى على أنها شاملة وانها على سبيل أمثلة إضافية من مركبات المعدنين المذكورين آنفاً، يُمكن الرجوع إلى براءتي الاختراع الأمريكيتين رقم ٣٢٩, ٧٦٩, ٣ ورقم ٣٨٠, ٧٧٢, ٣، وقد أدرجت تعليماتها هاهنا للإحالة إليها كمرجع.

وقد تتفاوت نسبة أحد المعدنين بالنسبة إلى الآخر ضمن آماد واسعة. وتقع النسبة الذرية atomic ratio من الروديوم rhodium إلى الإيريديوم iridium في النظام الحفزي طبقاً للاختراع ما بين ٠,٠١ و٠,٩٩.

أما التركيز المعدني الكلي في وسط التفاعل فهو، بشكل عام، مابين ٠,١ و١٠٠ مل مول في اللتر ويفضل ما بين ١ و١٠ ملي مول في اللتر.

ويشمل النظام الحفزي، بالإضافة إلى المركبات المذكورة آنفاً التي أساسها الروديوم rhodium والإيريديوم iridium، طبقاً للاختراع، معزِّزاً يحتوي على هالوجين halogen. وقد يأخذ الأخير هيئة هالوجين بذاته أو منضماً مع عناصر أخرى من مثل، مثلاً هيدروجين hydrogen أو شقٌّ ألكيلي C_1-C_{10} alkyl radical أوشق أسيلي C_1-C_{10} acyl radical أو شق أريلي C_6-C_{10} aryl radical بدلا من ذلك.

ويُختار الهالوجين halogen، عموماً من كلورchlorine أو بروم bromine أو يود rodine مع كون اليود iodine مفضلاً.

وطبقا لتجسيد خاص بالنسبة للاختراع فإن المعزِّز المستعمل يشتمل على هيدروجينhydrogen أو شقٌّ ألكيلي C_1-C_{10} alkyl radical ويشتمل المعزِّز، المستخدم في الاختراع، على وجه الخصوص الهالوجين halogen وشقاً ألكيلياً C_1-C_{10} alkyl radical.

يفضل أن يناسب الشق المذكور آنفاً للمعزِّز المتضمن هالوجين halogen بالنسبة للمادة المتفاعلة reactant، التي أجريت لها عملية كربنيلة أثناء التفاعل الشقّ الهيدروكربوني للاختراع.

وعن طريق مركبات محتوية على هالوجين halogen، مؤهلة لأن تستعمل معزِّزات(مواد منشطة)، يمكن أن يذكر منها اليود iodine وحمض يوديد الهيدروجين hydriodic acid وحمض بروميد الهيدروجين hydro bromic ويوديد المثيل methyl iodide وبروميد المثيل methyl bromide ويوديد الإثيل ethyl iodide و١،١-ثنائي يودو الإيثان 1,1-diiodoethane وبروميد البنزيل benzyl bromide ويوديد الأسيتيل acetyl iodide.

وطبقاً لمتغير من متغيرات الاختراع تُدخل المادة المعزَّزة المحتوية على هالوجين halogen في مزيج التفاعل جزئياً أو كلياً على هيئة مادة مسبّقة precursor، وفي مثل هذه الحالة تأخذ المادة المسبقة المذكورة، بصفة عامة، هيئة مركب مؤهل لتحرير الشق الهيدروكربوني hydrocarbon من المادة المعزِّزة المحتوية على هالوجين halogen المذكورة آنفاً، على تحريره في وسط التفاعل تحت تأثير الهالوجين halogen أو على الأخص حمض هاليد الهيدروجين hydrohalic acid، والمركبات الأخيرة توجد في الوسط أو بدلاً من ذلك، تدخل لهذه الغاية.

وعلى سبيل المثال لا الحصر يمكن أن تذكر أمثلة من المواد المسبقة المناسبة، المركبات المختارة من كحولات الصيغة (١) ROH وإيثرات ethers الصيغة (٢) ROR′ أو بدلاً من ذلك إسترات الصيغة (٣) R′COOR تستعمل بمفردها أو ممزوجة. وفي الصيغ المذكورة آنفاً فإن الشقين R و′R، اللذان يمكن أن يكونا متطابقين أو مختلفين، فإن كل منهما يمثل شقّ كربون هيدروجيني C_1-C_{10} hydrocarbon C_1-C_{10} مشبعاً أو C_6-C_{10} أروماتيا. أما الشق R فيقابل الشق من المادة المعزِّزة المتضمنة هالوجين halogen.

