



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٢١٨٢

[45] تاريخ المنح: ١٤٣٠/٠٢/٣٠ هـ

الموافق: ٢٠٠٩/٠٢/٢٥ م

[12] براءة اختراع

[51] التصنيف الدولي (IPC ⁸): G01N 33/00, C07D 301/12	[72] اسم المخترع: توماس بيورمان، جواكويم هينريك تيلز
[56] المراجع:	[73] مالك البراءة: بي ايه اس اف اكتنجلشافت
US ٤٦٧٠٣٨٥ ١٩٨٧/٠٦/٠٢ م	عنوانه: لودويجشافين، ٧٠٥٦، المانيا
US ٥٠٦٦٤٦٢ ١٩٩١/١١/١٩ م	جنسيته: المانية
US ٦٠٣٧٤٨٤ ٢٠٠٠/٠٣/١٤ م	[74] الوكيل: ناصر علي كدسة
	[21] رقم الطلب: ٠٢٢٢٠٦٦٧
	[22] تاريخ الإيداع: ١٤٢٢/١١/٢٣ هـ
اسم الفاحص: متعب بن شائع الدوسري	الموافق: ٢٠٠٢/٠٢/٠٦ م

[54] اسم الاختراع: طريقة لتحديد بيروكسيد هيدروجين في

مسار العملية

Method for the online determination of hydrogen peroxide

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الحالي بعملية لتحديد محتوى

بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في

مسار العملية في خليط ناتج في تفاعل كيميائي مشتملة

على الخطوات التالية على الأقل:

١. خلط الخليط المشتمل على بيروكسيد الهيدروجين

مع عامل كاشف reagent واحد على الأقل قادر

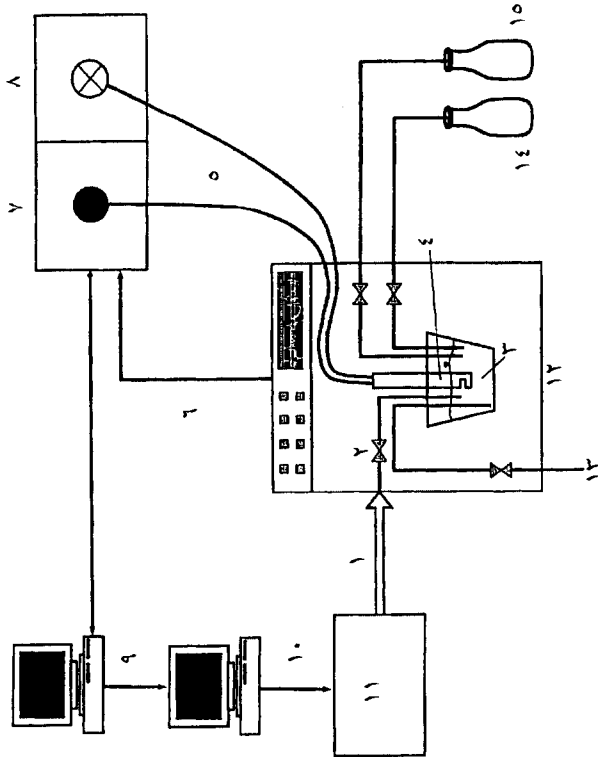
على تشكيل مادة يمكن الكشف عنها بطرق بصرية

عند التفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين لتشكيل هذه

المادة.

٢. تحديد كمية المادة الموجودة عن طريق قياس

امتصاصها المعين في نطاق طول موجي ملائم.



الشكل (١)

عدد عناصر الحماية (١٢) ، عدد الأشكال (٣)

طريقة لتحديد بيروكسيد هيدروجين في مسار العملية

Method for the online determination of hydrogen peroxide

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق الاختراع الحالي بطريقة لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في مسار العملية في خليط ناتج في تفاعل كيميائي وأيضاً بعملية أكسدة الالكين alkene بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في وجود حفاز زيوليت zeolite حيث تتكامل فيها هذه الطريقة. ٥

يتحدد عموماً تحويل المواد البادئة في التخليق الكيميائي من تركيزها في محلول التخليق أو خليط المنتج من التخليق. بصفة خاصة في حالة إجراء التفاعلات باستمرار، من المرغوب عادة الاحتفاظ بتحويل واحدة أو أكثر من المواد البادئة في نطاقات ضيقة. لتحقيق هذا، من الضروري أخذ عينات من خليط التخليق عند فترات زمنية محددة أثناء عملية التخليق ومن الضروري أيضاً تحديد تركيز المادة البادئة ذات الصلة في هذه العينات. عندما ينحرف التركيز المتخلف للمادة البادئة الموجودة في الخليط المنتج عن القيمة المثالية الموصوفة، فمن الممكن، على سبيل المثال، إعادة ضبط إضافة المواد البادئة أو تعديل شروط التفاعل (مثلاً درجة الحرارة أو الأس الهيدروجيني) لجعل التحويل مرة أخرى عند القيمة المطلوبة. ١٠

تعتبر تفاعلات الأكسدة التي تستخدم بيروكسيد الهيدروجين هي حالة هامة بصفة خاصة. ١٥

لتحديد تركيز بيروكسيد الهيدروجين في خليط ناتج في تفاعل كيميائي، تتاح عموماً طرق تحليلية عديدة للشخص الماهر في الفن. بصورة أساسية، يمكن تحديد بيروكسيد الهيدروجين من الناحية الكمية ومن ناحية الجودة بالاستفادة من خواصه التأكسدية والاختزالية. على سبيل المثال، يمكن الكشف عن بيروكسيد الهيدروجين كيمياً بواسطة التفاعل مع ٢٠

محلول titanium(IV) oxide sulfate. يتم الحصول على لون أصفر شديد كنتيجة لتشكيل معقد titanium(IV) peroxy. إن طريقة أخرى للكشف عن الجودة هي التفاعل مع محلول potassium dichromate و sulfuric acid مخفف، مما يؤدي إلى محلول التفاعل الذي يصبح لونه

أزرق. على صعيد آخر، يجرى التحديد الكمي، مثلا، بواسطة المعايرة التي تقيس مستوى الأكسجين oxygen مع potassium permanganate، sodium iodide أو cerium(IV) sulfate، كما هي معروفة للشخص الماهر في الفن.

قد تنشأ صعوبات في تحليل بيروكسيد الهيدروجين من وجود peroxides مائية عضوية، على سبيل المثال peroxypropanols مائية، في محلول التحليل، وذلك بسبب تفاعل هذه المركبات أيضا مع KMnO_4 ، NaI و cerium(IV) sulfate.

يعد بالمثل تحديد بيروكسيد الهيدروجين مشكلة عندما تكون الكمية المراد تحديدها قليلة للغاية، أي عموما أدنى من ١٪ بالوزن.

تحدث مشكلة إضافية عندما يكون الخليط المراد فيه تحديد تركيز بيروكسيد الهيدروجين معقدا بطبيعته، أي عندما تتواجد المواد الإضافية بغض النظر عن المادة المراد تحديدها في محلول التحليل. تكمن الأمثلة التي سوف يتم ذكرها في المواد البادئة الإضافية غير المتفاعلة والمنتجات الثانوية المتشكلة بجانب المنتج الرئيسي.

لذلك، قد لا يجرى مباشرة وبصفة عامة تحديد بيروكسيد الهيدروجين في محاليل التخليق التي بها تركيز منخفض من بيروكسيد الهيدروجين و/أو لها طبيعة معقدة بواسطة قياسات مثل الامتصاص الضوئي optical absorption، الانعكاس reflection أو الانبعاث emission، مثلا الاستشعاع fluorescence أو الوميض الفوسفوري phosphorescence.

علاوة على ماسبق، يفشل قياس امتصاص بيروكسيد الهيدروجين في منطقة الأشعة تحت الحمراء قريبة، مثلا الفحص المجهرى الطيفي FT-NIR في نطاق من ٤٦٣١ إلى ٥١٤٠ سم^{-١}، وهذا للأسباب المذكورة أعلاه وأيضا بسبب تدخل الماء و peroxides المائية العضوية.

علاوة على هذا، يكون قياس امتصاص بيروكسيد الهيدروجين في منطقة الأشعة فوق البنفسجية، مثلا قياس امتصاص UV عند ٢٥٤ أو ٢٨٠ نانومتر، مناسباً للتحديد الموثوق به لتركيز hydrogen peroxide فقط في محاليل الماء/ methanol. عندما تتواجد بيروكسيد الهيدروجين العضوية في محلول التخليق، لا يكون بعدئذ التحليل الموثوق به لأجل بيروكسيد الهيدروجين بهذه الطريقة ممكنا.

على العكس من هذا، تكون طرق قياس شدة اللون مناسبة تماما للتحديد الانتقائي لأجل hydrogen peroxide في محاليل التخليق التي لها طبيعة معقدة و/أو محتوى منخفض من بيروكسيد الهيدروجين. في هذه الطرق، تتفاعل العينة المراد تحليلها مع عامل كاشف مناسب لتشكيل مادة تمتص أو تشع في منطقة UV /VIS للطيف كما يمكن بذلك تحديدها.

