



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ١٨٣٠

[45] تاريخ المنح: ١٤٢٨/٠٧/١٧ هـ

الموافق: ٢٠٠٧/٠٧/٣١ م

[12] براءة اختراع

[51] التصنيف الدولي ^٨ :	[72] اسم المخترع: ادواردو سيبيدا جارسيا-فيردوجو،
Int. Cl. ⁸ :C07C 51/265	ويليام بارى ثوماس، كيت ويستون، مارتين بولياكوف،
[56] المراجع:	بول انتوني هاملي
مجلة supercritical fluids الاصدار ١٢	[73] مالك البراءة : اى آى دو بونت دي نيمورز آند
١٩٩٨/٠١/٢٠ م	كومبانى
طلب دولي ٢٠٦٢٠١ ٢٠٠٢/٠١/٢٤ م	عنوانه: ١٠٠٧ ماركت ستريت، ويلمنجتون،
اسم الفاحص: عبدالله بن سعد العبدالجبار	١٩٨٩٨، ديلاوير ، امريكا
	[74] الوكيل: احمد نجدت بازارباشي
	[21] رقم الطلب: ٣٢٤٠٤٢٩
	[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٤/١٠/١٣ هـ
	الموافق : ٢٠٠٣/١٢/٠٧ م

للاغاية وقريبة جداً من النقطة الحرجة للاغاية . وفى تجسيمات مفضلة ، تستخدم العملية للإنتاج المتزامن أو المتتابع فى نفس منطقة ارتفاع لـ لحمض أرثو فتاليك orthophthalic acid ، حمض تيريفتاليك terephthalic acid وحمض أيزوفتاليك isophthalic acid .

١٤ عنصر حماية، ١١ شكل

[54] اسم الاختراع: عملية لإنتاج أحماض كربوكسيلية

أروماتية aromatic carboxylic acids

[57] الملخص: يتعلق هذا الاختراع بعملية للإنتاج

المتزامن أو المتتابع فى نفس منطقة التفاعل لأثنين

أو أكثر من الأحماض الكربوكسيلية dicarboxylic

acids من حمض أرثو فتاليك orthophthalic

acid ، حمض أيزوفتاليك isophthalic acid

وحمض تيريفتاليك terephthalic acid حيث

تتضمن هذه العملية الملامسة المتزامنة أو المتتابعة

فى وجود حفاز catalyst ، لواحدة أو أكثر من

مواد التشكيل لكل من اثنين على الأقل من الأحماض

الكربوكسيلية dicarboxylic acids المختارة من

حمض أرثو فتاليك orthophthalic acid ، حمض

تيريفتاليك terephthalic acid وحمض أيزوفتاليك

isophthalic acid مع عامل مؤكسد oxidant ،

حيث يتم هذا التلامس مع مواد التشكيل المذكورة

والعامل المؤكسد oxidant فى مذيب مائي يتضمن

ماء فى ظروف حرجة للاغاية أو تكاد تكون حرجة

عملية لإنتاج أحماض كربوكسيلية أروماتية aromatic carboxylic acids

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بعملية أكسدة oxidation انتقائية لعطريات الكيل alkylaromatics ، وبشكل خاص الإنتاج المتتابع أو المتزامن لحامض التريفثاليك terephthalic acid وحامض الأورثوفثاليك orthophthalic acid وحامض الأيزوفثاليك isophthalic acid . ويتصل الاختراع أيضاً بعملية إنتاج حامض الأورثوفثاليك orthophthalic acid .

وحامض التريفثاليك (TPA) وحامض الأورثوفثاليك orthophthalic acid (OPA) وحامض الأيزوفثاليك isophthalic acid (IPA) هي وسائط كيميائية مهمة تستخدم في إنتاج منتجات مهمة صناعياً تشمل بوليمرات بوليستر polyester polymers يمكن استخدامه في إنتاج الألياف وصناعة الزجاجات.

والعمليات المنفصلة لصناعة الـ (TPA&OPA&IPA) معروفة في هذا المجال . ومع ذلك وحتى تاريخه ، لا توجد عملية معروفة يمكن بها الإنتاج الفعال لـ (TPA&OPA&IPA) بحصيلة وانتقائية عالية تحت نفس ظروف التفاعل . وإنتاج هذه المواد في تتابع أو على شكل خلطات في مصنع واحد أو عملية واحدة ، رغم أنه أمر مرغوب ، إلا أنه لم يتم ، ويتطلب تنقية مخزون التغذية المناسب لكل عملية إنتاج ، كما أنه لم يتم بعد استخدام تركيبة مختلطة للمادة المغذية لصناعة (TPA, OPA & IPA) بجودة مناسبة للاستخدام الصناعي .

والتقنية المستخدمة حالياً في المجال لإنتاج حامض التريفثاليك تتضمن مرحلة أكسدة oxidation سائل مخزون التغذية من البارازيلين paraxylene باستخدام أكسجين oxygen جزيء في حامض أليفاتي (دهني) أحادي كربوكسيليك المخفف (مثلاً C_2-C_6) (e.g. C_2-C_6) aliphatic monocarboxylic acid) وعادة ما يكون حامض الخليك acetic acid في وجود نظام تحفيز لمعدن ثقيل مذاب غالباً ما يشمل حفاز مثل البروم bromine . وحامض الخليك acetic acid مفيد بوجه خاص كمذيب حيث أنه مقاوم للتأكسد ويزيد من فاعلية مسار الحفاز . ويتم التفاعل في وعاء هزاز تحت ظروف حرارة وضغط مرتفعة

تكون مثالية من ١٥٠ إلى ٢٥٠ درجة مئوية وضغط من ٦ إلى ٣٠ بارا وتنتج مثالياً حامض تيريفثاليك terephthalic acid بحصيلة عالية مثلاً على الأقل ٩٥٪.