وعلية فإن الميثانول methanol والإيثانول ethanol و البروبانول propanol والبيوتانول butanol وثنائي مثيل إيثر dimethyl ether وأسيتات المثيل methyl acetate تعد مادة مُسبّقة بالنسبة للمادة المعزِّزة التي تتضمن هالوجين halogen.

تتراوح كمية المادة المعزِّزة التي تحتوي على هالوجين halogen الموجودة في مـزيج التفاعل ما بين صفر (على وجه الحصر) و٢٠٪ بالنسبة للوزن الكلي للمزيج المذكور. يفضل أن تكون كمية المادة المعزّزة المحتوية على هالوجين halogen مابين صفر و(حِصراً) ١٥٪.

ويجدر أن يذكر، إذا ما أدخلت المادة المعزّزة المذكورة آنفـاً، إذا أدخلـت جـزءاً أو إجمالاً وعلى هيئة مادة مسبّقة، أن يذكر أن كمية المادة المسبّقة أو كمية مزيج المادة المعزَّزة إلى المادة المسبّقة إنما هي بحيث تجعل من الممكن الحصول على كمية مكافئـة إلـى تلـك المذكورة آنفاً.

يجرى إعداد الحموض الكربوكـسيلية carboxylic acids أو الإسـترات esters المقابلة، طبقاً للاختراع، انطلاقا من المادة المتفاعلة وفيها ذرة كربون واحدة أقـل بالنـسبة للحمـض النهائي أو ناتج الإستر ester. وتُختار المادة المتفاعلة هذه من المركبات الآتيـة بمفردهـا أو ممزوجة:

(١) R(OH)m؛

(٢) RX؛

(٣) ROR′؛

(٤) ROCOR′؛

حيث أن الصيغتين R و′R يمكن أن تكونا متطابقتين أو مختلفتين، يمثـل كـل منهمـا شـقّ هيدروكربون C_1-C_{10} hydrocarbon وR ذات C_1-C_{10} n من ذرات الكربـون carbon وتمثـل X كلور chlorine أو بروم bromine أو يود iodine وm هي ١ أو ٢.

وهكذا يجرى تفاعل الكربنيلة، طبقاً للاختراع، بخاصة في وجود ميثانول methanol أو إيثانول ethanol أو بروبانول propanol أو إثيلين جليكـول ethylene glycol أو ١، ٤-بيوتـان ثنائي أول 1,4-butanediolأو يوديد المثيل methyl iodide أو بروميد المثيل methyl bromide أو يوديـد الإثيـل ethyl iodide أو ١،١-ثنـائي يـودو الإيثـان 1,1-diiodoethane أو أكـسيد الإثيلينethylene oxide أو أسيتات المثيل methyl acetate أو أسـيتات الإثيـل ethyl acetate أو يوديد أسيتيل acetyl iodide.

وطبقاً لتجسيد مفضل من الاختراع، تختار المادة المتفاعلة المستخدمة في العملية من كحولات أحادية الهيدروكسيل monohydroxylated alcohols وهاليدات ألكيلية alkyl halides.

يبلغ المحتوى من المادة المتفاعلة في مزيج التفاعل ما بين الصفر (حصراً) و٤٠٪ بالوزن بالنسبة للوزن الكلي للوسط. ويفضل محتوى من المادة المتفاعلة المذكورة مابين صفر (حصراً) و٣٠٪.

أما المادة المتفاعلة الأخرى اللازمة للحصول على حمض كربوكسيلي carboxylic acid فهي أول أكسيد الكربون carbon monoxide. يمكن أن يستخدم هذا في هيئة نقية أو مخففاً في غازات من مثل غاز الهيدروجين hydrogen أو الميثان methane أو ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide أو أي نوع آخر من الغاز كالنتروجين nitrogen مثلاً.

