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

[11] رقم البراءة: ٢٠٣٤
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٩/٠٦/٠٥هـ
الموافق: ٢٠٠٨/٠٦/٠٩م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: تسنج - بو فان، جوزيف براون بويل، بول ريتشارد ويدير

[73] مالك البراءة: شل انترناشيونال ريسيرش ماتشابيج بي.في.

عنوانه: كاريل فان بيلندتلان ٣٠، ذي هيج، ٢٥٩٦ أتش آر، هولندا

[74] الوكيل: سليمان ابراهيم العمار

[21] [22] رقم الطلب: ٠٤٢٥٠٠٥٧

تاريخ الإيداع: ١٤٢٥/٠٢/٠٩ هـ

الموافق: ٢٠٠٤/٠٣/٣٠ م

[51] التصنيف الدولي[8]:

Int. Cl.[8]:C07C 29/00, 29/86

[56] المراجع:

طلب أوروبي	٠٥٧٧٩٧٢	١٩٩٤/٠١/١٢م
براءة اوروبية	١٢٠١٦٣٣	٢٠٠٢/٠٥/٠٢م

اسم الفاحص: عادل بن عبدالله السليمان

[54] اسم الاختراع: تنقية ٣,١- بروبان دايول -1,3 propanediol بواسطة التقطير

[57] الملخص: هذا الاختراع هو عبارة عن طريقة لتنقية ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol (PDO) بواسطة تتابع تقطيري distillation معكوس يتضمن على:-

(أ) الإزالة الاختيارية للماء أو مذيبات solvents أخرى من خليط 1,3-propanediol الخام؛

(ب) تقطير distillation خليط -1,3 propanediol الخام تحت ظروف تعمل على زيادة فصل مكونات الخليط التي تكون أثقل من -1,3 propanediol إلى الحد الأقصى من -1,3 propanediol والمكونات التي تكون أخف من -1,3 propanediol؛

(ج) سحب تيار يحتوي على غالبية -1,3 propanediol على الأقل وجزء على الأقل من مكونات الخليط التي تكون أخف من -1,3 propanediol؛

(د) تقطير distillation تيار (ج) لفصل -1,3 propanediol من المكونات في التيار التي تكون أخف من 1,3-propanediol واية مكونات متبقية تكون أثقل من 1,3-propanediol.

١٠ عناصر حماية، ٣ أشكال

تنقية ٣,١- بروبان دايول 1,3-propanediol بواسطة التقطير

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بتنقية ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol. وبالأخص، يتعلق هذا الاختراع بتنقية عن طريق التقطير distillation في حد أدنى من خطوتين، وفيها تتم إزالة المكونات الثقيلة المتفاعلة قبل واحدا أو أكثر من خطوات التقطير distillation والتنقية النهائية، وذلك للسماح بتنقية فعالة لـ PDO في عدم وجود مكونات ثقيلة متفاعلة.

وتبين البراءة الأمريكية ٥,٠٠٨,٤٧٣ طريقة لتنقية 1,3-propanediol (POD)، وبصفة خاصة عندما يتم الانتاج بواسطة هيدرة الأكرولين acrolein hydration بالماء ، وبواسطة استخلاص diol بالـ cyclohexane . وتعاني هذه العملية من عيوب تنحصر فقط في الإزالة المحتملة للتعكير من PDO وايضا لا يكون من الخاص إزالة المكونات التي قد تؤثر سلبيا على لون ونقاوة PDO وخاصية وأداء النواتج التي تم صنعها من PDO (مثل polyesters).

تبين البراءة الأمريكية ٥,٥٢٧,٩٧٣ عملية تنقية PDO تتضمن على تكوين محلول من PDO في وسط مائي حامض، إضافة كمية كافية من القاعدة إلى الوسط المائي لتكوين محلول قاعدي basic solution به pH > ٧، تسخين المحلول القاعدي basic solution تحت ظروف فعالة لتقطير distillation جزء رئيسي من الماء منه، وتسخين المحلول القاعدي basic solution تحت ظروف فعالة لتقطير distillation جزء رئيسي من PDO منه لإمداد تركيب PDO به نسبة أقل من carbonyl عن الموجودة في تركيب PDO

المحتوي على carbonyl البادئ وتعاني هذه العملية من عيوب تنحصر في الاحتياج إلى عدد من دورات الحمض – القاعدة للحصول على إزالة كبيرة من carbonyl والأجسام الملونة color body ، ومن ثم ينتج ملح كناتج ثانوي كبير، والاحتياج إلى تكلفة إجمالية كبيرة أو امتداد المتطلبات الزمنية للمعالجة عن طريق معالجات دوران الدفعات المتكررة.

ويبين طلب البراءة الدولية ١٠٩٥٣ / ٠٠ طريقة لتنقية PDO. وتتضمن خطوات الطريقة على تلامس PDO مع حفاز حامضي acid catalyst عند درجة حرارة تزيد عن تلك اللازمة للشوائب للتفاعل وأقل من تلك اللازمة للتكوين الممتد للـ ether ، وفصل PDO المنقى عن الشوائب، الشوائب المتفاعلة، و الحفاز الحامضي acid catalyst . وتعاني هذه الطريقة من العيب المنحصر في عدم إزالة ester المعين او المكونات الحمضية acid components التي سوف تؤدي إلى أجسام ملونة color body أو إمداد أولية لتشكيل الأجسام الملونة color body في ناتج PDO النهائي.

وتكون الطريقة العادية لتنقية diol أو النواتج البتروكيميائية petrochemical الأخرى هي التقطير distillation التتابعي الذي يتم في واحد أو أكثر من الأعمدة، وفيها تتم إزالة المكونات الأخف (الأعلى تطايرا) أولاً، ويتبع ذلك بعمليات تقطير distillation متتالية لإزالة نواتج التقطير distillation ("Cuts") أقل التي تتكون من نواتج ونواتج ثانوية (أثقل) ذات قابلية أقل للتطاير بالتتابع، كنواتج علوية أو تسحب جانبيا مشتمل على استخلاص الناتج المرغوب فيه (في هذه الحالة، PDO) كناتج علوي أو يسحب جانبيا، وأخيرا يؤدي إلى انتاج تيار من مكونات ثقيلة من قاع خطوة التقطير distillation النهائية يتضمن على مكونات ذات قابلية للتطاير منخفضة. ومن ثم فإن كل المكونات يتم فصلها واستخلاصها بترتيب قابلية تطايرها. وقد تنفذ "خطوات" التقطير distillation على دفعات في عمود واحد، أو يشكل شبه مستمر في شكل حملة باستخدام

واحد أو أكثر من أعمدة التقطير distillation columns المتواصل مع تجميع المركبات السفلية للشحن إلى تتابع تقطير distillation متواصل تالي، أو بطريقة مستمرة تماما وفيها يتم استخدام العديد من أعمدة التقطير distillation columns على التوالي.