على سبيل المثال، يعتمد تحديد بيروكسيد الهيدروجين بواسطة (طريقة enzymatic peroxidase باستخدام "enzymatic method using peroxidase" على صبغة بيضاء (على سبيل المثال لون بنفسجي لبلورة بيضاء) بواسطة hydrogen peroxide المراد تحديده. يتم تحفيز هذا التفاعل بواسطة peroxidase (مثلا peroxidase فجل حار من نوع II، EC No. 1.11.1.7 (AS reg. No. 9003-99-0). تحدد لاحقا الصبغة المتكونة بالقياس ضوئيا، مثلا عند ٥٩٦ نانومتر في حالة اللون البنفسجي لبلورة بيضاء. تخصص هذه الطريقة لأجل hydrogen peroxide. إن peroxides المائية فقط التي تحرر بسهولة جدا hydrogen peroxide في المحلول يؤدي إلى التدخلات. توصف هذه الطريقة بالتفصيل في:

H. U. Bergmeyer, "Methoden der enzymatischen Analyse", 3rd edition, Vol. II, p. 2297ff, Verlag Chemie, Weinheim (1974).

تكون أيضا (طريقة titanium sulfate method") مناسبة لتحديد قياس شدة اللون كمي لأجل hydrogen peroxide في وجود peroxides مائية عضوية. يتأثر هذا التحديد بصورة ضارة بواسطة فقط peroxides المائية التي تميل إلى تحديد بيروكسيد الهيدروجين في وسط حامضي (مثلا hemiperacetals). تعتمد هذه الطريقة على معقد titanyl peroxo أصفر متشكل بواسطة تفاعل بيروكسيد الهيدروجين الموجود مع عامل كاشف titanium(IV) (على سبيل المثال titanyl sulfate، titanium(IV) chloride أو potassium titanyl oxalate). لدى معقد titanyl peroxo امتصاص قوي عند حوالي ٤٠٨ نانومتر. قد يوجد في الأدبيات تفاصيل الطريقة التي تجرى فيها هذه الطريقة، مثلا في:

Kakac, Z. Vejdelek, "Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen", Volume 1, p. 92ff., Verlag Chemie, Weinheim (1974) or in G. M.

Eisen-berg. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. (1943) 15, 327, ٢٥

والمراجع الأدبية المذكورة هنا.

إن هذه الطريقة، الموصوفة أيضا في مقالة بواسطة "Analyst" C. B. Allsopp (1941), 66, 371، مناسبة لتحديد بيروكسيد الهيدروجين في نطاق تركيز منخفض للغاية يصل إلى ١٠^{-٥} عياري.

٥ إن طريقة ثالثة للقياس السعري التي تكون بالمثل مناسبة للتحديد الانتقائي لأجل بيروكسيد الهيدروجين هي "طريقة cobalt hydrogen carbonate". تعتمد هذه الطريقة على تفاعل بيروكسيد الهيدروجين مع Co(II) ions لتشكيل معقد cobalt peroxo ملون. لهذا المعقد امتصاص قوي للغاية عند حوالي ٢٦٠ نانومتر. قد يوجد وصف تفصيلي لهذه الطريقة في الأدبيات المعروفة للماهرين في الفن، مثلا في:

١٠ Masschelen, W. "Spectrophoto-metric Determination of Residual Hydrogen Peroxide", Water and Sewerage Works, p. 69, August 1977.

إن حساسية هذه الطريقة عالية للغاية، بحيث يمكن الكشف عن، مثلا، تركيزات بيروكسيد الهيدروجين من حوالي ٠.٠٢ جزء في المليون، لكن تمتص أيضا مركبات معينة متشكلة، مثلا، منتجات ثانوية من oxidation لأجل propylene بواسطة بيروكسيد الهيدروجين (مثلا، acetone، الذي له حصة عند طول موجة من $\lambda_c > ٣٣٠$ نانومتر) في هذه المنطقة ١٥ وبذلك تتدخل في تحديد بيروكسيد الهيدروجين. تعد هذه مشكلة محددة عند تركيزات منخفضة للغاية من hydrogen peroxide من حوالي ما يقل عن ١٠٠ جزء في المليون من H₂O₂.

عند إجراء تلك التفاعلات، يجب تحقيق على سبيل المثال oxidation لأجل alkene بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في وجود حفاز zeolite، الحصول على إنتاجية مثلى، لكن في نفس الوقت لابد من تأكيد التحكم المعتمد للتفاعل. لتحقيق هذا، من الضروري مراقبة تركيز hydrogen peroxide في مسار العملية. ٢٠

بصفة عامة، يمكن إجراء طريقة تحليلية تم تمييز نقاط نهاياتها بالقياس ضوئيا بواسطة الأدوات التحليلية الآلية. لذلك فإن استخدامها في عملية التخليق يتم بفضلا بصورة متكررة عن وحدة معالجة البيانات للتقييم أو التحكم في العمليات وتقترن مع العملية فقط بطريقة غير مباشرة، يعني "خارج مسار العملية off-line"، إذا جرى استخدامها. ٢٥

إن الطرق التحليلية المعدة خارج مسار العملية off line المستخدمة لذلك في تحديد بيروكسيد الهيدروجين في عمليات التخليق أثناء التشغيل لها عيب يكمن في التأخير الزمني بين تحديد تركيز بيروكسيد الهيدروجين والضبط اللازم لشروط التخليق.

بسبب هذا التأخير الزمني، لا يمكن أن تتكيف شروط التخليق مع محتوى بيروكسيد الهيدروجين المتغير بسرعة وبدرجة كافية. لذلك، لا يستمر التخليق بصورة مثلى لهذه المرة حتى يتم الضبط. أثناء هذا الوقت، قد تحدث، مثلا، زيادة في تشكيل المنتجات الثانوية. يؤدي هذا في المقابل إلى تقليل إنتاجية المنتج الفعلي مما يصعب بدرجة أكبر من تطوره.

للسبب المذكورة، يكون لذلك من الصعب عمليا تحسين الكفاءة الاقتصادية لعمليات التخليق، على سبيل المثال oxidation لأجل alkenes بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في وجود حفاز فيما يخص إنتاجية ونقاء المنتج، وذلك بمراقبة تركيز بيروكسيد الهيدروجين.

علاوة على هذا، بالتحديد في حالة المواد البادئة مثل بيروكسيد الهيدروجين التي تميل للخضوع إلى تفاعلات التفكك الطاردة للحرارة، فمن غير المرغوب أن تسمح اعتبارات الأمان بأن يظل تركيز هذه المواد في خليط التخليق غير متحكم فيه لأي فترة زمنية. إن بيروكسيد الهيدروجين غير المتفاعل الموجود بهذه الطريقة في خرج التخليق يمكن أن يؤدي إلى حالات غير آمنة مثل تفاعلات التفكك المتفجرة، مثلا في التطور اللاحق للمنتج.

لذلك من المفيد، بصفة خاصة في حالة تفاعلات الدفعة الواحدة أو شبه الدفعة، أن يكون هناك مراقبة في مسار العملية لتركيز بيروكسيد الهيدروجين المتاح للتمكن من تفادي تراكم بيروكسيد الهيدروجين بتركيزات عالية بدرجة غير مسموح بها والذي قد يشكل خطرا على المحافظة على الأمان.

في حالة oxidation في مفاعل مستمر، من الهام مراقبة المحتوى المتخلف (وبذلك أيضا التحويل) لأجل بيروكسيد الهيدروجين في الوقت الفعلي ومن الهام أيضا الحفاظ عليه داخل الحدود مسبقا التحديد بواسطة التغييرات في شروط التفاعل (مثلا درجة الحرارة، الأس الهيدروجيني أو كميات المادة البادئة). يمكن تحقيق هذا أيضا بواسطة التحديد الملائم في مسار العملية.

قد يكون تحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين في مسار العملية هام جدا بصفة خاصة عند إجراء تفاعل oxidation باستمرار في وجود حفاز له نشاط حفزي غير ثابت (مثلا بسبب إخماده). للتقيد بالقيمة الموصوفة مسبقا لمحتوى بيروكسيد الهيدروجين المتخلف في تلك الحالة، فبالإكيد من الضروري ضبط شروط التفاعل باستمرار للتعويض عن النشاط الحفزي المتغير. ٥

يكنم غرض الاختراع الحالي في توفير طريقة تحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين في مسار العملية وعملية oxidation لأجل alkenes بواسطة بيروكسيد الهيدروجين التي تتكامل معها تلك الطريقة، وذلك للتمكن من تفادي العيوب المذكورة مسبقا.