- ومع ذلك وبصفة عامة فإن حامض تيريفثاليك terephthalic acid الذي تم الحصول عليه لا يكون نقياً بدرجة كافية للاستخدام المباشر في إنتاج البوليستر polyester طالما يحتوى على شوائب هامة مؤكسدة oxidant جزئياً ووسائط حامض التيريفثاليك terephthalic acid وخاصة رباعي كربوكسي بنزالدهايد 4-carboxybenzaldehyde (4-CBA) مع مواد مشكلة لألوان مختلفة وشوائب ملوثة . وفى طريقة تقليدية استخدمت لإنتاج حامض التيريفثاليك terephthalic acid مالت كمية كبيرة من حامض التيريفثاليك terephthalic acid إلى الترسيب حيث تكونت أثناء عملية التفاعل ، ورغم أنها تكونت في حدود قابليتها للترسيب في المذيب solvent في الظروف السائدة فإن الـ (4-CBA) يميل إلى الترسيب مع حامض التيريفثاليك terephthalic acid . وعلى ذلك فإن حامض التيريفثاليك terephthalic acid الخام نسبياً هذا يجب معالجته أكثر لضمان حامض تيريفثاليك ذي جودة مقبولة للاستخدام في إنتاج درجة عالية من البوليستر polyester . وهذه المعالجة الزائدة تتضمن مثالياً إذابة حامض التيريفثاليك terephthalic acid غير النقي في الماء في درجة حرارة مرتفعة ، لإنتاج محلول مهدرج hydrogenated في وجود حفاز مناسب ، مثلاً حفاز معدني metal catalyst نقي على قاعدة كربون. وخطوة الهدرجة hydrogenation تحول الـ (4-CBA) إلى حامض شبه-الطولوين para-toluic acid بينما مختلف الأجسام الملونة الموجودة في حامض التيريفثاليك غير النقي نسبياً قد تحولت إلى منتجات عديمة اللون . ويتم استرجاع حامض التيريفثاليك terephthalic acid المنقى بعدها من المحلول بسلسلة من خطوات التبلور وفصل المواد السائلة من الصلبة والتجفيف . ولأن حامض شبه-الطولوين para-toluic acid أكثر قابلية للذوبان في الماء بدرجة كبيرة عن حامض التيريفثاليك terephthalic acid فإن الحامض الأول يميل إلى أن يظل في المحلول المائي الأم بعد التبلور وفصل المواد السائلة من الصلبة . وقد تم الكشف عن عملية تتضمن إنتاج حامض التيريفثاليك terephthalic acid الخام وعملية تنقيته التابعة عن طريق الهدرجة hydrogenation على سبيل المثال في البراءات الأوروبية ٠٤٩٨٥٩١ و ٠٥٠٢٦٢٨ .

وفى عملية مستمرة موصوفة في طلب براءة الاختراع WO-A-98/38150 استخدمت معدلات عالية نسبياً من مذيب solvent/حفاز catalyst وبالتالي فإن كل حمض كربوكسيليك العطري aromatic carboxylic acid المنتج أمكن بشكل جوهري أن يحفظ في المحلول ، وبالتالي يقلل الترسيب المشترك المصاحب لوسائط التفاعل أثناء عملية التفاعل . ونتيجة لذلك فإن الوسائط ظلت متاحة للتفاعل للدرجة المرغوبة من حامض الكربوكسيليك العطري aromatic carboxylic acid ومعدل التفاعل تم تحفيزه بالنسبة للوسائط مقارنة بالعملية التقليدية . وبتطبيق تفاعل الأكسدة oxidation بهذه الطريقة أصبح من الممكن تخفيض مدى تلوث حمض الكربوكسيليك العطري aromatic carboxylic acid بأي ألدهيد ناتج كوسيط خلال عملية التفاعل . وعلى سبيل المثال ، كما سبق أن ذكر أعلاه ، فإنه في حالة إنتاج حامض التيريفثاليك terephthalic acid عن طريق مرحلة أكسدة المحلول للبارازيلين paraxylene أو أي حفاز ، فإن التفاعل نتج عنه إنتاج رباعي كربوكسى الدهايد aldehyde كوسيط . ويتم تجنب الترسيب المشترك لـ (4-CBA) مع حامض التيريفثاليك terephthalic acid بدرجة كبيرة نظراً لأن حمض التيريفثاليك terephthalic acid لا يكون مسموحاً له بالترسيب أثناء التفاعل ، على الأقل لأي مدى جوهري . والأكثر من ذلك فإن الظروف اللازمة لإنجاز ذلك تميل إلى الوصول إلى أكسدة الوسائط مثل 4-CBA إلى مدى أبعد من المرغوب فيه من المنتج النهائي .

ورغم أن العملية الموصوفة في طلب البراءة الدولي رقم ٣٨١٥٠ / ٩٨ WO-A- تمثل تحسناً ذات قيمة عن الطريقة السابقة إلا أنها تتطوي على استخدام كميات ضخمة من المذيب العضوي organic solvent . ورغم أن المذيب العضوي organic solvent ، مثل حامض الخليك acetic acid مفيد بشكل خاص في عمليات الأكسدة oxidation هذه للأسباب سالفة الذكر ، فإنه في بعض الأحوال يكون من المرغوب فيه تقليل استخدامها إلى الحد الأدنى . وهذه المذيبات العضوية organic solvents مكلفة نسبياً وبسبب القيود البيئية قد تحتاج إلى معالجتها وتدويرها . فضلاً عن ذلك ، فإن جزءاً من المذيب العضوي organic solvent قد يفقد نتيجة للاحتراق أثناء تفاعل الأكسدة . وهناك مشكلة أخرى في استخدام المذيبات التقليدية مثل حامض الخليك acetic acid وهى أنها قابلة للاشتعال عندما تختلط بالهواء أو الأكسجين oxygen في ظروف التفاعل المثالية في هذا النظام .

وثمة مشكلة أخرى في استخدام المذيبات التقليدية مثل حامض الخليك acetic acid هي قلة القابلية للذوبان للمكون المؤكسد oxidant فيه . وبناء على ذلك حيث أن ثنائي الأكسجين dioxygen يكون موجوداً كمؤكسد oxidant فإن وجود ثنائي الأكسجين dioxygen يكون موجوداً بشكل غالب كفقاعات غير مترابطة في وسط التفاعل مع جزء صغير فقط من ثنائي الأكسجين dioxygen الذائب في المذيب .