وطبقاً لنموذج خاص من الاختراع فقد أستخدم أول أكسيد الكربون carbon monoxide النقي بنسبة ٩٩٪ على الأقل.

يتابين الضغط الجزئي partial pressure لأول أكسيد الكربون carbon monoxide، كما هو معهود، مابين ١٠ و٥٠ بار bars، ويفضل مابين ١٠ و٢٠ بار bars.

بالإضافة إلى ذلك فإن تفاعل الكربنيلة يجرى، طبقاً للاختراع، في وجود الماء. وهكذا كما أشير إليه مسبقاً، فإن العملية، طبقاً للاختراع، تجعل من الممكن الحصول على فعالية إنتاج جيدة عند محتويات مائية منخفضة وذلك بدون فقدٍ للمعدن الحفزي بالترسيب precipitation.

وعليه يمكن أن تجرى العملية، التي هي موضوع الاختراع، ضمن مدى واسع من تركيز الماء في وسط التفاعل، مما يكافئ حوالي الصفر (خالصاً) و١٤٪ بالنسبة للوزن الكلي للوسط المذكور. وبوجه خاص فإن المحتوى المائي في وسط التفاعل هي مابين الصفر (خالصاً) و١٠٪.

وإحدى الفوائد الجديرة بالملاحظة بالنسبة للاختراع الراهن وكما أشير إليه آنفاً، تكمن في الحقيقة ومفادها أنه من الممكن طريقة تفاعل الكربنيلة، إن لم يكن في غياب أملاح اليود iodide salts القابلة للذوبان، فلا أقل باستخدامه بكميات منخفضة.

وهكذا تكون كمية أملاح اليود iodide salts القابلة للذوبان الموجودة في وسط التفاعل مابين صفر و٥٪ بالوزن بالنسبة للوزن الكلي للمزيج المذكور. ومما يذكر ثانية بهذا الصدد أن، الأملاح القابلة للذوبان تختار من مركبات عضوية organic أو غير عضوية inorganic قياسية وعلى الأخص من معدن قلوي alkali metal أو يوديد معدن قلوي ترابي alkaline-earth metal iodides. ويفضل أن يكون هذا المحتوى مابين صفر و٢٪.

ويجرى تفاعل الكربنيلة بالإضافة إلى المركبات والمواد المتفاعلة المذكورة آنفاً، طبقا للاختراع، يجرى بوجود إسترات esters.

ويفضل أن يكون الإستر ester المستخدم مقابلاً لتفاعل الحمض المذكور المتكون مع الكحول الموجود في الوسط، كما هو كما لو كان مستخدماً على أنه مادة متفاعلة أو في شكل مقنع إذا كانت المادة المتفاعلة المستخدمة هاليداً halide أو إيثراً ether أو أسترا ester،

ويقع المحتوى من الإستر ester طبقاً، لأحد تجسيدات الاختراع، مابين صفر (خالصاً) و٤٠٪ بالوزن بالنسبة لوزن مزيج التفاعل. يتفاوت المحتوى هذا بخاصة مابين الصفر (خالصاً) و٣٠٪.

وأخيرا فإن تفاعل الكربنيلة يجرى بوجود مذيب solvent، والمذيب المستخدم في العملية على نحو مفيد، طبقاً للاختراع، هو حمض كربوكسيلي carboxylic acid أو الإستر ester المتكون. وبالطبع، يمكن أن تستخدم مذيبات أخرى ولا سيما مركبات خاملة intert تجاه مزيج التفاعل ولها درجات غليان أعلى من درجة غليان الحمض المتكون كالبنزين benzene مثلا.

وعلى العموم يجرى تفاعل الكربنيلة عند درجة حرارة مابين ١٥٠°م و٢٥٠°م.

والضغط الكلي، بصفة عامة، مابين ٥ و٢٠٠ بار، ويفضل مابين ٥ و١٠٠ بار.

وبالطبع يمكن أن تنجز العملية، طبقاً للاختراع، بنمط متصل أو دفعة دفعة batch wise.

وفي الحالة التي تنجز العملية فيها. بنمط متصل فإن محتويات المكونات المختلفة من مزيج التفاعل المماثلة لظروف التشغيل المستقرة للعملية، هي ضمن مجالات التركيز المبينة آنفاً ويُحافظ عليها كما هي خلال التفاعل.