وجد أنه يمكن تحقيق هذا الغرض بطريقة لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين في مسار العملية في الخليط الناتج في تفاعل كيميائي، حيث تشتمل الطريقة على الخطوات التالية على الأقل:

١. خلط الخليط المشتمل على بيروكسيد الهيدروجين مع عامل كاشف واحد على الأقل قادر على تشكيل مادة يمكن الكشف عنها بطرق بصرية عند التفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين ، لتشكيل هذه المادة،

٢. تحديد كمية المادة الموجودة عن طريق قياس امتصاصها المعين في نطاق طول موجي ملائم. ١٥

وبعملية اكسده oxidation الالكينات alkenes بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في وجود حفاز التي تتكامل معها هذه الطريقة.

لأغراض الاختراع الحالي، يشتمل المصطلح "تحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين في مسار العملية" على كل الطرق والأجهزة المناسبة لتحديد بيروكسيد الهيدروجين والمنتصلة بصورة مباشرة مع وحدة معالجة بيانات واحدة على الأقل بحيث يمكن إتمام ضبط عملية التخليق لتنظيمه. يوصف جهاز مفضل "تحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين في مسار العملية" في الطلب الألماني ١٠١٢١١٩٤.٥ المسجل أيضا بواسطة المتقدم بالطلب لهذا الاختراع.

يشتمل التعبير "بصورة مباشرة" على كل الطرق المعروفة للماهر في الفن التي يمكن فيها أن يتصل جهاز مع وحدة معالجة بيانات واحدة على الأقل. يمكن لهذا الاتصال، على سبيل ٢٥

المثال، أن يكون عن طريق عناصر لمعدة أخرى معروفة للماهر في الفن. تكون هذه العناصر، مثلاً، قادرة على استقبال، تكبير، نقل أو بخلاف هذا تعديل الإشارات الناتجة عن الجهاز التحليلي. علاوة على ماسبق، يمكن أن يتصلا معا وأيضا مع الجهاز التحليلي ومع وحدة أو وحدات معالجة البيانات عن طريق وصلات الكابل التجارية، الأسطح البينية التي تعمل بالأشعة تحت الحمراء أو طرق مماثلة لإرسال الإشارات. ٥

الوصف العام للاختراع

في طريقة الاختراع الحالي، يشتمل الجهاز المعد لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين في مسار العملية على جهاز تجميع عينة واحد على الأقل لأخذ العينات من خليط التفاعل المتشكل في سير عملية التخليق، جهاز واحد على الأقل لتحضير العينات وأداة واحدة على الأقل قادرة على تحديد الامتصاص المعين للعينة في نطاق طول موجي ملائم. إن الجهاز الذي نحدد بصدده يشمل مكون واحد على الأقل والذي يتصل مع عناصر المعدة الموصوفة كما يكون قادرا على تأدية وظيفة التحكم في عناصر المعدة المفردة وذلك لتناسق تشغيل كل منها. ١٠

بالنسبة للتحكم في العمليات في منشأة التخليق، إن البيانات المحددة بواسطة الجهاز المهياً لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين في مسار العملية يجرى تقييمها بواسطة وحدة معالجة بيانات واحدة على الأقل متصلة مع هذا الجهاز والتي تتحول إلى أوامر تحكمية في نظام التحكم في العمليات الخاص بمنشأة التخليق. يمكن إمرار هذه الأوامر التحكمية بعد ذلك على نظام التحكم في العمليات الخاص بالمنشأة، المتصل مع وحدة معالجة بيانات واحدة على الأقل. ١٥

يشتمل الخليط النموذجي المستخدم في الطريقة الحالية على الأقل على المنتجات المتشكلة في التفاعل بأية حال هنا، المركبات الوسيطة، المنتجات الثانوية والمواد البادئة، مثل بيروكسيد الهيدروجين. ٢٠

إن التفاعلات الكيميائية التي تنتج خليط يحدد فيه بيروكسيد الهيدروجين بمساعدة طريقة الاختراع الحالي يمكنها أن تكون جميعا تفاعلات كيميائية معروفة للماهرين في الفن حيث يستخدم بيروكسيد الهيدروجين، مثلاً، كمادة بادئة أو يمكن أن يتشكل كمنتجات ثانوية أو مركب وسطي. ٢٥

للقدرة على تحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين بطريقة الاختراع الحالي، يخلط أولاً الخليط الناتج مع عامل كاشف واحد على الأقل المتفاعل مع بيروكسيد الهيدروجين لتشكيل مادة يمكن الكشف عنها بطرق بصرية.

٥ إن العوامل الكاشفة التي بها هذه الخاصية هي أساسية مركبات معروفة للماهرين في الفن لهذا الغرض. يمكن استخدامها سواء بصورة منفردة أو في خليط مع بعضها البعض أو مع مركبات أخرى. يمكن أن تشتمل المركبات الأخرى، على سبيل المثال، على مواد إضافة للتثبيت أو الإذابة.

بصفة عامة، يشتمل تكوين المادة على تفاعل العامل الكاشف مع hydrogen peroxide لتكوين معقد أو مركب يمكن الكشف عنه بواسطة طرق بصرية. هنا، يمكن تحديد تركيز المادة وبذلك محتوى hydrogen peroxide مقارنة مع معيار مناسب. ١٠

يفضل انتقاء العامل الكاشف أو العوامل الكاشفة من المجموعة المكونة من فلزات المجموعة الانتقالية IV إلى IX من الجدول الدوري للعناصر.

يفضل أكثر انتقاء العامل الكاشف أو العوامل الكاشفة من المجموعة المكونة من مركبات محتوى على titanium-، cobalt-، chromium-، zirconium-، hafnium-، vanadium-، niobium- و tantalum. ١٥

على سبيل المثال يمكن استخدام العوامل الكاشفة التالية لهذا الغرض: كمركبات titanium(IV) مثل titanyl sulfate أو أملاح cobalt(II) على سبيل المثال، cobalt(II) sulfate أو cobalt bicarbonate، أملاح molybdenum(VI) على سبيل المثال، ammonium molybdate، أملاح vanadium مثل vanadyl sulfate، إلخ.

٢٠ يفضل بصفة خاصة أن يكون العامل الكاشف المستخدم هو titanyl sulfate أو cobalt(II) sulfate.

في تجسيد مفضل آخر للاختراع الحالي، يشتمل العامل الكاشف أو العوامل الكاشفة على صبغة بيضاء و peroxidase.

لأغراض الاختراع الحالي، يشير المصطلح "صبغة بيضاء leuco dye" إلى أية صبغة لها شكل متأكسد والتي لها امتصاص معين أضعف أو أقوى أو له مستوى آخر، مثلا متغير فيما يتعلق بالطول الموجي للامتصاص، في الطيف الضوئي مقارنة بشكلها المختزل.

يفضل استخدام اللون البنفسجي لبلورة بيضاء (tris(4-dimethylaminophenyl)-methane) اللون الأخضر malachite الأبيض (bis(4-dimethylaminophenyl)phenylmethane),
o-dia-nisidine وأملاح acridinium, مثلا 10-methyl- α -(p-formylphenyl)acridinium
purpurogallin و carboxylates.

يفضل استخدام اللون البنفسجي لبلورة بيضاء (tris(4-dimethylaminophenyl)-methane) أو purpurogallin.

في تفاعل hydrogen peroxide مع الصبغة البيضاء ذات الصلة، يستمر تشكيل مادة يمكن الكشف عنها بالطرق البصرية من خلال تفاعل انتقال electron الذي يحفزها peroxidase. تجرى oxidation للصبغة البيضاء في هذا التفاعل. إن الشكل المتأكسد للصبغة البيضاء يجرى امتصاصه بعدئذ عند طول موجي معين له ويمكن بذلك الكشف عنه بواسطة طرق بصرية. هنا أيضا، يمكن تحديد تركيز الصبغة البيضاء المتأكسدة وكذلك تركيز hydrogen peroxide مقارنة مع معيار مناسب. ١٥

إن peroxidase المناسب لهذا التجسيد من الاختراع الحالي هو، على سبيل المثال، peroxidase من النوع II (من الفجل الحار)، وهو متاح تجاريا.

بصورة أساسية، يمكن الكشف عن المادة المتشكلة بتفاعل hydrogen peroxide المراد تحديده مع العامل الكاشف ذي الصلة وذلك بمساعدة الطرق البصرية الملائمة على أساس امتصاصه المعين في نطاق طول موجي ملائم. ٢٠

من الممكن بصورة أساسية استخدام كل الطرق البصرية المعروفة للماهرين في الفن للكشف عن مادة تمتص في نطاق طول موجي خاص.

إن الطرق التي قد تذكر على سبيل التمثيل هي UV, UV/VIS, VIS, IR, NIR والفحص المجهرى الطيفي Raman. يمكن تحديد سواء الامتصاص (أو الإرسال)، الانعكاس أو الاستشعاع. ٢٥

في تجسيد مفضل للاختراع, تتحدد كمية المادة الموجودة بقياس امتصاصها و/ أو استنشاعها الخاص في منطقة UV/VIS من الطيف.
إن الأدوات المناسبة للكشف عن المادة لأغراض الاختراع الحالي هي عموماً أدوات قياس الطيف تجارية ملائمة لنطاق الطول الموجي ذي الصلة, يفضل أدوات قياس طيف تعمل في منطقة UV/VIS. ٥

يوفر الاختراع الحالي عملية oxidation لأجل alkene, حيث تشمل تفاعل alkene مع hydrogen peroxide في وجود حفاز, يفضل حفاز zeolite. في هذه العملية, يتحدد محتوى hydrogen peroxide في خليط التفاعل في مسار العملية بواسطة الطريقة الموصوفة أعلاه أثناء التفاعل.