ووصف هوليداي ر.ل. وآخرون Holliday R.L. et al (ج. سوبركريتيكال فلويدز J. Supercritical Fluids ٢٦٠-٢٦٠ ، ١٢-١٩٩٨ ، ٢٥٥-٢٦٠) عملية لتخليق - من بين عدة أشياء - أحماض كربوكسيليك عطرية من عطريات الكيل alkylaromatics في وسط تفاعلي لماء تحت النقطة الحرجة باستخدام أكسجين oxygen جزئي كمؤكسد oxidant . وينخفض الثابت الثنائي الكهربائية للماء بشكل بالغ من قيمة درجة حرارة الغرفة وهي حوالي $٨٠ \text{ م}^٢ / \text{نم}^٢$ إلى قيمة $٥٠ \text{ م}^٢ / \text{نم}^٢$ عندما تقترب من درجتها الحرجة (٣٧٤ درجة مئوية و درجة ضغط جوى $٢٢٠,٩$ بار) مما سمح بتذويب الجزيئات العضوية . وكنتيجة لذلك يعمل الماء وكأنه مذيب عضوي للمدى الذي تصبح عنده الهيدروكربونات hydrocarbons مثل الطولوين toluene قابلة للامتزاج مع الماء في ظروف فوق الحرجة . أو قريبة من فوق الحرجة . فمثلاً حامض التيريفثاليك terephthalic acid يعتبر في الحقيقة غير قابل للذوبان في الماء تحت درجة حرارة حوالي ٢٠٠ مئوية . كذلك الأكسجين oxygen الثنائي يكون عالي القابلية للذوبان في الماء تحت و فوق النقطة الحرجة . والعملية التي وصفها هوليداي وآخرون Holliday et al تمت في أوتوكلافات autoclaves محكمة الغلق كتفاعل على عدة مراحل .

وعلى أية حال فإن حامض التيريفثاليك terephthalic acid ليس منتجاً ناتجاً عن عملية هوليداي ر.ل. وآخرون Holliday et al وهو ما يوحى بأن أكسدة الأورثو - زيلين ortho-xylene في مذيب ماء تحت أو فوق النقطة الحرجة ليس مناسباً لإنتاج حامض التيريفثاليك terephthalic acid .

ويكشف طلب براءة الاختراع الدولي رقم $٠٦٢٠١ / ٠٢$ WO-A- يكشف عن عملية مستمرة لإنتاج أحماض الكربوكسيليك العطرية مثل حامض التيريفثاليك terephthalic acid وحامض الأورثوفثاليك orthophthalic acid وحامض الأيزوفثاليك isophthalic acid

والتي تتضمن أكسدة oxidation مادة تشكيل واحدة أو أكثر من حامض كربوكسيليك carboxylic acid في مذيب مائي في ظل ظروف فوق الحرجة أو قريبة من الظروف فوق الحرجة وقريبة من النقطة فوق الحرجة .

ومن أهداف هذا الاختراع توفير بديل وعملية محسنة للإنتاج المتتابع أو المتزامن لاثنتين أو أكثر من أحماض ثنائي كربوكسيليك dicarboxylic acids مختارة من OPA و

IPA و TPA بحصيلة وانتقائية عاليتين حيث يتم إبقاء كل أحماض الكربوكسيليك الفطرية aromatic carboxylic acid المنتجة بشكل جوهري وكذلك وسائط ومواد تشكيل في مرحلة واحدة أثناء التفاعل وحيث لا يكون هناك حاجة لاستخدام مواد عضوية مثل حمض أحادي كربوكسيليك دهني كمذيب aliphatic monocarboxylic acid . وثمة هدف آخر لهذا الاختراع هو توفير بديل وعملية مستمرة محسنة للإنتاج المتتابع أو المتزامن لاثنتين أو أكثر من أحماض الثنائي كربوكسيليك dicarboxylic acids منتقاة من (TPA&OPA&IPA) حيث كل مكونات التفاعل والمنتج تظل بشكل جوهري في مرحلة مشتركة أثناء التفاعل . وغرض آخر لهذا الاختراع هو توفير عملية مستمرة للحصول على حصيلة وانتقائية جيدتين للإنتاج المتتابع أو المتزامن لاثنتين أو أكثر من (TPA&OPA&IPA) عن طريق أكسدة مادة تشكيل في ماء تحت أو فوق النقطة فوق الحرجة.

وهدف آخر لهذا الاختراع هو توفير بديل وعملية محسنة لإنتاج حامض أورثوفثاليك orthophthalic acid بحصيلة وانتقائية عاليتين.

وصف عام للاختراع

وفقاً للاختراع الحالي تتوفر عملية للإنتاج المتزامن في نفس منطقة التفاعل لاثنتين أو أكثر من أحماض ثنائي كربوكسيليك dicarboxylic acids منتقاة من حامض التريفثاليك وحامض الأورثوفثاليك orthophthalic acid وحامض الأيزوفثاليك isophthalic acid تشمل عملية اتصال فورية في وجود حفاز لواحد أو أكثر من مواد تشكيل من كل من اثنتين على الأقل من أحماض ثنائي كربوكسيليك مختارة من حامض أورثوفثاليك orthophthalic acid وتريفثاليك وإيزوفثاليك isophthalic acid مع مؤكسد oxidant حيث يتم هذا الاتصال يتم مع مواد التشكيل المذكورة والمؤكسد في مذيب مائي

يحتوى ماء في ظروف فوق حرجة أو قريبة من فوق حرجة وقريبة من نقطة ما فوق الحرجة.

وفى وجه آخر من الاختراع الحالي تقوم عملية للإنتاج المتتابع فى نفس منطقة التفاعل لأثنين أو أكثر من أحماض ثنائي الكربوكسيليك dicarboxylic acids منتقاة من أحماض أورثوفثاليك orthophthalic acid وتيرفثاليك وإيزوفثاليك isophthalic acid ٥ تشمل اتصالاً تتابعياً في وجود حفاز وواحد أو أكثر من مادة تشكيل على الأقل من كل من أورثوفثاليك orthophthalic acid وتيرفثاليك وإيزوفثاليك isophthalic acid مع مؤكسد oxidant ، وهذا الاتصال يتم مع مادة التشكيل المذكورة والمؤكسد في مذيب مائي يشمل ماء في ظروف فوق حرجة أو قريبة من فوق حرجة وقريبة من النقطة فوق الحرجة. ١٠

والإنتاج المتزامن لأثنين أو أكثر من الأحماض العطرية الكربوكسيلية aromatic carboxylic acids يمكن أن ينتج من تغذية خليط من مواد التشكيل أو تغذيتها على حدة ثم خلطها عند إدخالها في المفاعل . والإنتاج المتتابع لأثنين أو أكثر من أحماض ثنائي الكربوكسيليك dicarboxylic acids يمكن أن ينتج من تغذية مواد التشكيل كل على حدة عند أكثر من نقطة واحدة على مدى طول فترة زمن المفاعل أو ١٥ من تغذية مادة تشكيل واحدة أو خليط من مواد التشكيل ، ويتبع ذلك في فترة لاحقة من الزمن إحلال ، مادة تشكيل بديلة ، مع عدم إحداث أي تغيير جوهري في ظروف تشغيل المفاعل .