وعلى نحو مدهش تماما، لا يمكن أن تستخدم هذه الطريقة بشكل فعال مع PDO بسبب أنه اثناء التقطير distillation يتفاعل PDO و3- hydoxypropionic acid (3-HP acid-one of the impurities) مثل الماء مما يكون استر ثقيل ثنائي الهيدروكسي heavy di-hydroxy ester. ويكون ester الثقيل له قابلية للتطاير أقل من PDO. وعلى أية حالة، عندما يتم أيضا إزالة الماء من الخليط الناتج، فإن هذا المكون يخضع إلى تفاعل للنزع الماء لتكوين 3- hydroxypropyl acrylate ، الذي يكون أكثر تطايرا من PDO ومن ثم ينتقل لأعلى العمود column . ولهذا السبب، لا يمكن الحصول على تيار PDO نقي من عمود التقطير distillation column بسبب أن شائبة اكريلات الخفيفة light acrylate يتم تكوينها عن طريق تفاعل المكونات الثقيلة في المركبات السفلية بالعمود column . وهذا يؤدي إلى "تلويث smearing " مكون اكريلات الخفيف light acrylate هذا عبر العمود column بأكمله، من القاع إلى القمة.

ويعمل هذا الاختراع على إعداد مخطط للتقطير distillation لتنقية PDO مما يعمل على التغلب على المشكلة السابقة:

وصف عام للاختراع

هذا الاختراع هو عبارة عن طريقة لتنقية خليط PDO خام في تتابع تقطيري distillation معكوس يتضمن على:-

(أ) الإزالة الاختيارية للماء أو مذيبات solvents أخرى من خليط 1,3-propanediol الخام؛

(ب) تقطير distillation خليط 1,3-propanediol الخام تحت ظروف تعمل على زيادة فصل مكونات الخليط التي تكون أثقل من 1,3-propanediol إلى الحد الأقصى من 1,3-propanediol والمكونات التي تكون أخف من 1,3-propanediol؛

(ج) سحب تيار يحتوي على غالبية 1,3-propanediol على الأقل وجزء على الأقل من مكونات الخليط التي تكون أخف من 1,3-propanediol؛ و

(د) تقطير distillation تيار (ج) لفصل 1,3-propanediol من المكونات في التيار التي تكون أخف من 1,3-propanediol وأية مكونات متبقية تكون أثقل من 1,3-propanediol.

ومن ثم فإن جزء صغير من المكونات الثقيلة (المكونات التي تكون أثقل وأقل تطايرا من PDO) ومن ثم ينتقل مع تيار ناتج PDO الرئيسي إلى عمود التقطير distillation column الذي في نفس الاتجاه بعد "خطوة تكوين المركبات السفلية". ويحتوي تيار (ج) على نحو مفضل على كمية أقل من المكونات التي تكون أثقل من PDO عن خليط (ب)، لا تزيد، ويفضل الا تزيد عن ١٪ وزن. وبغرض تحقيق ناتج PDO خالي من اللون نسبيا، ويجب أن تتم تنقية PDO إلى المدى الذي يكون أقل من ١٠,٠٠٠ جزء في المليون، ويفضل أعلى من ١,٠٠٠ جزء في المليون، والأكثر تفضيلا أقل من ١٠٠ جزء في المليون من مكونات ثقيلة فعالة التي تتبع PDO أثناء فصل المركبات المتطايرة الثقيلة عن PDO في خطوة "تكوين المركبات السفلية" في تتابع التقطير distillation .

وبالنسبة للعملية المستمرة، قد يكون من المفضل أن يعاد دوران المكونات الثقيلة (التي يمكن أن تشتمل على مكونات فعالة وغير فعالة) من قاع واحد أو أكثر من مراحل التقطير distillation المتتالية إلى عمود تقطير distillation column "المركبات السفلية" الأصلي. ويكون السبب الخاص لهذا هو أن فاعلية استخلاص PDO الكلية يكون أفضل عندما يكون هناك تيار سحب واحد فقط للمكون الثقيل النهائي من العملية.

ويمكن أيضا إجراء الطريقة موضوع هذا الاختراع بواسطة استبدال واحد أو أكثر من أعمدة التقطير distillation columns بوحدة ومض أو تبخير التي تعمل على خطوة فصل واحدة.

شرح مختصر للرسومات

شكل ١ هو رسم تتابعي للطريقة موضوع الاختراع

شكل ٢ هو تحليل كروماتوجرافي للغاز للتقطير distillation في الدورة الأولى لمثال ١

شكل ٣ هو تحليل كروماتوجرافي للغاز للتقطير distillation في الدورة الثانية لمثال ٢

الوصف التفصيلي

يعتبر 1,3-propanediol (PDO) مادة وسطية في انتاج polyesters للألياف fibers والأفلام films. وقد يتم صنع PDO في عملية من خطوتين يتضمن على المعالجة بالفورميل hydroformylation في وجود الهيدروجين المحفزة catalyzed hydroformylation لـ ethylene oxide بواسطة التفاعل مع الغاز التخليقي synthesis gas ، H_2/ CO، إلى 3-hydroxypropanal (HPA) المتوسط. ويتم بعد ذلك هدرجة HPA hydrogenated لتكوين PDO. ويمكن إجراء عملية المعالجة بالفورميل hydroformylation في وجود الهيدروجين الابتدائية عند درجات

حرارة أكبر من ١٠٠°م وعند ضغوط عالية للغاز التخليقي synthesis gas لتحقيق معدلات عملية.

ويمكن أن يتم صنع PDO بواسطة طرق أخرى. فعلى سبيل المثال، هناك عملية تستخدم على نطاق تجاري تنتج PDO بواسطة تفاعل acrolein مع الماء. ولقد اقترح تحليق أساسه حيوي لـ PDO، عن طريق التخمر المباشر للشحنات الخام الحيوية، الذي يبدأ مباشرة لـ PDO، او عن طريق انتاج 3-hydroxypropionic acid كمادة وسطية.