لأغراض الاختراع الحالي, يشير المصطلح "alkene" إلى كل المركبات التي لها رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل. ١٠

تعد alkenes التالية هي أمثلة لتلك المركبات العضوية التي لها رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل: ethene, propene, 1-butene, 2-butene, isobutene, butadiene, pentenes, trimethylpentene, diisobutene, octenes, heptenes, hexadienes, hexenes, piperylene, tetrapropene و tripropene, eicosene إلى tetradecene, tridecene, dodecene, nonenes, linalyl acetate, linalool, geraniol, terpenes, isoprenes, polyisobutenes, polybutadienes, cycloheptene, norbornene, cyclohexene, cyclopentene, methylenecyclopropane, cyclooctene, styrene, vinylcyclohexene, vinyl oxirane, vinylcyclohexane, methylstyrene, tetrahydro indene, indene, vinyl norbornene, octadiene, stilbene, cyclododecatriene, cyclododecene, divinyl benzene, dicyclopentadiene, crotyl, allyl halides, vinylidene fluoride, beta-carotene, Vitamin A, diphenylbutadiene, methallyl alcohol, allyl alcohol, dichlorobutene, methallyl chloride, chloride, tridecenols, octadienols, pentenols, cyclopentenediols, butene diols, butenols, steroids غير مشبعة, ethoxyethene, isoeugenols, anethole, carboxylic acids غير مشبعة مثل acids, vinylacetic acid, maleic acid, crotonic acid, methacrylic acid, acrylic acid ٢٥

دهنية غير مشبعة مثل oleic acid, linoleic acid, palmitic acid, دهون وزيتون طبيعية الوجود.

في عملية الاختراع, يفضل استخدام alkenes بها من ٢-١٨ ذرة carbon. يفضل بصفة خاصة تفاعل ethene, propene و butene. يفضل بصفة خاصة للغاية تفاعل propene.

يمكن, على سبيل المثال, تحضير hydrogen peroxide المستخدم للتفاعل مع alkene في عملية الاختراع الحالي, وذلك بمساعدة عملية anthraquinone والتي بواسطتها عمليا يتم الحصول على الكمية الكلية من hydrogen peroxide الذي يتم إنتاجه على نطاق واسع عال. تعتمد هذه العملية على hydrogenation الحفزية لمركب anthraquinone لتشكيل مركب anthraquinone المائي المقابل يجرى التفاعل اللاحق لهذا على الأوكسجين لتشكيل بيروكسيد الهيدروجين والاستخلاص اللاحق لإزالة بيروكسيد الهيدروجين المتشكل بالفصل. تتعلق دورة التحفيز عند الهدرجة hydrogenation الجديدة لمركب anthraquinone التي قد تشكل مرة أخرى في التفاعل مع الأوكسجين.

قد توجد نظرة شاملة عن عملية anthraquinone في "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry", 5th edition, volume 13, pages 447 to 456

يمكن أيضا تصور الحصول على بيروكسيد الهيدروجين بتحويل حمض الكبريت sulfuric acid إلى peroxodisulfuric acid بواسطة الأوكسدة الانودية anodic oxidation مع تصاعد الهيدروجين في نفس الوقت عند الكاثود cathode. يؤدي بعدئذ التحلل المائي من peroxodisulfuric acid من خلال peroxosulfuric acid إلى إنتاج بيروكسيد الهيدروجين وحمض الكبريت المسترجعين بهذه الطريقة.

بالتأكيد, يمكن أيضا تحضير بيروكسيد الهيدروجين من العناصر.

قبل استخدام بيروكسيد الهيدروجين في عملية الاختراع الحالي, فإنه من الممكن, على سبيل المثال, أن يكون محلول بيروكسيد الهيدروجين المتاح تجاريا خاليا من الايونات غير المرغوبة. تكمن الطرق التي يمكن تصورها في, ضمن غيرها, الطرق الموصوفة, على سبيل المثال, في الطلب الدولي ٩٨/٥٤٠٨٦ أو الطلب الألماني ٤٢٢٢١٠٩ أو الطلب الدولي ٩٢/٠٦٩١٨. يمكن إزالة ملح واحد على الأقل موجود في محلول

hydrogen peroxide من هذا المحلول بواسطة تبادل ion في جهاز مشتمل على قاعدة تبادل ion غير acidic واحدة على الأقل لها مقطع عرضي لمساحة التيار A وارتفاع H بحيث يكون الارتفاع H لقاعدة تبادل الايون أقل من أو يساوي $2.5 \times A^{1/2}$, بصفة خاصة أقل من أو يساوي $1.5 \times A^{1/2}$. لأغراض الاختراع الحالي, من الممكن بصفة أساسية استخدام كل قواعد تبادل الايون غير الحامضي acidic المشتملة على مبادلات كاتيونية cation أو أنيونية anion. يمكن أيضا استخدام قواعد مختلطة من مبادلات كاتيونية و أنيونية كقواعد تبادل ايونية. في تجسيد مفضل للاختراع الحالي, يستخدم نوع واحد فقط من مبادلات ion غير acidic. يفضل أيضا استخدام مبادل ion قاعدي, يفضل بالتحديد مبادل anion قاعدي ويفضل بتحديد أكثر مبادل anion قاعدة ضعيفة.

١٠ لا توجد قيود خاصة فيما يتعلق بحفازات zeolite التي يمكن استخدامها لأغراض الاختراع الحالي.

١٥ إن zeolites هي, كما هو معروف, aluminosilicates متبلورة بها قناة مرتبة وأبنية بها حجيرات محتوية على مسامات دقيقة والتي يفضل أن تكون أصغر من حوالي ٠.٩ نانومتر. تتكون شبكة تلك zeolites من SiO_4 و AlO_4 tetrahedra المرتبطين خلال جسور oxygen المشتركة. قد توجد النظرة الشاملة عن الأبنية المعروفة, على سبيل المثال, في:

W. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Types", Elsevier, 4th edition, London 1996.

٢٠ تعرف أيضا Zeolites التي لا تحتوي على aluminum والتي يكون فيها Si(IV) في الشبكة المتساممة silicate مستبدلا جزئيا مع titanium مثل Ti(IV). توصف هذه titanium zeolites, بالتحديد التي لها بناء بلوري من نوع MFI, وطرق ممكنة لتحضيرها, مثلا, في EP-A 311 983 أو EP-A 405 978. بغض النظر عن silicon و titanium, قد تشتمل هذه المواد أيضا على عناصر إضافية مثل aluminum, zirconium, tin, iron, cobalt, nickel, boron, gallium أو كميات قليلة من fluorine. في حفازات zeolite التي يفضل إعادة تجديدها باستخدام عملية الاختراع الحالي, فإنه يمكن جزئيا أو كليا استبدال titanium zeolite مع vanadium, zirconium, chromium أو niobium أو خليط من ٢ أو

أكثر منهم. إن النسبة الجزيئية الجرامية من titanium و/ أو zirconium ,vanadium , titanium و/ أو zirconium ,vanadium و/ أو chromium أو niobium إلى مجموع silicon و titanium و/ أو vanadium و/ أو zirconium و/ أو chromium و/ أو niobium تدخل عموما في نطاق من ١ : ٠.٠٠١ إلى ١ : ٠.٠١ .

توصف Titanium zeolites, بالتحديد التي لها بناء بلوري من النوع MFI, والطرق الممكنة لتحضيرها في الطلبات الدولية مثلا ٩٨/٥٥٢٢٨, ٩٨/٠٣٣٩٤, ٩٨/٠٣٣٩٥ او الطلبات الأوروبية ٠٣١١٩٨٦, ٠٤٠٥٩٧٨ والتي يندمج الشرح الخاص لكل منها بالكامل في طلب براءة الاختراع الحالي.

يمكن تعريف Titanium zeolites التي لها بناء MFI, كما هو معروف, بواسطة نمط حيود أشعة X خاص وأيضاً بواسطة شريط اهتزاز الشبكة المتسامتة في منطقة الأشعة تحت الحمراء (IR) عند حوالي ٩٦٠ سم^{-١} وبذلك يمكن تمييزها عن titanates فلز قلوي أو أطوار TiO₂ متبلورة وغير متبلورة.