وليكن من المفهوم أن العملية الموصوفة هنا مناسبة للإنتاج المتزامن أو المتتابع لأحماض أورثوفثاليك orthophthalic acid وإيزوفثاليك isophthalic acid - أورثوفثاليك orthophthalic acid وتيرفثاليك - إيزوفثاليك وتيرفثاليك . وفى العمليات الموصوفة هنا ، من المفضل أن يستخدم واحد فقط من كل من أحماض الكربوكسيليك المرغوبة . وبالمثل ، على أية حال فإن أكثر من مادة تشكيل واحدة من كل من أحماض ثنائي الكربوكسيليك المرغوبة يمكن أن تستخدم أيضاً. ٢٠

وفى تجسيد مفضل فإن العملية الموصوفة هنا هي الإنتاج المتتابع أو المتزامن لكل من الثلاث OPA, IPA and TPA . ٢٥

وفى تجسيد مفضل آخر تكون نسبة كميات نواتج حمض الكربوكسيليك الأيزوميرية isomeric carboxylic acids مساوية تقريبا لنسبة كميات مواد التشكيل المناظرة . ويفضل أن جزءا معينا من ناتج حامض كربوكسيليك بالنسبة للناتج الكلى من حامض الكربوكسيليك يكون في حدود ما بين ٨٠ إلى ١٢٠٪ ويفضل من حوالي ٩٠٪ إلى حوالي ١١٠٪ من الجزء المناظر من مادة تشكيل حامض الكربوكسيليك المناظر بالنسبة لإجمالي مادة تشكيل حامض الكربوكسيليك carboxylic acid . ٥

وفى تجسيد مفضل آخر للاختراع الحالي توفرت عملية لإنتاج حامض اورثوفثاليك تشمل اتصالاً في وجود حفاز ومادة تشكيل واحدة أو أكثر لحامض اورثوفثاليك orthophthalic acid مع مؤكسد oxidant ، حيث يتم هذا الاتصال مع مواد التشكيل المذكورة والمؤكسد في مذيب مائي يشمل ماء في ظروف فوق حرجة أو قريبة من فوق حرجة وقريبة من نقطة فوق الحرجة . ١٠

ويفضل في الأوجه المذكورة عاليه أن يتم هذا الاتصال بحيث أن مادة التشكيل المذكورة والمؤكسد oxidant والمذيب المائي يشكلون مرحلة فردية متجانسة وجوهرية في منطقة التفاعل حيث الاتصال لجزء على الأقل من مواد التشكيل المذكورة مع المؤكسد oxidant المذكور تكون معاصرة مع اتصال المحفز catalyst المذكور مع على الأقل جزء من المؤكسد المذكور . ١٥

ومن الأفضل أن يتم الاتصال المذكور خلال مفاعل تدفق مستمر . ومن الأفضل ، في جوانب هذا الاختراع الحالي حيث تكون عملية الاختراع للإنتاج المتزامن أو المتتابع لأثنين أو أكثر من أحماض كربوكسيليك ، أن تكون أحماض الكربوكسيليك carboxylic acid منفصلة في خطوة ما بعد فصل الإنتاج . ٢٠

وبشكل جوهري ، فإن كل حامض كربوكسيليك عطري aromatic carboxylic acid منتج يبقى في المحلول أثناء التفاعل وبعد ذلك فإن حامض الكربوكسيليك يسترد من وسط التفاعل .

وباستخدام ماء في ظروف فوق حرجة أو قريبة من فوق حرجة فإن حمض الكربوكسيليك العطري يمكن أن ينتج دون استخدام أحماض كاربوكسيليك دهنية مثل حامض الخليك acetic acid كمذيب ابتدائي . ومن المدهش انه تم اكتشاف أن الـ ٢٥

OPA & IPA & TPA يمكن أن تنتج بحصيلة وانتقائية عاليتين بالأكسدة oxidation في ماء فوق حرج وفي نفس الظروف . وبالتالي فإن عملية الاختراع الحالي تتطلب فقط جهازاً واحداً مرناً لإنتاج OPA & IPA & TPA إما تتابعياً أو فورياً في نفس المفاعل .

- ويفضل أن تجرى العملية مع مكونات التفاعل والمذيب solvent لتكوين مرحلة سائلة واحدة متجانسة بشكل جوهري فيها تخطط المكونات المشار إليها على مستوى جزيئي .
- وهذا على العكس مع العمليات الموجودة حيث ثنائي الأوكسجين dioxygen يكون موجوداً كفقااعات متفرقة في وسط التفاعل مثل حامض الخليك acetic acid . وإلى المدى الذي يحدث فيه التفاعل بين مادة التشكيل مثل بارازيلين paraxylene وثنائي الأوكسجين dioxygen ينتج من ثنائي الأوكسجين dioxygen المنبعث من الفقاعات إلى كتلة المحلول ، فإن معدل التفاعل في العملية المعروفة يكون محدداً بمدى قابلية ثنائي الأوكسجين dioxygen للذوبان في حامض الخليك acetic acid والتي تكون غير مرتفعة . واستخدام الماء في ظروف فوق حرجة أو قريبة من فوق حرجة ، مثل المذيب ، تغير حركة التفاعل طالما كان التركيز لثنائي الأوكسجين في الماء يزيد بشكل ملحوظ حيث أن النقطة فوق الحرجة يتم الاقتراب منها وتجاوزها . وفضلاً عن ذلك فإن حركات التفاعل يزيد تحفيزها بالحرارة المرتفعة السائدة عندما يكون مذيب الماء في ظروف فوق حرجة أو قريبة من فوق حرجة .
- وخليط الحرارة العالية والتركيز المرتفع والتجانس يعني أن التفاعل لتغيير مواد التشكيل إلى أحماض كربوكسيليك عطرية يمكن أن يحدث بسرعة قصوى مقارنة بفترات الاستقرار المستخدمة في إنتاج الأحماض العطرية الكربوكسيلية بالعملية التقليدية . وفي هذه الظروف فإن الأدهايد الوسيط (مثل 4-CBA في حالة حامض التريفثاليك) يكون قد تأكسد بالفعل إلى حمض الكربوكسيليك العطري aromatic carboxylic acid المرغوب فيه والذي هو قابل للذوبان في سائل فوق حرج أو قريب من فوق حرج وبذلك يسمح بإنتاج كاف للاشتراك مع استعادة إنتاج حمض الكربوكسيليك العطري aromatic carboxylic acid مع الأدهايد aldehyde الوسيط . وكما ذكر أعلاه ، في مجال العملية التقليدية لأكسدة البارازيلين paraxylene إلى حامض تريفثاليك terephthalic acid يكون حامض التريفثاليك terephthalic acid قابلاً للذوبان بشكل ضئيل في مذيب حامض الكربوكسيليك الدهني ويترسب بدرجة كبيرة عندما يتكون في التفاعل لأن تحول 4-CBA إلى حامض التريفثاليك

terephthalic acid يستمر بطيئاً نسبياً وبالتالي يميل الـ 4-CBA إلى الترسيب المشترك مع حامض التريفثاليك terephthalic acid كلاهما أثناء التفاعل وأثناء الاستعادة التالية لحامض التريفثاليك terephthalic acid.