وفي عملية المعالجة بالفورميل hydroformylation في وجود hydrogenation المبينة أعلاه، فإنه يتم انتاج PDO الخام لسهولة عن طريق التقطير distillation الجوي لإزالة الماء، بقايا المذيب و ethanol/propanol أو النواتج المصاحبة المتطايرة. ويمكن أن يستخدم PDO، من بين مركبات عديدة. كمادة متفاعلة في بلمرة polymerization متعدد استر. وتتطلب التنقية الأخرى إزالة مواد أولية لتشكيل الأجسام الملونة color body ، مشتملة على carbonyls ، وشقات أحادية المجموعة الوظيفية التي تعمل على تحديد الوزن الجزيئي في بلمرة polymerization polytrimethylene terephthalate (PTT) من PDO. وتم مسبقا تكوين درجة النقاوة اللازمة كما سبق عن طريق خصائص polymer النهائي. وهذا كان صعبا حيث أنه في العديد من الأحيان لا يتم صنع البوليم حتى بعد شهور من صنع PDO.

ومن الصعب انتاج PDO به نسبة منخفضة من carbonyl (يحتوي على أقل من ١٠٠ جزء في المليون "كربونيل" أو مواد أولية لتشكيل carbonyl) من مادة عملية المعالجة بالفورميل hydroformylation في وجود الهيدروجين hydrogenation المبينة سابقا. ويمكن لمحاولات بديلة للتقطير distillation ، تشتمل على امتصاص absorption و/ أو المعالجة treatment بها راتينج تبادل أيوني ion exchange resin ، ذرات كربون، zeolites ، الخ، استخلاص السائل، وتقطير

distillation استخلاص، أن تعمل على تقليل carbonyls إلى نسب منخفضة، أو تتطلب معدات فصل أو مواد تنقية باهظة. وتعمل الهدرجة hydrogenation العنيفة لإزالة كمية صلبة من acetal او المواد الأولية لتشكيل الأجسام الملونة color body ولكن تلزم تكلفة إجمالية كبيرة في إمكانية الهدرجة hydrogenation .

٥ ووجد أن هذا الاختراع يكون اقتصادي وناجح في إنتاج PDO من نوع polymer .

ويعمل مخطط تنقية PDO موضوع هذا الاختراع على حل المشاكل الناتجة بواسطة "التقطير الفعال reactive distillation " في عمود التقطير distillation column الأولي، مما يؤدي إلى التلوث بشائبة acrylate من القمة إلى القاع عبر العمود column . ويجعل تكوين 3-hydroxypropyl acrylate الخفيفة من ester of 3-hydroxypropionic acid الثقيل و PDO في ١٠ عمود التقطير distillation column الأول من الضروري استخدام عمود ثاني لانتاج PDO خالي من acrylate ، بغض النظر عن عدد المراحل النظرية المستخدمة.

ويمكن أن يستخدم هذا الاختراع لتنقية PDO مصنع بواسطة أي من الطرق السابقة أو أية طريقة أخرى. وإذا استخدمت مذيبات solvents أخرى غير الماء، فإن تلك المذيبات solvents تتم إزالتها بعد التعامل بواسطة أية طريقة تقليدية. وإذا كان المذيب هو الماء، فعندئذ يفضل أن يزال ١٥ في جهاز تجفيف، مثل عمود التقطير distillation column ، وفيها تتم إزالة PDO المجفف ويصبح تيار الشحنة لعملية التنقية، وبصفة خاصة "خطوة تقطير distillation " المركبات السفلية" موضوع هذا الاختراع.

وقد يتم تجزئة التقطير distillation التقليدي إلى أي عدد من الأعمدة أو مراحل الدفعات، وفيها تتم إزالة النواتج الأخف والأعلى تطايرا بدرجة كبيرة أولا، متبوعة بإزالة النواتج أو الشوائب ٢٠ ذات قابلية التطاير الأقل المتتالية. وتعمل الطريقة موضوع هذا الاختراع على عكس ترتيب

التقطير distillation . ويجب أن تستكمل خطوة " المركبات السفلية" الغير تقليدية موضوع هـذا الاختراع وذلك بغرض انتاج PDO عالية النقاوة بها نسبة منخفضة من مواد التشـكيل الأوليـة للاجسام الملونة.

وهذا التتابع يكون غير تقليدي حيث أن PDO لا يتم إزالته بعد ذلك طبقا لقابليته للتطاير. وأيضا، ينزل التيار الناتج إلى القاع (يتم اختيار ظروف العملية بحيث تعمل على تشجيع إزالـة النسـبة العالية من المكونات الأثقل لإزالة المكونات الأثقل من الخليط قبل تقطيـر distillation خلـيط (PDO) الناتج مرة أخرى لانتاج PDO عالي النقاوة في خطوة تقطير distillation تالية منفصلة أو عمود تقطير distillation column تالي منفصل.

ويجب أن يجري النزول إلى القاع بطريقة ما بحيث أنه يتم فصل غالبية حمض 3-HP واسترات من هذا الحمض الذي له قابلية للتطاير من PDO من غالبية الناتج PDO.

ومن ثم فإنه بعد ذلك قد يتم أيضا تقطير distillation تيار PDO الناتج بواسطة تلك الطريقة إلى نقاوة عالية في عدم وجود التفاعلات المنضمة على الحمض والنواتج الثانويـة المكونـة مـن الاستر. ويجب أن يهدف النزول إلى القاع لإزالة الحمض الثقيل والشوائب الثقيلة المشتقة من أو الحمض إلى أقل من ١٠٠ جزء في المليون، ويفضل أقل من ١٠٠ جزء في المليون، في تيـار PDO الرئيسي من التقطير distillation الأول. وعلى نحو ثابت، كنتيجـة لفاعليـات الفصـل المحددة في التقطير distillation ، سوف يكون من الممكن فصل كل PDO من المكونات الثقيلة المحتوية على acid ، ومشتقات الـ acid. وبذلك سوف يكون جزء من PDO "مفقودا" بالنسـبة لتيار المكونات الثقيلة. وسوف تعتمد الكمية الكلية من المكونات الثقيلـة بالإضـافة إلـى PDO المتخلف في تيار المكونات الثقيلة على انتقائية مراحل التفاعل المستمدة لتخليق PDO. وبالنسبة

لعملية اقتصادية سوف تمثل الكمية الكلية من النواتج السفلية على نحو نموذجي أقل من ٢٠٪ من تيار الناتج PDO ويفضل أقل من ١٠٪.