إن أمثلة خاصة من zeolites مناسبة هي zeolites محتوية على titanium, germanium-, tellurium-, vanadium-, chromium-, niobium- و zeolites تحتوي على zirconium والتي لها بناء pentasil zeolite, بصفة خاصة الأنواع التي يمكنها تعيين الشكل البلوري عن طريق أشعة X لكل من أبنية ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AWO, AWW, BEA, BIK, BOG, BPH, BRE, CAN, CAS, CGF, CGS, CHI, CHA, CLO, CON, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EMT, EPI, ERI, ESV, EUO, FAU, FER, GIS, GME, GOO, HEU, IFR, ISV, ITE, JBW, KFI, LAU, LEV, LIO, LOS, LOV, LTA, LTL, LTN, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MWW, NAT, NES, NON, OFF, OSI, PAR, PAU, PHI, RHO, RON, RSN, RTE, RTH, RUT, SAT, SBE, SBS, SBT, SFF, SGT, SOD, STF, STI, STT, TER, THO, TON, TSC, VET, VFI, VNI, VSV, WIE, WEN, YUG, ZON والأبنية المختلطة المكونة من ٢ أو أكثر من الأبنية المذكورة أعلاه. يمكن أيضا

في عملية الاختراع الحالي استخدام zeolites محتوية على titanium لها بناء ITQ-4, SSZ-24, TIM-1, UTD-1, CIT-1 أو CIT-5. إن zeolites المحتوية على titanium إضافية والتي قد يكون تم ذكرها هي التي لها أبنية ZSM-48 أو ZSM-12.

لأغراض الاختراع الحالي, يفضل استخدام Ti-zeolites التي لها بناء MFI, MEL أو MFI/MEL مختلط. يفضل أيضا بالتحديد حفازات zeolites المحتوية على Ti المشار إليها عموما بأنها "TS-1", "TS-2", "TS-3", وأيضا Ti zeolites التي لها بناء إطار غير متبلور مع β -zeolite.

طبقا لذلك, يوفر أيضا الاختراع الحالي عملية كما هو موصوف أعلاه يكون فيها الحفاز هو titanium silicalite الذي له بناء TS-1.

عند إجراء العملية, وجد بصورة مثيرة للدهشة أن تحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين في مسار العملية يمكن من التحكم بصورة مثلى في عملية التخليق الجارية. يجرى التحديد, بصفة خاصة, على خليط المنتج من التفاعل. في التخليق المجري في عدد من المفاعلات المتصلة في سلسلة, يفضل إتمام التحديد على خليط المنتج سواء من مفاعلات فردية مختارة أو من كل المفاعلات. بهذه الطريقة, يمكن الوصول للحد الأمثل من الإنتاجية الإجمالية أو إنتاجية كل مفاعل ونقاء خليط التفاعل ذي الصلة وكذلك أيضا المنتج. علاوة على كل ما سبق ذكره, يمكن التقليل لأدنى حد من الخطر الأمني الناتج عن وجود أي بيروكسيد الهيدروجين في خليط المنتج من التخليق بدون التحكم الأمثل فيه.

لأغراض الاختراع الحالي, يجرى بصفة أساسية ودورية تحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين أثناء مسار عملية الاختراع الحالي, يفضل عند أزمدة متكررة في نطاق من ٠.٥ إلى ١٠٠ ساعة^{-١}. يفضل بالتحديد عند أزمدة متكررة في نطاق من ١ إلى ٦٠ ساعة^{-١}.

على سبيل المثال, على أساس العلاقة بين العوامل التالية:

درجة الحرارة السائدة في المفاعل وتحويل بيروكسيد الهيدروجين والنشاط الحفزي للحفاز المستخدم في التفاعل,

فإن إخماد الحفاز المستخدم في كل حالة يمكن أن تقابله باستمرار زيادة في درجة الحرارة أو ضبط الأس الهيدروجيني, كما هو موصوف في الوثيقة الألمانية رقم ١٩٩٣٦٥٤٧.٤.

تحدد الزيادة في درجة الحرارة المطلوبة لكل خطوة منتظمة بمساعدة تحديد محتوى بيرو كسيد الهيدروجين في خرج المفاعل ذي الصلة الذي يعمل عند فترات زمنية قصيرة. كنتيجة للاتصال في مسار العملية بين جهاز لتحديد تركيز بيرو كسيد الهيدروجين ونظام التحكم في العمليات لمنشأة التخليق، يحدث التنظيم الضروري بدون أي تأخير زمني ملحوظ.

كنتيجة لذلك، قد يظل تحويل بيرو كسيد الهيدروجين ثابتا فعليا خلال عملية التخليق بأكملها. يكون لذلك في المقابل تأثير إيجابي على إنتاجية ونقاء المنتج المطلوب.

في حالة عدة مفاعلات متصلة في سلسلة، فبالطبع يمكن أيضا تحديد، في سياق الاختراع، محتوى بيرو كسيد الهيدروجين في كل مفاعل أو في خرج من كل مفاعل بواسطة عدد ملائم من الأجهزة لتحديد محتوى بيرو كسيد الهيدروجين في مسار العملية. تقوم واحدة أو أكثر من وحدات معالجة البيانات المتصلة بهذه الأجهزة بإرسال أوامر تحكمية تقابل محتوى بيرو كسيد الهيدروجين الذي تحدد محتواه في كل حالة إلى نظام التحكم في العمليات للمفاعل ذي الصلة. لذلك يستطيع نظام التحكم في العمليات أن يقوم بالتعديلات المنتظمة عند الحاجة.

طبقا لذلك، يوفر أيضا الاختراع الحالي عملية oxidation لأجل alkene من النوع المطابق للاختراع حيث يجرى التفاعل في عدة مفاعلات. في هذه العملية، يمكن تحديد تركيز بيرو كسيد الهيدروجين في مفاعل واحد على الأقل، يفضل كل المفاعلات، بواسطة طريقة التحديد الجديدة في مسار العملية لمحتوى بيرو كسيد الهيدروجين .

يفضل استخدام عملية الاختراع الحالي، كما هو موصوف أعلاه، لتحويل propene إلى pro-pylene oxide بواسطة بيرو كسيد الهيدروجين في محلول methanolic في وجود titanium silicalite له بناء MFI.

في تجسيد مفضل بالتحديد لهذا التفاعل لتشكيل propylene oxide، يتفاعل propylene مع بيرو كسيد الهيدروجين في وجود الميثانول methanol، ملح قاعدي و TS-1 كحفاز في مفاعل أول (مفاعل رئيسي، مثلا مفاعل أنبوبي).

هنا، ينتقى ضغط التفاعل ويظل ثابتا عند قيمة لا يوجد عندها الطور الغازي أثناء التفاعل. تنتقى درجة الحرارة بحيث يكون تحويل بيرو كسيد الهيدروجين في خرج المفاعل هو

٢٥ ٨٥-٩٥٪، يفضل ٨٨-٩٣٪.

بسبب إخماد الحفاز نموذجيا أثناء سير التفاعل, فلا بد من ضبط درجة الحرارة باستمرار للأسباب المذكورة أعلاه. بصفة عامة, تكون الزيادة الضرورية في درجة الحرارة من ٠.٢-١.٥° مئوية/ يوم, بالاعتماد على شروط التفاعل.

لتحديد الزيادة الضرورية المحددة في درجة الحرارة عند نقطة معينة في الوقت أثناء التخليق, يتحدد تحويل بيرو كسيد الهيدروجين عند فترات زمنية فاصلة قصيرة, كما هو موصوف أعلاه.

على سبيل المثال, يتطور خرج المفاعل الأول في عمود تقطير حيث يزال فيه بالفصل على الأقل ٩٠%, نموذجيا < ٩٩%, من propylene oxide المتشكل عند قمة العمود.

تخلط القيعان الباقية مع propylene و, عند الملائمة, مع ملح قاعدي وينفاعلون في مفاعل ثان (مفاعل ثانوي, مثلا مفاعل أنبوبة بسيطة أو مفاعل عمود إدارة). في المفاعل الثانوي, يفضل تفاعل ٩٠-٩٥% من بيرو كسيد الهيدروجين الداخل فيه, وذلك بسبب أن التحويلات الأقل تترك بصورة متكررة بيرو كسيد الهيدروجين متخلفا والذي يشكل خطورة على عنصر الأمان, بينما تؤدي التحويلات الأعلى بصورة متكررة إلى انخفاض انتقائية التفاعل.

للتحكم في التحويل في المفاعل الثانوي, تجرى تعديلات, مثلا, على درجة حرارة المدخل أو كمية القاعدة خلال نظام التحكم في العمليات طبقا لمحتوى بيرو كسيد الهيدروجين الذي تم تحديده في مسار العملية.

شرح مختصر للرسمات

يوضح شكل ١ البناء التخطيطي.

الوصف التفصيلي للاختراع

يتضح الاختراع بالأمتثلة أدناه.

مثال ١: هو جهاز لتحديد محتوى بيرو كسيد الهيدروجين في مسار العملية

إن الجهاز الشامل لتحديد H_2O_2 بالفحص الطيفي UV/VIS في مسار العملية يشمل:

١- نظام قياس وتحكم (مثلا أداة معايرة للعملية من سلسلة "ADI" من Metrohm) لتجميع

٢٥ العينات آليا وإجراء التفاعل اللوني,

٢- مجس إرسال من الألياف الضوئية والذي يتم غمسه في وعاء التفاعل كما يتصل عن طريق الألياف الضوئية silica مع

٣- مقياس طيفي UV/VIS (يفضل مقياس طيفي لمصفوفة ثنائي الصمام) لتسجيل الأطياف, وأيضا

٥ -٤ كمبيوتر (PC) لتقييم الأطياف وحساب تركيز H_2O_2 .