هذا وتـُدخل المكونات المختلفة خلال شروع التفاعل في مفاعل مناسب ثبتت عليه وسائل تقليب stirring تكفي لتوفير الانتقال ما بين الغاز والسائل gas-liquid transfer. ومما يجدر أن يلاحظ أنه إذا كان يفضل أن يشتمل المفاعل على وسيلة للتقليب الآليmechanical stirrings لمزيج التفاعل، فان التشغيل operation بدون مثل هذه الوسيلة أمر لا يستبعد إذ يتحقق التجانس homogenization بالنسبة لمزيج التفاعل بإدخال أول أكسيد الكربون carbon monoxide في المفاعل.

تـُدْخَل مكونات التفاعل بدون أي ترتيب مفضل بعينه في صورتها الذاتية/أو في صورة واحد أو أكثر من المواد المسبّقة.

ومما يجدر أن يذكر أن العملية هذه، طبقاً للاختراع، يمكن أن تجرى صناعياً في تجهيزات قائمة تَستغل حفازاً أساسه الروديوم rhodium.

والعملية، طبقاً للاختراع، مناسبة للصناعة لجميع أنواع الحموض الكربوكسيلية carboxylic acids أو مايقابلها من إسترات esters تتألف من ذرتي كربون carbon على الأقل.

وهكذا يمكن أن تنجز العملية المذكورة في إعداد حمض بروبيونيك propionic acids من الإيثانول ethanol أو حمض سكسينيك succinic acid من أكسيد إثيلين ethylene oxide أو حمض الأديبيك adipic acid من ١،٤-بيوتان ثنائي أول 1,4-butanediol.

وعلى أية حال فإن هذه العملية مناسبة جداً وبخاصة للحصول على حمض الأسيتيك acetic acid أو على أسيتات مثيل methyl acetate وبصفه خاصة من الميثانول methanol بوجود أسيتات المثيل methyl acetate والماء ويوديد المثيل methyl iodide على أنه المادة المعزَّزة التي تحتوي على هالوجين halogene.

سنُستعرض الآن أمثلة معينة من الاختراع ولكنها ليست محدّدة.

المثال (١):

إن الهدف من هذا المثال هو أن يُوضّح التآزر synergy المتولّد أثناء استخدام الروديوم rhodium والإيريديوم iridium بالنسبة لاستخدام الحفازات التي أساسها واحد أو آخر من الفلزين.

الطريقه هي كالآتي:

يدخل على التوالي في صَمجة زجاجية glass bulb:

١٦,٥ جم من حمض الأسيتيك acetic acid

٢,٣ جم من يوديد المثيل methyl iodide

٠,٥ جم من أسيتات المثيل methyl acetate

١,٣ جم من ميثانول methanol

١,٩ جم من ماء

ويُدْخل الحفاز قبل المكونات المذكورة آنفاً على هيئة محلول من يوديد الروديوم rhodium iodide و/أو كلوريد الإريديوم iridium chloride في حمض الأسيتيك acetic aceid. وهكذا فإنّ محلولي الروديوم rhodium والإيريديوم iridium المستعملين على التوالي يحتويان ١,٥ ٪ و١,٧٥٪ من فلز في حمض الأسيتيك acetic acid.وتعد كمية الروديوم rhodium و/أو الإيريديوم iridium بحيث أن التركيز الفلزي الكلي يكون ٤ ملي مول mmol في اللتر.

وفي اللحظة التي تشحن المكونات توضع الصّمْجة في محَّم موصد (موصَدة) autoclave موضوع هو ذاته في فرن oven يدمج وسائل تقليب موصول بمصدر تزويد لـ CO تحت ضغط.

تُرفع درجة حرارة المحَّم الموصد الواقع تحت ضغط أولي من ٥ بار، إلى درجة حرارة ١٨٥°م وينظم الضغط الكلي عند ٣٠بار.

يُبرد المحَّم الموصد عندما يتبقى ٢٪ تقريباً من أسيتات المثيل methyl acetate في وسط التفاعل.

وقد جُمعت النتائج الحاصلة في الجدول الآتي.