وتعتبر عملية الاختراع الحالي مفيدة أيضاً من حيث أنها تتغلب بشكل جوهري على مشاكل التفاعل الهادمة للحفاز الذاتي بين مادة التشكيل والمؤكسد oxidant ومشاكل استهلاك الحفاز . فضلاً عن ذلك ، فإن عملية الاختراع الحالي تتضمن فترات استمرار قصيرة وتخرج حصيلة عالية وانتقائية جيدة لتكوين المنتج.

شرح مختصر الرسوم

سيتم الآن وصف الاختراع أكثر على سبيل المثل فقط بالرجوع إلى الرسومات المرفقة التي فيها :

الشكلان ١ أ و ١ ب يمثلان مخططين بيانيين يوضحان الترتيبات الأساسية الموصوفة لأول تجسيد سبق ذكره أعلاه حيث الشكل ١ أ يوضح استخدام حفاز متجانس والشكل ١ ب يوضح استخدام حفاز غير متجانس .

والأشكال من ١٢ أ إلى ٢٢ د تمثل مخططات بيانية توضح الترتيبات الموصوفة للتجسيد المذكور أعلاه حيث الشكلين ١٢ أ و ٢٢ ب يوضحان استخدام حفاز متجانس والشكلين ٢٢ ج و ٢٢ د يوضحان استخدام حفاز غير متجانس . وفي الشكلين ٢٢ ب و ٢٢ ج يتم إدخال المؤكسد oxidant بطريقة تدريجية عبر منطقة التفاعل عند نقط حقن متعددة .

والشكل ٣ يمثل لوحة تخطيط تدفق توضح بمزيد من التفاصيل ترتيباً فيه تضاف مادة التشكيل إلى تيار الأكسجين oxygen الممزوج مسبقاً مع الماء (أي ترتيب وفقاً للعملية الموضحة في الشكل ١ أ أو ١ ب) .

والأشكال ٤ أ و ٤ ب و ٤ ج و ٤ د توضح مختلف تركيبات الخلاطات المسبقة التي يمكن أن تستخدم في التأثير لإتمام خلط واحدة على الأقل من مواد التفاعل مع المذيب المائي . والشكل ٦ يمثل منظر تخطيطي يوضح مرحلة الحقن متعدد المراحل للمؤكسد.

والشكلين ٧ و ٨ يمثلان لوحتي تخطيط تدفق يوضحان إعادة تدوير المحلول الأم وإزالة الحرارة من المفاعل للاستخدام في أكسدة oxidation مادة تشكيل حمض الكربوكسيليك في ماء فوق حرج أو قريب من فوق حرج حيث يستخدم أكسجين oxygen نقي أساساً كمؤكسد

في التجسيد المبين في شكل ٧ وحيث الهواء هو المؤكسد في تجسيد الشكل ٨ والشكل ٩ تم وصفه فيما بعد بالرجوع إلى الأمثلة.

والشكل ١٠ يوضح تمثيلاً للكميات الخاصة للنواتج المنتجة في ٥ دورات من أكسدة oxidation ميتا - زيلين meta-xylene في عملية للاختراع الحالي .

والشكل ١١ يظهر الحصىلة الناتجة من IPA في أكسدة oxidation ميتا - زيلين meta-xylene في الدورات المبينة في الشكل ١٠ .

والمناقشة التالية تنطبق على حد سواء على العملية المتزامنة حيث تدخل كل مواد التشكيل إلى منطقة التفاعل في نفس الوقت إلى حد كبير ، وعلى العملية التتابعية التي فيها تدخل مختلف مواد التشكيل إلى منطقة التفاعل في أوقات مختلفة بأي تتابع مرغوب .

وبالرجوع إلى الشكل ١١ فإن ثنائي الأوكسجين dioxygen بعد الضغط يتم خلطه بالماء بعد تسخين الماء ويضغط الخليط و يسخن مرة أخرى اختياريًا في سخان مسبق رقم ١ لتحقيق الحالة فوق الحرجة. وتضاف مادة أو مواد التشكيل والحفاز بعد الضغط إلى تيار ٢/مء عند بداية أو قبل المفاعل ٢ مباشرة ويمرر الخليط خلال المفاعل . وعند الخروج من المفاعل ، فإن التيار يبرد ويزال ضغطه في المنظم خلفي الضغط رقم ٣ . وتحمل النواتج إلى الخارج في تيار من الماء المبرد . وفي الشكل المناظر اب يكون الحفاز موجودا بالفعل كحفاز غير متجانس داخل المفاعل .

وبالرجوع إلى الشكلين ٢١ و ٢٢ فإن مادة أو مواد التشكيل والحفاز بعد الضغط تضاف إلى الماء بعد أن يكون الماء قد تم ضغطه وتسخينه اختياريًا ويسخن اختياريًا مرة أخرى في السخان المسبق رقم ١ لتحقيق حالة ما فوق الحرجة . ويمزج غاز ثنائي الأوكسجين dioxygen gas بعد الضغط مع الماء عند حالة ما فوق الحرجة ثم يسخن اختياريًا مرة أخرى في السخان المسبق رقم ١ . وفي الشكل ٢١ يمزج التياران عند بداية أو قبل المفاعل رقم ٢ مباشرة ويمرر الخليط خلال المفاعل . وفي الشكل ٢٢ فإن تيار ٢/مء يضاف إلى المفاعل بطريقة تدريجية عند نقاط حقن مختلفة . وعند الخروج من المفاعل ، فإن التيار يبرد ويزال ضغطه في المنظم خلفي الضغط رقم ٣ . وتحمل النواتج إلى الخارج في تيار من الماء المبرد . وفي الشكلين المقابلين ٢ج و ٢د يكون الحفاز موجوداً بالفعل كحفاز غير متجانس داخل المفاعل .