ويوضح شكل ١ صورة عامة للطريقة. ويتم شحن PDO الخام كخليط (تيار ١) إلى العمود column أ. وقد تزال بعض المكونات الخفيفة علويا كتيار ٢. وتزال المكونات الثقيلة المشتملة على مكونات ثقيلة فعالة كتيار ٤. ويتم شحن PDO خالي من المكونات الثقيلة نسبيا لتيار ٣) إلى خطوة تقطير distillation ثانية (عمود "ب") ويتم فصله عن المكونات الخفيفة المتبقية (تيار ٥) والثقيلة المتبقية (تيار ٧أ)، مما ينتج ناتج PDO له نقاوة أكبر (تيار ٦). وقد يتم اختياريا شحن المكونات الثقيلة من العمود column "ب" اختياريا خلفيا إلى العمود column "أ" تيار (٧ب) لتحسين استخلاص PDO كما هو مبين مسبقا.

تقطير distillation العملية التي تتم على دفعات لتنفيذ هذا الاختراع في صورة دفعات، يتم شحن ناتج PDO الخام إلى عمود تقطير distillation column (عمود column أ). وعند الرغبة، قد يتم تعريض PDO الخام إلى خطوة مبدئية لإزالة المكونات الخفيفة و/ أو خطوة لإزالة الماء. ويتم إجراء التقطير distillation بواسطة تسخين قاع العمود column للعمل على بدء غليان الخليط. ومن الممارسة الشائعة تشكيل العمود column مبدئيا عند ضغط جوي أو أعلى قليلا، لإزالة المكونات الأخف (الأكثر تطايرا) من الخليط، تحت ظروف (ضغط) حيث قد يتم تكثيف الأبخرة إلى سائل عند الإزالة من قمة العمود column ، بدون الاحتياج إلى نظام تبريد لتبريد البخار بغرض الإسالة.

واختياريا، قد تحتوي نواتج التقطير distillation المقطرة الابتدائية على مذيب وشوائب خفيفة أخرى أو نواتج ثانوية من خطوة التخليق. وبعد إزالة تلك المكونات الخفيفة كناتج تقطير distillation منفصل، فإن التقطير distillation يستمر عن طريق استمرار استخدام حرارة

العمود column ، ونموذجيا مع استعمال تفريغ لتسهيل غليان ذات قابلية التطاير الأقل بشكل متتابع مثل PDO.

وسوف تحتوي نواتج التقطير distillation العلوية على تركيز كبيرة من PDO. ويتم تجميع نواتج التقطير distillation هذه للتقطير distillation التالي.

وقد يجري تقطير distillation "المركبات السفلية" عند أية درجة حرارة وضغط لازمين لتقطير PDO distillation علويا من تيار المكونات الثقيلة. وإذا تم إجراء التقطير distillation عند ضغط جوي أو أعلى قليلا (١٠٠إلى ١٣٠ كيلو باسكال)، فإن درجة الحرارة اللازمة للمركبات السفلية الثقيلة سوف تزيد عن ٢٠٠°م وعالية مثل ٢٥٠°م. وقد يحدث تحلل آخر لـ PDO إلى شوائب الناتج الثانوي تحت تلك الظروف. وبذلك يكون من المفضل إجراء تقطير distillation تحت ظروف تفريغ جزئي في العمود column ، مع ضغط مطلق يتراوح من ٠,١ إلى ٣٠ كيلو باسكال، والأكثر تفضيلا ١ إلى ١٠ كيلوباسكال kPa ، ودرجة حرارة نهائية للمركبات السفلية (لعملية الدفعات) تتراوح من ١٤٠°م إلى ١٩٠°م، والأكثر تفضيلا ١٥٠ إلى ١٧٠°م. وبوجه عام، يؤدي الضغط المطلق الأقل (التفريغ الأعلى) إلى درجة حرارة أقل لمركبات التقطير distillation السفلية وتحلل أو تفاعل أقل الناتج PDO على حساب تكاليف أعلى لمعدات التفريغ.

وباستمرار التقطير distillation ، سوف تنخفض نسبة PDO في نواتج التقطير distillation العلوية، مما يؤدي إلى نواتج تقطير distillation سفلية من مكونات ثقيلة. ويتم إهمال تلك المكونات كنتيجة لخطوة "تكوين المركبات السفلية" في تتابع التقطير distillation . ويمكن للمكونات الفعالة في المركبات السفلية خلافا لذلك أن تمنع إنتاج نواتج التقطير distillation العالية النقاوة من PDO (نتيجة للتكوين المبين أعلاه من 3- hydroxypropyl acrylate).

وبعد إزالة وفصل نواتج تقطير distillation المكونات الثقيلة، فإنه يتم إعادة اتحاد نواتج التقطير distillation العلوية المختلفة المحتوية أساسا على PDO أو يتم شحنها بشكل منفصل إلى خطوة تقطير distillation منفصلة، حيث يتم تكرار العملية. وحيث أن، المكونات الأثقل المحتوية على مكونات ثقيلة فعالة لم تعد متواجدة للتركيزات كبيرة، فإن التقطير distillation قد يجري بالطريقة العادية. وسوف يتم إنتاج ناتج تقطير distillation ابتدائي من شوائب خفيفة أو متطايرة، ومن الممكن جزئيا كنتيجة لتحلل المكونات الثقيلة أثناء خطوة التقطير distillation المتقدمة. وبعد إزالة المكونات الخفيفة، قد يتم الحصول على نواتج تقطير distillation بها PDO ذي نقاوة أكبر. وقد يتم مرة أخرى الحصول على ناتج تقطير distillation المركبات السفلية المركز في شوائب ثقيلة. وعلى أية حالة، سوف تغير تكون الأجزاء السفلية هذه من خطوة التقطير distillation التالية بعد "تكوين المركبات السفلية" بها تركيزات منخفضة من المكونات الثقيلة أو المواد الأولية لتشكيل الأجسام المكونة، نموذجيا أقل من ١٠٠ جزء في المليون، ويفضل أقل من ١٠٠ جزء في المليون، من carbonyl أو المواد الأولية لتشكيل الأجسام الملونة color body .