الجدول (١)

الاختبارات	نسبة Rh/Ir (٪/٪)	Rcarb (مول /ساعة.لتر)
أ	١١/صفر	٦
ب	٢٥/٧٥	٧,٥
ج	٥٠/٥٠	٦

د	٧٥/٢٥	٦
هـ	صفر/١٠٠	٤

Rcarb تمثل سرعة الكربُنيلية.

عُبّر عن النسب المئوية بالمولات

يُبيّن الجدول هذا على نحو واضح أن سرعة كربُنيلة الميثانول methanol بوجود المعدنين هي أكبر دائما أو تساوي السرعة الناتجة عندما يُستخدم فلز واحد فقط تحت ظروف يكون المحتوى المائي فيها ١٠٪ تقريبا بالوزن من مزيج التفاعل الكلي والمحتوى من يوديد المثيل methyl iodide هو ٩٪ تقريبا بالوزن.

المثال (٢):

إن الهدف من هذا المثال هو إيضاح التآزر synergy المتولّد خلال استخدام الروديوم rhodium والإيريديوم iridium بالنسبة إلى استخدام حفازات قائمة على واحد أو أخر من المعدنين تحت ظروف تختلف عن تلك في المثال (١).

تُدخل المكونات الآتية على التوالي في صمجة زجاجية (بصلية الشكل):

١٩,٦ جم من حمض الأسيتيك acetic acid

١,١٥ جم من يوديد المثيل methyl iodide

٠,٥ جم من أسيتات المثيل methyl acetate

١,٣ جم من الميثانول methanol

٠,٥ جم من الماء

ويُدخل الحفاز قبل المكونات المذكورة آنفاً على هيئة محلول المعدن في حمض الأسيتيك بالنسبة لكلا المعدنين المذكورين.

ومحلولا الروديوم rhodium والإيريديوم iridium المستخدمين هما كالمحلولين المستخدمين في المثال (١).

وتُعدل كمية الروديوم rhodium و/أو الإيريديوم iridium كذلك بحيث أن التركيز المعدني الإجمالي يساوي ٤ ملي مول/لتر.

تجرى الطريقة طبقاً للطريقة المذكورة في المثال (١) وقد جمعّت النتائج المحـــصول عليها في الجدول أدناه

الجدول (٢)

الاختبارات	نسبة Rh/Ir (٪/٪)	Rcarb (mol/h.l) (مول /ساعة.لتر)
أ	١٠٠/صفر	٢,٢
ب	٢٥/٧٥	٧,٥
ج	٥٠/٥٠	٣,٥
د	٧٥/٢٥	٣,٦
هـ	صفر/١٠٠	٣

وسرعات عملية الكربنيلة المحصول عليها ما زالت تبدي آثاراً للتآزرية بين المعدنين معاً أثناء التفاعل تحت ظروف حيث المحتوى المائي ٥٪ تقريبا بالوزن (بالنسبة إلى الوزن الكلي للمزيج) وكمية يوديد المثيل methyl iodide ٥٪ تقريباً بالوزن.

المثال (٣)

لقد أجريت الاختبارات الآتية بطريقة متواصلة في موصدة مزوَّدة بوسائل لإدخال المواد المتفاعلة الضرورية للتفاعل.ويحتوي محلول التفاعل في المتوسط على ٥,٥ ملي مول في اللتر 5.5mmol/L من روديوم rhodium وإيريديوم iridium.

وقد كان زمن المكوث residence time في المفاعل عشر دقائق تقريباً.

وينزع الغاز من المزيج الخارج من الموصدة ويبَّرد.

يحلل تركيب مزيج التفاعل بالإستشراب الغازي الطور gas phase chromatography.

وكان الضغط الكلي في الموصدة ٣٠ باراً وحوفظ على درجة الحرارة عند ١٩٠°م.

هذا وتجرى الطريقة بحيث أن تركيب مزيج التفاعل يحافظ عليه كما أشير في الجدول (٣) ويحْصَل.على سرعة الكربنيلة بقياس سرعة استهلاك CO، وتراعى كمية CO المتضمنة في تكوين ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide.