وبالرجوع إلى الشكل ٣ يتم ضغط مكونات شحنات التغذية المحتوية على الماء وغاز ثنائي الأكسجين dioxygen gas إلى درجة ضغط التشغيل ويتم تزويدها باستمرار من المصادر المناظرة ١٠ و ١٢ و ١٤ خلال السخان المسبق ١٦ حيث يتم فيه تسخين المكونات إلى درجة حرارة من ٣٠٠ إلى ٤٨٠ م° والأفضل أن تكون من ٣٣٠ إلى ٤٥٠ م° وفي العادة من حوالي ٥ حد أدنى ٣٥٠ م° إلى ٣٧٠ م° إلى الحد الأعلى حوالي من ٣٧٠ إلى ٤٢٠ م° وتختار الحرارة والضغط بحيث تضمن ظروفًا فوق حرجة أو قريبة من فوق الحرجة . ويمكن استخراج جزء من الحرارة المستخدمة في التسخين المسبق لمكونات شحنات التغذية من الحرارة الخارجية (الإكسوثرميه oxotherm) الناتجة في خلال التفاعل التالي بين مادة تشكيل حمض الكربوكساليك carboxylic acid والمؤكسد oxidant . ويمكن أن تكون الحرارة من المصادر الأخرى مثلًا في شكل تيار ضغط عالي و /أو يمكن إجراء التسخين بالتسخين الناري المباشر لتيار الماء . ويمكن أن تسترد حرارة المفاعل بأي وسيلة مناسبة مثلًا بطريقة تبادل الحرارة بين تفاعل المحلول المتدفق وسائل قابل للحرارة مناسب مثل الماء . وعلى سبيل المثال يمكن أن يتم ترتيب المحلول القابل للحرارة كي يتدفق في علاقة تبادل حرارة مضادة للتيار و/أو مع التيار ، مع مسار مواد التفاعل والمذيب solvent خلال منطقة التفاعل . ويمكن أن يكون المسار أو المسارات التي خلالها يتدفق المحلول القابل للحرارة مخترقاً منطقة التفاعل خارجية عن منطقة التفاعل و/أو قد تمتد داخلياً خلال منطقة التفاعل . ويمكن أن تمتد مسارات التدفق الممتدة داخلياً على سبيل المثال بشكل عام في موازاة مع أو مختترقة للاتجاه العام لتدفق مادة التفاعل / المذيب solvent خلال منطقة التفاعل . وعلى سبيل المثال قد يعبر المحلول القابل للحرارة منطقة التفاعل بالمرور خلال ماسورة ملتفة واحدة أو أكثر موضوعة داخل المفاعل . ويمكن استخدام المحتوى الحراري للتفاعل لاسترداد الطاقة عن طريق نظام استعادة الطاقة المناسب مثل التوربين وعلى سبيل المثال يمكن استعمال مائع قابل للتسخين مثل الماء لرفع الضغط العالي للتيار المشبع إلى درجة حرارة وضغط في حدود ٣٠٠ م° وضغط ١٠٠ بارا bara والذي بدوره يمكن إعادة تسخينه بشدة بحرارة خارجية ويغذى إلى توربين بخاري مكثف عالي الكفاءة لاسترداد الطاقة . وبهذه الطريقة يمكن الحفاظ على المفاعل عند الحرارة المثالية وكفاءة الطاقة المثالية . وفي طريقة بديلة يمكن أن يتم تشغيل المفاعل في ظروف حرارة ثابتة ويمكن استخدام معدل

مرتفع مناسب من تيار الماء خلال منطقة التفاعل من أجل منع ارتفاع الحرارة عبر المفاعل أثناء الشغال . وفي حالة الرغبة يمكن استخدام خليط من كلا الطريقتين أي استعادة سخونة المفاعل عن طريق المحلول القابل للحرارة بالإضافة إلى معدل تيار ماء مناسب خلال منطقة التفاعل .

٥ وبعد تسخين مكونات مخزون التغذية يمزج الأكسجين oxygen مع الماء الذي سيكون ، نتيجة للتسخين المسبق والضغط ، تحت ظروف فوق حرجة وبالتالي قادر على تذويب مخزون التغذية . وفي التجسيد المبين في الشكل ٣ يمزج الأكسجين والماء في خلاط مسبق ١٨. ويخلط مادة التشكيل أيضاً بالماء في الخلاط المسبق ١٨ ب . وبالطبع يمكن أيضاً خلط مادة التشكيل مسبقاً على حدة مع الماء قبل الدخول إلى السخان المسبق ١٦ .

١٠ والخلاط المسبق (أو الخلاطات المسبقة حيث يجرى الخلط لكل مفاعل بالماء قبل الاستعمال) قد يتخذ مختلف الأشكال مثل شكل Y أو T أو L أو TT أو خلاط ثابت كما هو مبين بالأشكال ٤ أ و ٤ ب و ٤ ج و الشكل ٥ على التوالي . وفي الأشكال ٤ أ إلى ٤ د و ٥ فإن رمز الإشارة أ يصور تزويد الماء السابق للتسخين إلى السخان المسبق وبصور مادة التفاعل (بارازيلين paraxylene أو أكسجين oxygen) و P يصور التيار المختلط الناتج . وفي التصور TT للشكل ٤ د تم إنتاج تيارين ممتزجين P1 , P2 وهما يمكن إما أن يمرا خلال مفاعلات تدفق مستمر منفردة أو يمتزجا في تيار واحد ثم يمر خلال مفاعل تيار مستمر مفرد . وقد يستخدم شكل غرفة X كما هو معروف للماهرة في هذا المجال . وقد يكون من المقبول أنه بدلا من المزج مسبقاً لأحد مواد التفاعل أو كلاهما بالماء قبل الإدخال في منطقة التفاعل فإن مواد التفاعل والماء قد تدخل منفردة إلى منطقة التفاعل وتخلط داخل منطقة التفاعل بمساعدة بعض أشكال ترتيبات الخلط (مثل خلاط ساكن) حيث يقع كل الخلط أساسا للمكونات داخل منطقة التفاعل .