وعند الرغبة نجد أن نقاوة الناتج PDO المرغوب فيها لا يتم الحصول عليها نتيجة لتحديدات في فاعلية الفصل التي تظهر بواسطة اختيار خاص لعمود التقطير distillation column ، وقد يعاد اتحاد نواتج التقطير distillation الفنية بـ PDO وتعريضها مرة أخرى إلى تقطير distillation آخر. وقد تنشأ الحاجة لإجراء تقطير distillation ثالث جزئيا من الفصل الغير كامل لكل المكونات الثقيلة الفعالة في فصل "المركبات السفلية" الابتدائي، أو قد يكون ذلك مرغوبا فيه ببساطة لإحداث المزيد من مراحل الفصل بشكل فعال للمكونات الأخرى التي يصعب فصلها من PDO.

وصف العملية المستمرة

يبين شكل ١ تمثيل نموذجي لعملية تقطير distillation متواصل تجسم هذا الاختراع. قد يتم اختياريا تعريض PDO الخام إلى واحد أو أكثر من مراحل التنقية و/ أو التقطير distillation و/ أو التخفيف لإزالة الماء أو جزء من المكونات الخفيفة قبل الدخول في "عمود المركبات السفلية bottoming column " "أ" كتيار ١. ويتم إزالة المكونات الثقيلة، التي قد تشتمل على مكونات فعالة من حمض 3-HP و/ أو dihydroxyester المتكون عند 3-HP acid عن طريق PDO، من خليط التفاعل في تيار "خطوة تكوين المركبات السفلية" ٤. وقد يتم اختياريا فصل المكونات الخفيفة من PDO كتيار ٢، مع إزالة PDO كتيار ٣. وكبديل، قد تزال كل من المكونات الخفيفة وPDO كتيار مفرد للمركبات العلوية في خطوة تقطير distillation واحدة. وفي كل الحالتين، يتم شحن تيار PDO إلى خطوة التقطير distillation التالية في العمود column ب.

ويتم شحن تيارات غنية بـ PDO من العمود column أ إلى العمود column ب لمزيد من التنقية. وقد تتواجد مكونات ثقيلة متبقية ويمكن أن تزال عن طريق تيار المركبات السفلية ٧أ. وهذا التيار سوف يحتوي على كمية اقل كبيرة من المكونات الثقيلة الفعالة عن تلك المتواجدة في قاع عمود أ (تيار ١٤. وقد يعاد دوران تيار المكونات الثقيلة اختياريا إلى العمود column أ، كما هو مبين للتيار ٧ب، لتحسين الاستخلاص الكلي لـ PDO.

ويتم فصل المكونات الخفيفة (تيار ٥) من PDO (تيار ٦) في عمود ب. وكبديل، قد يتم انتاج كل من التيارين كناتج تقطير distillation علوي ويوجه إلى عمود آخر لفصل PDO عن المكونات الخفيفة. وقد ينتج جزء من المكونات الخفيفة في التيار ٥ من تحلل المكونات الثقيلة في قاع عمود أ. ويعتبر 3- hydroxypropyl acrylate أحد تلك الأنواع. ويعمل هذا التفاعل على إعاقة

انتاج PDO العالي النقاوة من العمود column أ (تيار ٣) بغض النظر عن عدد المراحل النظرية التي تم الحصول عليها (مقياس لفاعلية فصل عمود التقطير distillation column) في عمود column أ.

ويكون العنصر الهام لعملية عمود التقطير distillation column الأول هو أنه يتم اختيار الظروف لإزالة الكمية القصوى، التي نرجو أن تكون فعليا هي كل، المكونات الثقيلة الفعالة عن طريق تيار المركبات السفلية ٤. وسوف تعتمد كمية المكونات الثقيلة التي يجب إزالتها على انتقائية خطوة التحضير الخاصة بتفاعل PDO. ونموذجيا، سوف يشتمل هذا التيار أساسا على كل نواتج التفاعل الثانوية الثقيلة، التي بالنسبة لعملية اقتصادية سوف تتضمن على نحو نموذجي على أقل من ٢٪ من تيار الناتج PDO، ويفضل أقل من ٨٠٪ من تيار الناتج PDO. ولا يمكن أن يغلي العمود column الأول بشكل كبير جدا وإلا سوف تنتقل المكونات الثقيلة الفعالة إلى عمود التقطير distillation column الثاني وسوف تعمل الشوائب الفعالة الثقيلة الغير مرغوب فيها على تلويث PDO الذي يترك ذلك العمود column ، وتتفاعل مرة أخرى في العمود column الثاني وبوجه عام، يكون الهدف هو تحقيق نسبة من المكونات الثقيلة الفعالة في PDO، ويترك العمود column الأول قدرها أقل من ١٠,٠٠٠ جزء لكل مليون، ويفضل أقل من ١٠٠٠ جزء لكل مليون، والأكثر تفضيلا أقل من ١٠٠ جزء لكل مليون.

وعلى نحو ثابت، سوف "يفقد" جزء من PDO مع التيار السفلي للمكونات الثقيلة ٤، حيث أنه نتيجة لفاعلية الفصل المحدودة في التقطير distillation ، لن يكون من الممكن فصل كل PDO في تيار الناتج PDO بينما يتم الحفاظ على كل المكونات الثقيلة الفعالة في تيار المكونات السفلية الثقيلة. ونموذجيا، سوف تكون كمية الفقد في PDO مع تيار المكونات الثقيلة أقل من ٥٠٪ من معدل تدفق الكتلة لهذا التيار (بالنسبة لعملية اقتصادية). وقد يتم تعريض تيار المركبات السفلية

إلى مراحل تنقية أخرى (استخلاص، تقطير distillation مرة أخرى، هدرجة hydrogenated) لاستخلاص جزء من PDO هذا.

طريقة تطبيق الاختراع صناعيا

الأمثلة

مثال ١

تم الحصول على تيار متوسط مائي خام يتضمن على ٢٧,٥٪ من 1,3-propanediol (PDO)، مع نواتج ثانوية للتفاعل خفيفة وثقيلة، عن طريق المعالجة المستمرة بالفورميل في وجود الهيدروجين hydroformylation لـ ethyleneoxide في وحدة اختيارية سعتها ٣ لتر مع الفصل بواسطة الاستخلاص بالماء. وتم تحليل العينة، وتحديد أنها تحتوي على ٠,٣ وزن٪ من حمض ضعيف (3-hydroxypropionic acid) الذي تم معادلته جزئيا إلى pH ٥,٧ عن طريق إضافة sodium hydroxide . وتم بعد ذلك إزالة جزء من الماء بواسطة التقطير distillation الومضي المستمر على الوحدة الاختبارية.