الجدول (٣)

الاختبـــارات	H_2O	CH_3OH	CH_3CO_2H	CH_3I	CH_3CO_2H	Ir/Rh	Rcarb
أ	٤,٦	٠,١٢	٨,٧	١٥	٧٠	٥٥/٤٤	١١,١
ب	٥,٦	٠,٣	١٣	١٤,٦	٦٥	٥٥/٤٤	١٢,٨
جـــ	٦,٦	٠,٥	١٦,٣	١٢,٤	٦٣	٥٥/٤٤	١٣,٧

وقد عُبِّر في هذا الجدول، عن المحتزيات المشار إليها بالنـــسبة لمكونـــات المـــزيج المختلفة، بالوزن نسبة إلى الوزن الكلي للمزيج وعبِّر عن سرعة الكربنيلة بالمول/ساعة.لتـــر من حمض الأسيتيك acetic acid المتكون.

عناصر الحماية

١- عملية process لإعداد حمض كربوكسيلي carboxylic acid أو إستر منه ester تشمل مفاعلة reacting واحد على الأقل كحول alcohol أو هاليد ألكيل alkyl halide أو هاليد أريل aryl halide، أو إيثر ether أو إستر ester مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide في وجود كمية فعّالة حفزياً catalytically effective amount من مركب روديوم rhodium واحد على الأقل أو معدن روديوم rhodium metal، ومركب إريديوم iridium واحد على الأقل أو معدن إريديوم iridium metal أو مزيج مركب روديوم/إريديوم mixed rhodium/iridium واحد على الأقل ومعزّز منها promoter واحد على الأقل يحتوي على هالوجين halogen.

٢- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، تتضمن مفاعلة reacting كحول alcohol واحد على الأقل بالصبغة R (OH)m، حيث R هي شق هيدروكربون C_1-C_{10} hydrocarbon radical، و m هي ١ أو ٢، مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور.

٣- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، تتضمن مفاعلة reacting هاليد ألكيل alkyl halide أو هاليد أريل aryl halide واحد على الأقل بالصيغة RX، حيث R هي شق هيدروكربون C_1-C_{10} hydrocarbon radical و X هي كلور chlorine، أو بروم bromine أو يود iodine، مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور.

٤- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، تتضمن مفاعلة reacting إيثر ether واحد على الأقل بالصيغة ROR′، حيث R و R′ شق هيدروكربون C_1-C_{10} (C_1-C_{10} hydrocarbon radical)، مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور.

٥- العملية process وفقاً لعنصر الحماية١، تتضمن مفاعلة reacting إستر ester واحد على الأقل بالصيغة ROCOR′ حيث كل من R و R′ شق هيدروكربون C_1-C_{10} (C_1-C_{10} hydrocarbon radical)، مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور.

٦- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، بحيث تبلغ النسبة الذرية atomic ratio للروديوم rhodium إلى الإيريديوم iridium ٠,٠١ أو أعلى.

٧- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، بحيث يتراوح التركيز الكلي total concentration للروديوم rhodium والاريديوم iridium في وسط التفاعل medium of reaction من ٠,١ إلى ١٠٠مل مول/لتر mmol/L.

٨- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ٧، بحيث يتراوح التركيز الكلي total concentration المذكور من ١ إلى ١٠مل مول/لتر.

٩- العملية process وفقاً لعنصر الحماية١، تُجرى في طور سائل liquid phase.

١٠- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ٩، تُجرى بوجود الماء.

١١- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١٠، بحيث يشتمل وسط التفاعل medium of reaction على الماء بما لا يزيد عن ١٤٪ بالوزن.

١٢- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١١، بحيث يشتمل وسط التفاعل medium of reaction على الماء بما لا يزيد عن ١٠٪ بالوزن.

١٣- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، بحيث يشتمل المعزّز المذكور المحتوي على هالوجين halogen-containing promoter واحد على الأقل، على ذرة

هيـــدروجين hydrogen atom أو شق radical ألكـــيل C_1-C_{10} (C_1-C_{10} alkyl)، أو أسيل C_1-C_{10} (C_1-C_{10} acyl)، أو أريل C_6-C_{10} (C_6-C_{10} aryl).