٢٠ وعند استخدام حفاز متجانس في التفاعل فإن الحفاز يضاف كمحلول من مصدر التغذية ١٩ إلى تيار الأكسجين oxygen / الماء سابق الخلط في نفس الوقت الذي تضاف فيه مادة التشكيل إلى تيار الأكسجين / ماء قبل الدخول مباشرة إلى المفاعل أو في بداية المفاعل (أي كما هو مبين بالشكل ١١)

وبعد التسخين المسبق والخلط المسبق فإن مكونات مخزون التغذية تخلط في منطقة التفاعل ٢٠ لتكوين مرحلة سائلة متجانسة مفردة فيها تضم مواد التفاعل معاً . وقد تتكون منطقة التفاعل ٢٠ من ترتيب خلط بسيط في شكل مفاعل تدفق صمام أنبوبي مثل أنبوبة بطول مناسب يكون بحيث يعطى بالاشتراك مع مواد التفاعل الممتزجة وقت تفاعل مناسب حتى يمكن ضمان فاعلية تغيير مادة التشكيل إلى حمض كربوكسيليك carboxylic acid مع فاعلية تحويل عالية ومعدل منخفض من محتوى الألدهايد aldehyde الوسيط .

وحيث يتم إجراء التفاعل في وجود نظام حفاز غير متجانس (أو كما هو مبين في الشكل ١٠) فإن نظام الحفاز قد يضطرب على طول الخط بالنسبة لاتجاه التدفق وقد يصبح مشترك التركيب مع منطقة التفاعل بحيث أنه عندما يمر المحلول فوق الحرج أو القريب من الحرج خلف القسم من الأنبوبة المشغولة بنظام الحفاز فإن معدل التفاعل ينخفض بشكل ملحوظ ليخمد إنتاج نواتج تحلل .

ويمكن أن ترتبط مواد التفاعل دفعة واحدة بالتيار الصاعد في المفاعل ٢٠ . وكبدل لذلك يمكن أن ترتبط بطريقة تدريجية عن طريق الحقن بمادة التفاعل واحدة في تيار يحتوي مادة التفاعل الثانية عند نقاط متعددة على طول المفاعل . وإحدى الطرق لتحقيق ترتيب متعدد الحقن مبين في مفاعل التيار المستمر في الشكل ٦ والذي يكون فيه المفاعل مكون بواسطة الأنبوب P . وفي تجسيد آخر يكون فيه قد تم إضافة تيار أكسجين oxygen / ماء مسبق الخلط إلى تيار مادة تشكيل / ماء سابق الخلط (كما هو مبين في الشكل ٢٠ د) يضاف تيار ماء سابق الخلط فوق حرج أو قريب من فوق حرج (W) إلى نهاية المجرى الأعلى للأنبوب P . وبالنسبة لعملية استخدمت فيها الحفازات المتجانسة من الممكن أن يحتوي تيار الماء (W) أيضاً على الحفاز ؛ وفي عملية استخدمت فيها حفازات غير متجانسة فإن الحفازات من الممكن أن تكون موجودة داخل الأنبوب P . ويمر التيار خلال أنبوب المفاعل P ، وعند سلسلة من المواقع البعيدة عن بعضها على مسافات على طول الأنبوب P يتم تزويد أكسجين oxygen سابق المزج والتسخين ومذاب في ماء فوق حرج أو قريب من الحرج عن طريق مسارات حقن من أ إلى د لينتج تيار من المنتج S يتضمن حامض تريفتاليك في محلول مائي فوق الحرج أو قريب من فوق الحرج . وبهذه الكيفية ، فإن الأكسجين اللازم لإحداث

تأكسد كامل لمادة التشكيل إلى حامض ثنائي كربوكسيليك يتم حقنه تدريجياً بهدف التحكم في

التأكسد وتقليل التفاعلات الجانبية وإمكان احتراق مادة التشكيل ، وإنتاج حامض ثنائي الكربوكسيليك أو وسائط ثنائي الكربوكسيليك .

وبالرجوع الآن ثانية إلى الشكل ٣ تبعاً للتفاعل إلى الدرجة المرغوبة فإن المحلول فوق الحرج أو القريب من الحرج يمرر خلال مبادل حراري رقم ٢٢ يتم خلاله دوران سائل التبادل الحراري خلال أنشوطه مغلقة رقم ٢٤ حتى يمكن استعادة الحرارة للاستخدام في السخان المسبق رقم ١٦ . ويتضمن أحد المخططات (غير مبين) للتبريد بعد التفاعل لمحلول حامض ثنائي الكربوكسيليك dicarboxylic acid استخدام شبكات مبادل الحرارة لتبريد التيار إلى درجات فوق حرجة ؛ مثلاً في نطاق ٣٠٠ درجة مئوية للاحتفاظ بالمنتج في المحلول ، وبالتالي تجنب مخاطرة تلوث أسطح مبادل الحرارة ويتبعه استخدام سلسلة من وسائل التبلور الومضية (تماثل تلك المستعملة في العملية التقليدية لتنقية حامض التريفتاليك بالهدرجة hydrogenation) لتبريد وترسيب منتج أو نواتج حامض الكربوكسيليك .

وبعد ذلك يزود المحلول المبرد إلى قسم استرجاع منتج ٢٦ الذي فيه يترسب حامض ثنائي الكربوكسيليك من المحلول . وقسم استرجاع المنتج رقم ٢٦ يمكن أن يحتوى مرحلة واحدة أو أكثر للتبريد أو البلورة التبخيرية لبلورة حامض الكربوكسيليك إلى شكل الردغة (الطين رقيق القوام) من بلورات حامض ثنائي الكربوكسيليك في السائل المائي الأم .