٥- تركيزات H_2O_2 في تيار المنتج التي تم تحديدها بهذه الطريقة يمكن تحويلها بعد ذلك بواسطة محول نظيري/ رقمي إلى إشارة كهربائية قدرها ٤-٢٠ مللي أمبير التي يتم إرسالها إلى نظام التحكم في العمليات للتحكم في المنشأة.

يفضل أن يتم تشغيل أداة القياس الطيفي UV/VIS بواسطة أداة معايرة العملية. في هذه الحالة, يتم غمس مجس إرسال في كل من أوعية التفاعل في أدوات معايرة العملية. عندما تكون مجسات الإرسال متصلة من خلال الألياف الضوئية (يفضل المصنعة من الكوراتز) مع مضاعف إرسال متعدد القنوات ضوئي, يكون عموما مقياس طيفي واحد كافيا (عمليا) لتسجيل أطياف الامتصاص في نفس الوقت عند نقاط قياس متعددة.

الإجراء لتحديد H_2O_2 :

١٥ تؤخذ ملليلترات قليلة من العينة (نموذجيا من ٠.٥ إلى ٥ ملليلتر, اعتمادا على التركيز)

من تيار المنتج خلال خط شعري بمساعدة نظام القياس ويتم نقلها إلى وعاء التفاعل الموضوع في أداة المعايرة. يضاف العامل الكاشف للون (محلول titanyl sulfate متاح تجاريا, حوالي ٥%

من الوزن Ti) (نموذجيا ٠.٥-٥ ملليلتر) من الخزان. يتشكل معقد titanyl peroxo ضارب للصفرة بعد فترة زمنية قصيرة (نموذجيا دقيقة واحدة). يتكون المحلول بالتالي من حجم معين

٢٠ (نموذجيا في نطاق من ٢٥ إلى ٥٠٠ ملليلتر) مع مذيب (مثلا, ماء مقطر, sulfuric acid مخفف, إلخ).

لتسجيل طيف امتصاص UV/VIS, فمن الضروري غمس شريحة قياس لمجس

الإرسال تماما في المحلول المراد تحليله. يوضح في شكل ٢ طيف UV نموذجيا. يكون الطيف

المسجل مسبقا على المذيب مرجعيا (=إرسال ١٠٠%).

يجرى تحويل امتصاص UV/VIS المقاسة إلى تركيزات H_2O_2 على الكمبيوتر بواسطة برنامج قياس وتقييم بمساعدة وظيفة المعايرة. يفضل إجراء الحساب باستخدام الامتصاص عند نقطة قصوى للامتصاص لمعقد titanyl peroxo عند حوالي ٤٠٨ نانومتر.

مثال ٢

هو ترتيب خطوات تحديد H_2O_2 بالقياس الضوئي في مسار العملية لتحديد محتوى بيرو كسيد الهيدروجين في مسار العملية في خرج مفاعل epoxidation لأجل propylene, يتم تشييد جهاز كما هو موصوف في مثال ١, شكل ١. يشتمل هذا الجهاز على المكونات التالية:

- * نظام قياس (ADI 2015 من Metronm) مع وحدة تحكم وخلية قياس,
- * مقياس طيفي مصفوفة ثنائي الصمام UV/VIS (MCS521 من Zeiss), كمبيوتر (جهاز تحكم في أداة القياس الطيفي, التقييم, نقل البيانات إلى PCS),
- * مجس غمر ضوئي (من Hellma).

يجرى القياس الفعلي طبقا للترتيب الموصوف أدناه:

- ١- إخراج خلية القياس (وعاء التفاعل),
- ٢- ملء خلية التفاعل بالمذيب (مثلا ماء) ("غفل"),
- ٣- تطبيق إشارة إلى مقياس طيف العملية UV/VIS لتسجيل
- ٤- الطيف المرجعي بواسطة مجس الإرسال,
- ٥- إفراغ خلية القياس بواسطة المص,
- ٦- نقل العينة (نموذجيا ٠.٥-٥ مليلتر, اعتمادا على تركيز H_2O_2) (العينة المسحوبة بالمص خلال خط شعري من نقطة تجميع العينات والمقاسة في خلية القياس),
- ٧- قياس العامل الكاشف في خلية القياس وهو محلول titanyl sulfate المحتوي على حوالي ٥٪ من الوزن Ti (نموذجيا ٠.٥-٥ مليلتر), اعتمادا على تركيز H_2O_2 ,
- ٨- التوقف (لعدة ثوان عند درجة حرارة الغرفة) للسماح بتشكيل معقد titanyl peroxo,
- ٩- الوصول بالمحلول إلى حجم معين (نموذجيا ٢٥-٥٠٠ مليلتر) مع المذيب (مثلا ماء),
- ١٠- التوقف,

- ١١- إطلاق إشارة إلى المقياس الطيفي لتسجيل طيف امتصاص UV /VIS لمحلول التفاعل،
١٢- قيام برنامج التقييم على الكمبيوتر بحساب تركيز H_2O_2 من الامتصاص،
١٣- إرسال تركيز H_2O_2 من الكمبيوتر إلى نظام التحكم في العمليات لمنشأة التخليق،
١٤- إفراغ خلية القياس،
١٥- شطف خلية القياس بالمذيب.
- بعد زمن تأخير معرف، يبدأ الترتيب من جديد من العنصر ١.

مثال ٣

تجرى epoxidation لأجل propylene بواسطة hydrogen peroxide في مفاعل أنبوبة له قطر ٤٥ ملليمتر وطول ٢ متر، المتوافر مع غلاف خارجي للتبريد كما يتم شحنه بحوالي ٦٢٠ جم من حفاز epoxidation طازج (titanium silicate TS-1) في شكل مواد منبثقة لها قطر ١٠٥ ملليمتر). تكون كميات المواد البادئة الفردية المستخدمة كما يلي:

١٨٣٤ جم/ الساعة	Methanol:
٣٣٢ جم/ الساعة	Hydrogen peroxide (٤٠٪ في ماء):
٢٤٤ جم/ الساعة	Propene
٤ جم/ الساعة	محلول K_2HPO_4 (١.٢٥٪ بالوزن في ماء)

تتحد المواد البادئة الفردية تحت ضغط فوق الجوي (حوالي ٢٠ بار) قبل المفاعل ثم تمرر خلاله. تصل درجة حرارة وسط التبريد في الغلاف الخارجي إلى حوالي ٣٠° مئوية عند بداية التجربة. عند بداية انخفاض التحويل، تضبط درجة حرارة وسط التبريد حتى يكون تحويل hydrogen peroxide ثابتاً. يتحدد التحويل عن طريق تحديد hydrogen peroxide في مسار العملية من خرج المفاعل، كما هو موصوف في المثالين ١ و ٢.

تؤخذ عينة إضافية مرة واحدة كل يوم وتحلل خارج مسار العملية بطريقة titanyl sulfate لعمل مقارنة. يوضح شكل ٣ المقارنة بين نتائج التحديد في مسار العملية وخارجها أثناء التجربة خلال ٨٠٠ ساعة في الواقع.

يوضح شكل ٣ مقارنة محتوى hydrogen peroxide لخرج المفاعل الموصوف في المثال الذي حددته طرق في مسار العملية وخارجها. (يشار في شكل ٣ إلى طريقة التحديد في

مسار العملية بواسطة خط، بينما يشار إلى طريقة التحديد خارج مسار العملية بنقاط قياس دائرية).

إن التوافق الجيد بين التحديدات في مسار العملية وخارجها لمحتوى hydrogen peroxide يوضح جودة القياس. لا يكفي التحديد خارج مسار العملية فقط لتحقيق الضبط المستمر المطلوب لدرجة الحرارة أو للحفاظ على تحويل hydrogen peroxide ثابتاً.