١٤- العملية process وفقاً لعنصر الحماية١، بحيث يشتمل وسط التفاعل medium of reaction على المعزّز المذكور المحتوي على هالوجين halogen-containing promoter واحد على الأقل بما لا يزيد عن ٢٠٪ بالوزن.

١٥- العمليـــة process وفـــقـــاً لعنصـــر الحمايـــة ١٤، بحيـــث يـــشتمل وســـط التفاعـــل medium of reaction على المعزّز المذكور المحتوي على هالوجين halogen-containing promoter واحد على الأقل بما لا يزيد عن ١٥٪ بالوزن.

١٦-العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، بحيث يشتمل وسط التفاعل medium of reaction على ما ذكر من كحول alcohol أو هاليد halide أو إيثر ether أو إستر ester واحد على الأقل بما لا يزيد عن ٤٠٪ بالوزن.

١٧- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١٦، بحيث يشتمل وسط التفاعل medium of reaction على ما ذكر من كحول alcohol أو هاليد halide أو إيثر ether أو إستر ester واحد على الأقل بما لا يزيد عن ٣٠٪ بالوزن.

١٨- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، تـُجرى بوجود معقّدات تنسيقية coordination complexes من روديوم rhodium وإريديوم iridium هي قابلة للذوبان soluble في وسط التفاعل medium of reaction.

١٩- العملية process وفقاً لعنصر الحماية١، بحيث يشتمل المعزّز المذكور المحتوي على هالوجين halogen-containing promoter واحد على الأقل على يود iodine، أو حمض

يوديد الهيدروجين hydroiodic acid، أو حمض بروميد الهيدروجين hydrobromic acid، أو يوديد مثيل methyl iodide، أو بروميد ميثل methyl bromide أو يوديد إيثل ethyl iodede، أو ١،١-ثنائي يودو إيثان 1,1-diiodoethane أو بروميد بنزيل benzyl bromide أو يوديد أستيل acetyl iodide .

٢٠- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، تُجرى في وجود ما لا يزيد عن ٥٪ بالوزن من ملح يود قابل للذوبان soluble iodine salt.

٢١- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ٩، بحيث يكون كل من مركبات الحفاز catalyst compounds المذكورة والمعزّز promoter منها قابلة للذوبان soluble في وسط التفاعل medium of reaction.

٢٢- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، بحيث يكون المعزّز المذكور المحتوي على هالوجين halogen-containing promoter واحد على الأقل المماثل لشق عضوي organic radical يشتمل على ما ذكر من كحول alcohol أو، هاليد ألكيل alkyl halide أو هاليد الأسيل acyl halide أو إيثر ether أو إستر ester.

٢٣- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١. تتضمن مفاعلة ميثانول methanol، أو إيثانول ethanolأو بروبانول propanol، أو إيثلين جليكول ethylene glycol، أو ١، ٤-بوتان ثنائي أول 1,4-butanediol، أو يوديد مثيل methyl iodide، أو بروميد مثيل methyl bromide، أو يوديد إيثل ethyl iodide، أو ١،١-ثنائي يودو إيثان 1,1-diiodoethane، أو أكسيد إثيلين ethylene oxide أو خلات مثيل methyl acetate، أو خلات إيثل ethyl acetate أو يوديد أستيل acetyl iodide مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور.

٢٤- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، تُجرى في وجود إستر لحمض كربوكسيلي carboxylic acid ester.

٢٥- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، تُجرى في وجود حمض كربوكسيلي carboxylic acid.

٢٦- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١ لإعداد حمض بروبيونيك propionic acid تتضمن مفاعلة إيثانول ethanol مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور.

٢٧- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١ لإعداد حمض العنبر (الكهرباء) succinic acid تتضمن مفاعلة أكسيد إثيلين ethylene oxide مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور.

٢٨- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، لإعداد حمض أديبيك adipic acid، تتضمن مفاعلة ١،٤-بوتان ثنائي أول 1,4-butanduol مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور.

٢٩- العملية process وفقاً لعنصر الحماية ١، تتضمن مفاعلة reacting الميثانول methanol مع أول أكسيد الكربون carbon monoxide المذكور، في وجود يوديد المثيل methyl iodide، أو خلات المثيل methyl acetate والماء، في مذيب تفاعل من حمض الخل acetic acid reaction solvent.