تم شحن ١٠٠,٠ جم من هذه المادة إلى تركيبة تقطير distillation يتم على دفعات تتضمن على عمود مغلف ومفرغ له قطر ١ بوصة ومحشو بحشوات تقطير distillation فلزية بارزة ٢٧ بوصة. وتم إجراء تقطير distillation ابتدائي عند ضغط جوي (٧٦٠ مم زئبق؛ ١٠٠ كيلو باسكال) لإزالة الجزء المتبقي من الماء والمركبات المتطايرة الخفيفة، مما انتج ٤٩٨ جم من الناتج ثم تحليله عند ٩٣ وزن في المائة من ٣,١- PDO.

وبعد ذلك استخدم تفريغ لتحقيق ١٣ إلى ١٨ مم Hg (١,٧ إلى ٢,٤ كيلو باسكال) وتم تسخين دورق التقطير distillation إلى ١٢١ إلى ١٢٤°م لإحداث التقطير distillation وتنقية PDO.

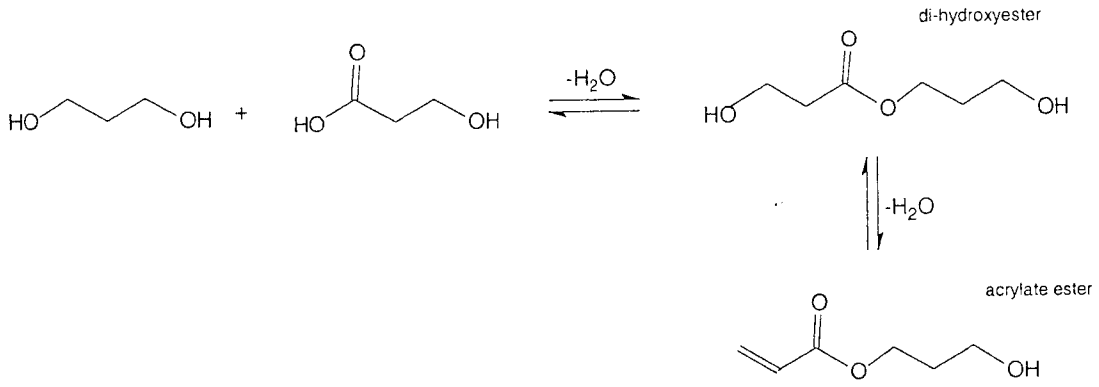
وتم ضبط نسبة الارتجاع ٤ إلى ١٠ : ١ ارتجاع / سحب عن طريق مجزئ ارتجاع على فوهة عمود التقطير distillation column .

وتم فصل "نواتج" التقطير distillation (المعرفة هنا بأنها نواتج التقطير distillation التي يتم تجميعها من قمة عمود التقطير distillation column) في أجزاء ٢٢ إلى ٣٨ جم وتحليلها بواسطة الفصل الكروماتوجرافي (gc). ويوضح شكل ٢ النتائج التي تبين استخلاص ١٤,١ جم من cyclic acetal MW132 (2-hydroxyethyl-1, 3-dioxane ناتج تكثيف PDO بواسطة HPA) الذي يناظر التركيز الابتدائي الذي تم حسابه الذي قدره ١,٤١ وزن٪، بالنسبة للقيمة المقاسة بواسطة الفصل الكروماتوجرافي والتي قدرها ١,٥٧ وزن٪ (توافق جيد). وأوضح هذا الاختبار أن hydroxyacetal MW132 اكثر تطايرا من PDO. ومن ثم، فإنه قد تم إزالة acetal MW132 في نواتج التقطير distillation الأولي، مما انتج PDO خالي من هذه الشائبة لاحقا في التقطير distillation .

وهناك أنواع جديدة لم تكن واضحة في الشحنة الابتدائية اصبحت ظاهرة وسائدة في نواتج تقطير distillation الدفعات الأخيرة. وأوضح تحليل مطيافية الكتلة أنها عبارة عن 3-hydroxypropyl acrylate. واوضح اتزان الكتلة acrylate الظاهرة في نواتج التقطير distillation أن ٠,٨ وزن٪ يجب أن تتواجد في الشحنة الأصلية للتقطير distillation . ولم يوضح التحليل الكروماتوجرافي دليل على هذه الأنواع، على أية حالة، مع انحلال قدرة أقل من ٠,٠٥ وزن٪.

وعلى الرغم من الزيادة في نواتج التقطير distillation المتتالي الذي يتم على دفعات (شكل ٢)، إلا أن هذه الأنواع لم تكن واضحة أيضا بتركيزات يمكن قياسها في المركبات السفلية للتقطير distillation .

ويوضح هذا السلوك تكوين فعال للانواع المتطـــايرة أثنـــاء التقطيـــر distillation . وتتواجـــد الكربالات المحتمل تكوينها من 3-hydroxypropionic acid المعروف في الشحنة الابتدائية، بعـــد الاسترة esterification بواسطة PDO ونزع beta-hydroxy.



٥ مثال ٢: إعادة تقطير distillation الناتج العلوي.

تم نقل المكونات الثقيلة المتخلفة من دورق التقطير distillation متبوعا بالتنظيف المريض. وتم بعد ذلك إعادة مزج "نواتج تقطير distillation " الناتج العلوي وشـــحنها إلـــى وعـــاء التقطيـــر distillation ، خالية من المكونات الثقيلة. وأجرى التقطير distillation تحت نفس الظروف كما سبق. وعلى أية حالة، تم تقليل كل من شائبة acetal MW132 و acrylate بواسطة نواتج التقطير distillation العلوية المتتالية، بحيث يمكن الآن الحصول على ناتج تقطيـــر PDO distillation ١٠ خالي بدرجة كبيرة من تلك الشوائب. وهذا السلوك مميز للتقطير distillation البســـيط لإزالـــة الشوائب الخفيفة من ناتج PDO أثقل، في عدم وجود تفاعل. وتبين النتائج في شكل ٣.