الأرقام المرجعية لشكل ١

- ١ = خط لأخذ العينة
 - ٢ = صمام لتجميع العينات
 - ٣ = خلية القياس
 - ٤ = مجس إرسال
 - ٥ = ألياف ضوئية
 - ٦ = إشارة الإطلاق
 - ٧ = أداة قياس طيفي
 - ٨ = مصدر ضوء
 - ٩ = إشارة متناسبة مع تركيز H_2O_2 من الكمبيوتر أو نظام معالجة البيانات إلى نظام التحكم في العمليات
 - ١٠ = أوامر تحكمية من نظام التحكم في العمليات إلى العملية
 - ١١ = منشأة propylene oxide
 - ١٢ = أداة معايرة العملية
 - ١٣ = مصرف النفايات
 - ١٤ = مذيب
 - ١٥ = عامل كاشف للون
-

عناصر الحماية

- ١ - طريقة لأكسدة الالكين alkene المستمرة ، في منشأة تخليق مشتمة
- ٢ على نظام تحكم في العمليات، تشتمل الطريقة على:
- ٣ تفاعل الالكين alkene مع بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود
- ٤ حفاز في منشأة التخليق،
- ٥ التحديد انتقائيا لمحتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في خليط
- ٦ التفاعل في مسار العملية بواسطة جهاز لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين
- ٧ hydrogen peroxide انتقائيا في مسار العملية، وبذلك تنتج بيانات عن محتوى
- ٨ hydrogen peroxide الخاص بالتفاعل،
- ٩ تقييم البيانات المحددة بواسطة الجهاز عن طريق وحدة معالجة بيانات واحدة على
- ١٠ الأقل، و
- ١١ تحويل البيانات إلى أوامر تحكمية للتحكم في العمليات في منشأة التخليق حيث يتم
- ١٢ تغيير شروط تفاعل الالكين alkene مع بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide
- ١٣ في وجود الحفاز catalyst بواسطة نظام التحكم في العمليات للحفاظ على محتوى
- ١٤ بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide المتخلف لخليط التفاعل في الحدود
- ١٥ المحددة مسبقا،
- ١٦ حيث التحديد الانتقائي لمحتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في
- ١٧ مسار عملية التفاعل يشتمل على الخطوات التالية على الأقل:
- ١٨ ١. خلط عينة من خليط التفاعل المشتمل على بيروكسيد الهيدروجين hydrogen
- ١٩ peroxide مع عامل كاشف واحد على الأقل يشكل مادة يمكن الكشف عنها
- ٢٠ بطرق بصرية عند التفاعل العامل الكاشف مع بيروكسيد الهيدروجين
- ٢١ hydrogen peroxide، لتشكيل هذه المادة،
- ٢٢ ٢. تحديد كمية المادة الموجودة عن طريق قياس امتصاصها المعين في نطاق

طول موجي ملائم.	٢٣
حيث يشتمل العامل الكاشف الواحد على الأقل على صبغة بيضاء و بيروكسيداز	٢٤
peroxidase أو يُنتقى من المجموعة المكونة من فلزات المجموعة الانتقالية IV	٢٥
إلى IX من الجدول الدوري للعناصر، أو يكون مركب واحد على الأقل منتقى من	٢٦
المجموعة المكونة من المركبات المحتوية على -chromium، -cobalt، -titanium،	٢٧
-zirconium، -hafnium، -vanadium، -niobium، و-tantalum، حيث يشتمل	٢٨
الجهاز المعد لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide انتقائياً	٢٩
في مسار العملية على أداة تجمع عينة واحدة على الأقل لأخذ العينة من خليط	٣٠
التفاعل المتشكل في سير التخليق،	٣١
جهاز تحضير عينة واحد على الأقل،	٣٢
أداة واحدة على الأقل قادرة على تحديد الامتصاص المعين للعينة في نطاق طول	٣٣
موجي مناسب، و	٣٤
مكون واحد على الأقل متصل مع أداة تجمع عينة واحدة على الأقل، جهاز	٣٥
تحضير العينة الواحدة على الأقل، والأداة الواحدة على الأقل، كما يؤدي وظيفة	٣٦
تتحكم في وتنسق تشغيل أداة تجمع العينة الواحدة على الأقل، جهاز تحضير	٣٧
العينة الواحد على الأقل، والأداة الواحدة على الأقل، و	٣٨
حيث أن وحدة معالجة البيانات الواحدة على الأقل المجهزة لتقييم البيانات التي	٣٩
يحددها الجهاز المهياً لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide	٤٠
انتقائياً في مسار العملية ولتحويل البيانات إلى أوامر تحكمية تتصل مع الجهاز	٤١
حيث تمرر الأوامر التحكمية بعدئذ إلى نظام التحكم في العمليات في منشأة	٤٢
التخليق، التي يتصل فيها نظام التحكم في العمليات مع وحدة معالجة البيانات	٤٣
الواحدة على الأقل.	٤٤

١ -٢- الطريقة من عنصر الحماية ١، حيث يكون الحفاز catalyst هو حفاز زيوليت

- ٢ .zeolite catalyst
- ١ ٣ - الطريقة من عنصر الحماية ٢، حيث يكون حفاز زيوليت zeolite هو حفاز
٢ titanium silicalite له بناء MFI.
- ١ ٤ - الطريقة من عنصر الحماية ١، حيث ان الالكين alkene هو بروبين propene
٢ حيث يتفاعل البروبين propene مع بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide
٣ في محلول methanolic لتشكيل اكسيد البروبيلين propylene oxide وحيث يكون
٤ الحفاز هو titanium silicalite له بناء MFI.
- ١ ٥ - الطريقة من عنصر الحماية ١، حيث يجرى التفاعل في عدة مفاعلات، وحيث
٢ يتحدد محتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في مسار العملية في
٣ مفاعل واحد على الأقل.
- ١ ٦ - الطريقة من عنصر الحماية ٥، حيث يتحدد محتوى بيروكسيد الهيدروجين
٢ hydrogen peroxide في كل من المفاعلات.
- ١ ٧ - الطريقة من عنصر الحماية ١، حيث يكون العامل الكاشف الواحد على الأقل هو
٢ مركب واحد على الأقل ينتقى من المجموعة المكونة من مركبات محتوية على
٣ titanium-، cobalt-، chromium-، zirconium-، hafnium-، vanadium-،
٤ niobium- و-tantalum.
- ١ ٨- الطريقة من عنصر الحماية ١، حيث يكون نطاق الطول الموجي المناسب في
٢ منطقة UV /VIS للطيف.

- ١ -٩ طريقة للاكسدة المستمرة للبروبين propene، في منشأة تخليق مشتملة على نظام
- ٢ تحكم في العمليات حيث تشتمل الطريقة على:
- ٣ تفاعل البروبين propene في عدة مفاعلات مع بيروكسيد الهيدروجين
- ٤ hydrogen peroxide في محلول methanolic في وجود حفاز titanium-silicalite
- ٥ له بناء MFI لتشكيل اكسيد البروبيلين propylene oxide في منشأة التخليق.
- ٦ تحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide للتفاعل في مفاعل
- ٧ واحد على الأقل في مسار العملية بواسطة جهاز لتحديد محتوى بيروكسيد
- ٨ الهيدروجين hydrogen peroxide في مسار العملية، وبذلك تنتج بيانات عن
- ٩ محتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide الخاص بالتفاعل،
- ١٠ تقييم البيانات المحددة بواسطة الجهاز عن طريق وحدة معالجة بيانات واحدة
- ١١ على الأقل، و
- ١٢ تحويل البيانات إلى أوامر تحكمية للتحكم في العمليات في منشأة التخليق
- ١٣ حيث يتم تغيير تفاعل الالكين alkene مع بيروكسيد الهيدروجين hydrogen
- ١٤ peroxide في وجود الحفاز بواسطة نظام التحكم في العمليات للحفاظ على محتوى
- ١٥ بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide المتخلف للتفاعل في مفاعل واحد على
- ١٦ الأقل ضمن الحدود المحددة مسبقاً،
- ١٧ حيث يشتمل التحديد لمحتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في
- ١٨ مسار عملية التفاعل على:
- ١٩ خط عينة من التفاعل المشتمل على بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide
- ٢٠ مع عامل كاشف واحد على الأقل يشكل مادة يمكن الكشف عنها بطرق بصرية
- ٢١ عند التفاعل مع عامل كاشف مع بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide،
- ٢٢ لتشكيل هذه المادة، وتحديد كمية المادة الموجودة عن طريق قياس امتصاصها
- ٢٣ المعين في نطاق طول موجي ملائم،

٢٤	حيث يشتمل العامل الكاشف الواحد على الأقل على صبغة بيضاء وبيركسيداز
٢٥	peroxidase، أو ينتقى من المجموعة المكونة من فلزات المجموعة الانتقالية IV
٢٦	إلى IX من الجدول الدوري للعناصر، أو يكون مركب واحد على الأقل منتقى من
٢٧	المجموعة المكونة من المركبات المحتوية على -titanium، -cobalt، -chromium،
٢٨	-zirconium، -hafnium، -vanadium، -niobium، و-tantalum،
٢٩	حيث يشتمل الجهاز المعد لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen
٣٠	peroxide في مسار العملية على
٣١	أداة تجميع عينة واحدة على الأقل لأخذ العينة من خليط التفاعل المتشكل في سير
٣٢	التخليق،
٣٣	جهاز تحضير عينة واحد على الأقل،
٣٤	أداة واحدة على الأقل قادرة على تحديد الامتصاص المعين للعينة في نطاق طول
٣٥	موجي مناسب، و
٣٦	مكون واحد على الأقل متصل مع أداة تجميع عينة واحدة على الأقل، جهاز
٣٧	تحضير العينة الواحدة على الأقل، والأداة الواحدة على الأقل، كما يؤدي وظيفة
٣٨	تتحكم في وتنسق تشغيل أداة تجميع العينة الواحدة على الأقل، جهاز تحضير
٣٩	العينة الواحد على الأقل، والأداة الواحدة على الأقل، و
٤٠	حيث أن وحدة معالجة البيانات الواحدة على الأقل المجهزة لتقييم البيانات التي يحددها
٤١	الجهاز المهياً لتحديد محتوى بيروكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في مسار
٤٢	العملية ولتحويل البيانات إلى أوامر تحكمية تتصل مع الجهاز حيث تمرر الأوامر
٤٣	التحكمية بعدئذ إلى نظام التحكم في العمليات في منشأة التخليق، التي يتصل فيها
٤٤	نظام التحكم في العمليات مع وحدة معالجة البيانات الواحدة على الأقل.