عناصر الحماية

١- طريقة لتنقية خليط خام من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol تتضمن على:

طريقة لتنقية خليط PDO خام في تتابع تقطيري distillation معكوس يتضمن على:-

(أ) الإزالة الاختيارية للماء أو مذيبات solvents أخرى من خليط ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol الخام؛

(ب) تقطير distillation خليط ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol الخام تحت ظروف تعمل على زيادة فصل مكونات الخليط التي تكون أثقل من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol إلى الحد الأقصى من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol والمكونات التي تكون أخف من 1,3-propanediol؛

(ج) سحب تيار يحتوي على غالبية ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol على الأقل وجزء على الأقل من مكونات الخليط التي تكون أخف من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol؛ و

(د) تقطير distillation تيار (ج) لفصل ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol من المكونات في التيار التي تكون أخف من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol واية مكونات متبقية تكون أثقل من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol.

٢- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ فيها يتم إجراء التقطير distillation على دفعات مع إزالة المكونات الثقيلة مثيل تقطير distillation التيار (ج).

٣- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ فيها يتم إجراء التقطير distillation بشكل شبه مستمر حيث يتم تخزين التيار (ج) الفترة زمنية قبل الخطوة (د).

٤- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ فيها يتم إجراء التقطير distillation بشكل مستمر بواسطة اثنين على الأقل من أعمدة التقطير distillation columns التي فيها تتم إزالة المكونات التي تكون أخف من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol من عمود التقطير distillation column الثاني أو الأخير في تيار من المركبات العلوية التقطيرية distillation .

٥- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٤ فيها يتم إعادة دوران تيار مركبات التقطير distillation السفلية من عمود التقطير distillation column الثاني على الأقل إلى عمود التقطير distillation column الأول.

٦- الطريقة وفقاً لعنصر الحماية ٤ فيها يتم تقطير distillation تيار عمود مركبات التقطير distillation العلوية من عمود التقطير distillation column الثاني أو الأخير لاستخلاص ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol إضافي.

٧- الطريقة وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية ١ إلى ٦ حيث يحتوي على تيار (ج) على كمية أقل من المكونات التي تكون أثقل من ٣,١- بروبان دايول ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol عما هو موجود في المخلوط (ب).

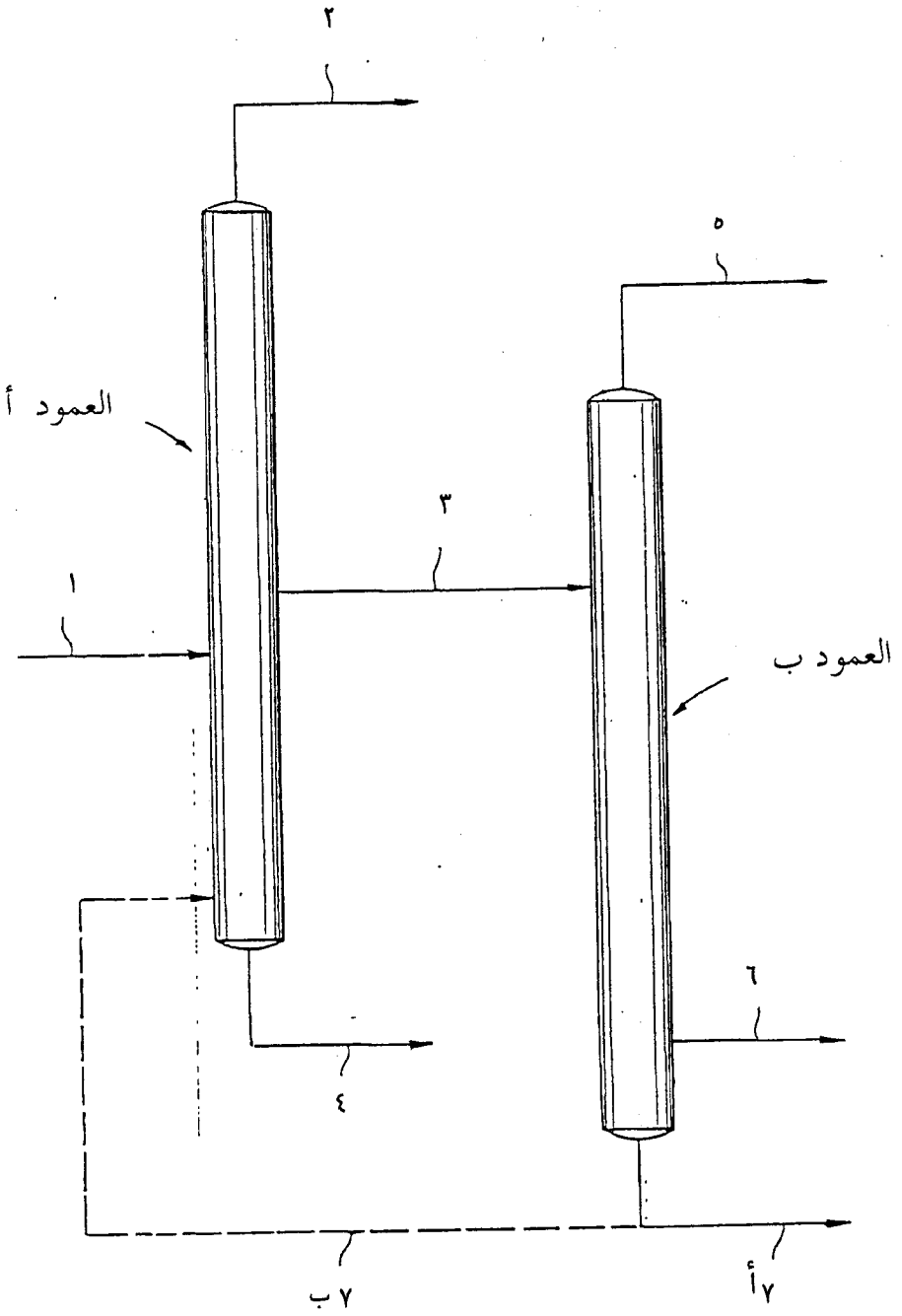
٨- الطريقة وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية ١ إلى ٧ حيث يحتوي على تيار (ج) على ما لا يزيد عن ١ وزن في المائة من المكونات التي تكون أثقل من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol.