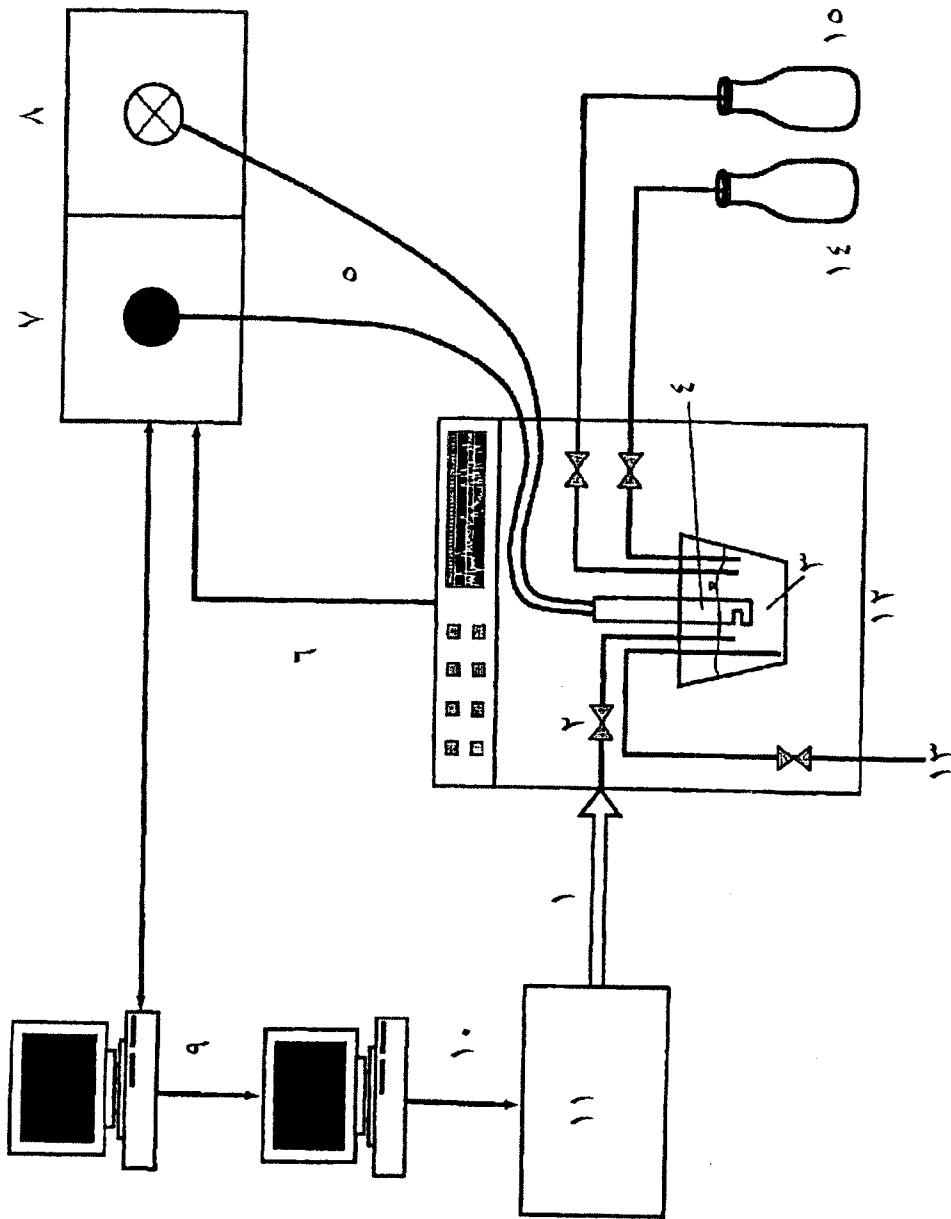
١	١٠- الطريقة من عنصر الحماية ٩، حيث يجرى التحديد على العينات المأخوذة من
٢	كل المفاعلات.

- ١ -١١- الطريقة من عنصر الحماية ٩، حيث يكون العامل الكاشف الواحد على الأقل
- ٢ هو مركب واحد على الأقل ينتقى من المجموعة المكونة من مركبات محتوية على
- ٣ ،vanadium- ،hafnium- ،zirconium- ،chromium- ،cobalt- ،titanium-
- ٤ ،niobium- و-tantalum، وحيث يكون نطاق الطول الموجي المناسب في منطقة
- ٥ UV /VIS للطيف.

- ١ -١٢- الطريقة من عنصر الحماية ٩، حيث يكون العامل الكاشف الواحد على الأقل
- ٢ على صبغة بيضاء و بيروكسيداز peroxidase وحيث يكون نطاق الطول الموجي
- ٣ المناسب في منطقة UV /VIS للطيف.

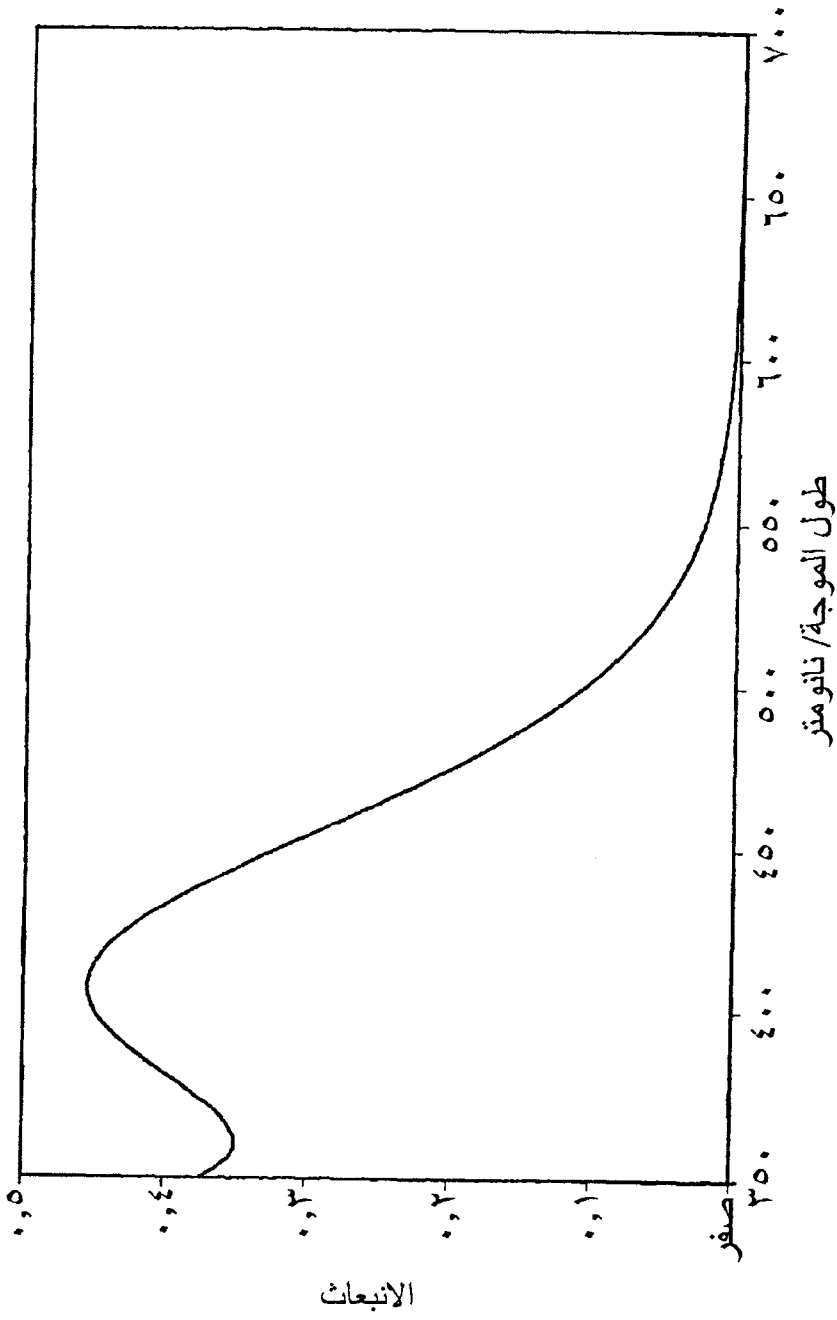
۳/۱

شکل ۱



٣/٢

شكل ٢



شكل ٣