٩- الطريقة وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية ١ إلى ٨ فيها يحتوي التيار (ج)

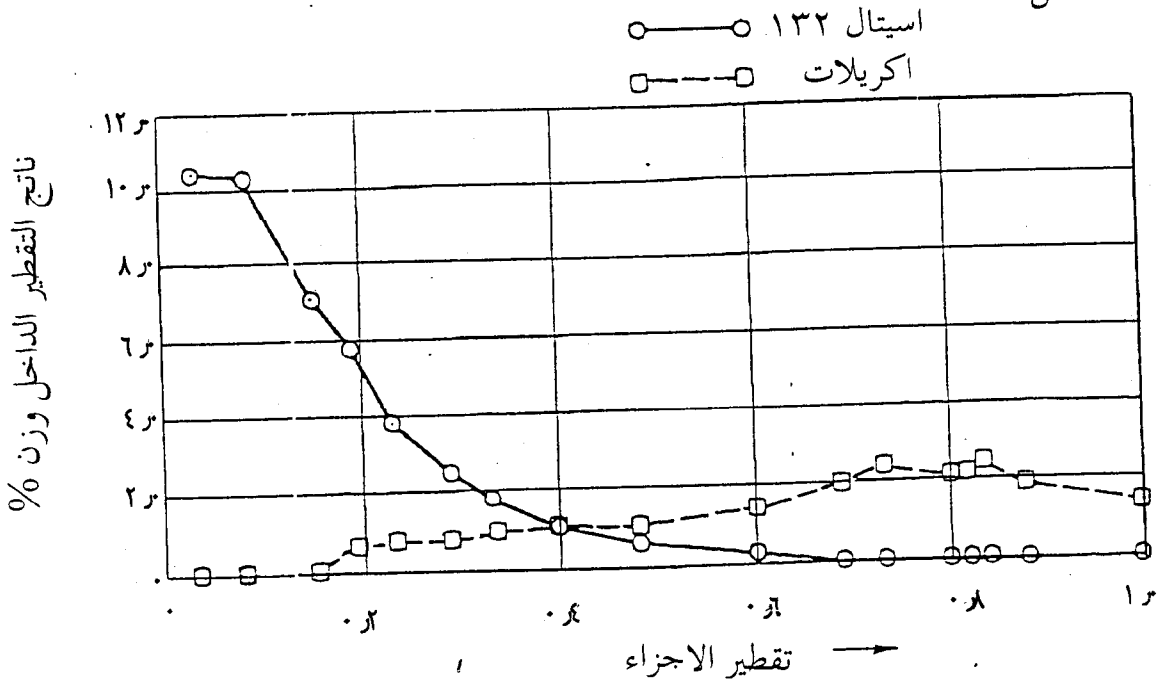
على ما لا يزيد عن ١٠٠٠ جزء في المليون من المكونات التي تكون أثقل من ٣,١- بروبان دايول 1.3-propanediol.

١٠- الطريقة وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية ١ إلى ٩ فيها يتم استبدال واحد أو أكثر من أعمدة التقطير distillation columns بواسطة وحدة ومض أو وحدة تبخير.

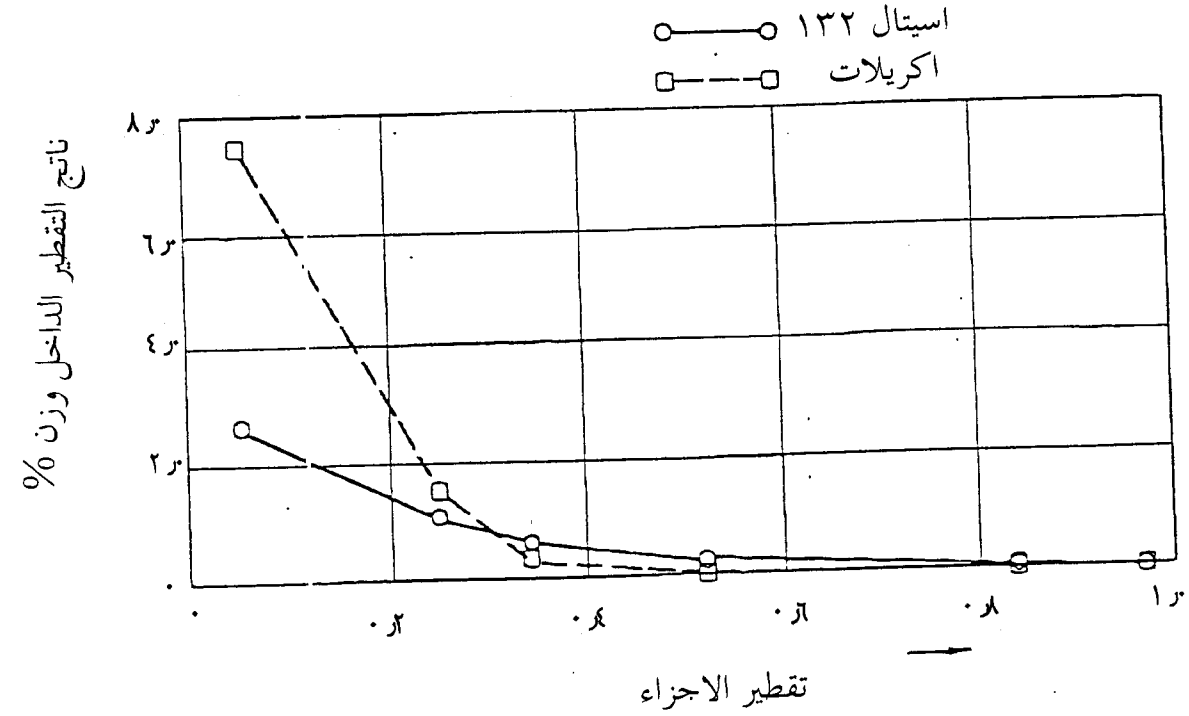
شكل ١



شكل ٢


اسيتال ١٣٢
اكريلات
ناتج التقطير الداخل وزن %
١٢ر
١٠ر
٨ر
٦ر
٤ر
٢ر
٠
٠ر٢
٠ر٤
٠ر٦
٠ر٨
١ر
تقطير الاجزاء

شكل ٣


اسيتال ١٣٢
اكريلات
ناتج التقطير الداخل وزن %
٨ر
٦ر
٤ر
٢ر
٠
٠ر٢
٠ر٤
٠ر٦
٠ر٨
١ر
تقطير الاجزاء