وحيثما يحتوى قسم استرجاع المنتج رقم ٢٦ على بلورة ومضية واحدة أو أكثر فإن تيارات الوميض الناتجة من وسائل التبريد يمكن أن تستخدم للتسخين المسبق لمدخل الماء وتيارات البارازيلين paraxylene إلى المفاعل إما بصورة غير مباشرة عن طريق مبادلات الحرارة التقليدية أو عن طريق الحقن بالوميض في الماء و/أو مغذيات باراكسيلين paraxylene إلى المفاعل . والردغة التي تم الحصول عليها بعد البلورة قد تتعرض إلى عملية الفصل بين المواد الصلبة والسائلة باستخدام على سبيل المثال أجهزة تعمل في ظروف فوق جوية أو قريبة من الفوق جوية ومع أو بدون تسهيلات غسيل مثل التي وصفت في طلبات براءة اختراع سابقة نشرت بأرقام WO-A-٩٤/١٧٩٨٢ و WO-A-٩٣/٢٤٤٤٠ (وقد وردت هنا كمرجع) . وعليه ، مثلاً ، يمكن أن يتضمن جهاز فصل المواد الصلبة المدمجة والغسيل بالماء وحدة حزام ترشيح أو وحدة مرشح ترددي أسطوانى تعمل من

جانب الردغة أو وحدة مرشح أسطواناني (مثل مرشح بأسطوانة الضغط BHS - Fest المكون من مجموع خلايا استقبال الردغة والذي فيه يزال السائل الأم من قرص المرشح بالماء تحت الضغط الهيدروليكي hydraulic المزود إلى الخلايا cells) . وبعد ترشيح الردغة يمكن أن يستخدم حامض الكربوكسيليك المسترجع مباشرة لإنتاج البوليستر polyester مثلاً من أجل التغليف مثل الزجاجات أو الألياف . وبالمثل يمكن تجفيفه . وإذا لم يكن قرص ترشيح حامض الكربوكسيليك carboxylic acid موجوداً بالفعل في الضغط الجوى فيمكن نقله إلى منطقة ضغط منخفض (مثلاً الضغط الجوى) لتجف عن طريق جهاز ضغط منخفض مناسب مثل ترتيب محبس قادوسى أو صمام دوار أو وحدة تغذية حلزونية مثل ظلمبة الفراغ التدريجي من النوع المستخدم لضخ العجائن الباردة لمحتوى المواد عالية الصلابة . ١٠

وتعتمد حرارة عملية الفصل ومستوى الغسيل المطلوبين على مستويات الشوائب المتولدة في التفاعل . ورغم أنه بصفة عامة سيكون من المرغوب فيه إنتاج حامض ثنائي كربوكسيليك نقي بالدرجة الكافية مما يجعل استخدام المزيد من التنقية أمراً غير مرغوب فيه (مثل الأكسدة oxidation و/أو الهدرجة hydrogenation لمحلول مائي من الحمض من أجل تحويل أي وسيط الدهايد aldehyde إلى حامض كربوكسيليك حسبما يكون عليه الحال) فإننا لا نستبعد إمكانية إجراء هذه التنقية نتيجة أكسدة ماء البارازيلين paraxylene فوق الحرج أو القريب من فوق الحرج . ١٥

وبعد استرجاع ناتج حامض الكربوكسيليك العطري ، يتم إعادة تدوير جزء على الأقل من السائل المائي الأم (بما في ذلك مكونات الحفاز القابلة للذوبان إذا استخدم حفاز متجانس في تفاعل الأكسدة) لإعادة الاستعمال في تفاعل الأكسدة مثل المزج بماء طازج و/أو مواد التفاعل . وعلى أية حال فإنه إذا احتوى السائل المائي الأم المعاد تدويره على مكونات حفاز لابد أن يضاف إلى تيار ثنائي أكسجين/ماء قبل إضافة مادة التشكيل . والكمية المعاد تدويرها ستكون عادة جزءاً جوهرياً من السائل الأم المسترجع مع مطهر يؤخذ من أجل تقليل ظهور التركيزات للمنتجات الثانوية في العملية . وتيار المطهر يمكن أن يعالج لاسترجاع محتوى الحفاز بغرض استعماله مع محتواه العضوي . ٢٥

- بالرجوع إلى الشكل ٧ فإنه في هذا التجسيد يتم تزويد الأكسجين السائل oxygen (الخط ٣٠) و مادة التشكيل السائلة (الخط ٣٢) والماء (الخط ٣٤) إلى وحدة خلط ٣٦ . ويتم حفظ شحنات الأكسجين oxygen و مادة التشكيل بواسطة مضختين ٣٨ و ٣٨ أ وتسخن إلى درجة حرارة عالية مثلاً بتيار ضغط عالي في مبادلات حرارية ٤٠ و ٤٠ أ . ويتم تكوين وحدة الخلط ٣٦ لخلط مواد التفاعل مع الماء المزود لإنتاج تيارين ٤٢ و ٤٤ ، حيث أحد هذين التيارين يحتوي على خليط ماء/ مادة تشكيل والتيار الآخر يحتوي أكسجين مذاب في ماء والذين يتم تغذيتهما إلى مفاعل تيار مستمر ٤٦ في شكل أنبوب فيه يتم خلط التيارين ، مثال ذلك أن يكون بواسطة ترتيب خلط ساكن غير معروف داخل الأنبوب لبدء التفاعل . والشكل ٧ مقصود به بداية توضيح الترتيب لنظام فيه يستخدم حفاز غير متجانس ولهذه العمليات التي فيها يستخدم حفاز غير متجانس فإن الحفاز الصلب الذي يكون مثل وسط مسامي ، أو فرشاة ثابتة أو أي ترتيبات أخرى كما هو موصوف هنا ، يمكن أن يوجد ضمن حجم التدفق المفاعل ٤٦ . وبالنسبة للعمليات التي يستخدم فيها حفاز متجانس فإن الحفاز كمحلول في الماء يمكن أن يضاف إما إلى تيار مادة التشكيل /الماء ٤٢ قبل دخول المفاعل مباشرة أو باشتراك التيارين ٤٢ و ٤٤ عند بداية أو قبل المفاعل مباشرة باستخدام خلط سريع مثلاً باستخدام خلاط ساكن أو جهاز مماثل.
- ١٥ ويمكن أن يتم تزويد الماء الطازج التعويضي إلى النظام قد جرى عند نقاط مختلفة . وأحدى أكثر النقاط ملائمة هي النقطة أعلى التيار لمضخة الضغط الرئيسية ٦٨ ، مثلاً عن طريق الخط ١١٦ الموصوف بتفاصيل أكثر في الشكل ٨ . ويجوز أيضاً تزويد الماء بعد الضغط في مضخة ٣٨ ج والتسخين في مبادل حراري ٤٠ ج عن طريق الخط ٣٥ أ إلى الخط ٧٤ أو قبل المبادلين ٥٠ و ٧٠ . وكبدل لذلك فإن الماء يمكن تزويده بعد الضغط في المضخة ٣٨ ب والتسخين في المبادل ٤٠ ب على إنفراد إلى السخان المسبق ٣٦ عن طريق الخط ٣٥ .
- ٢٠ وبعد التفاعل في ظروف فوق حرجة أو قريبة من فوق الحرجة فإن تيار المنتج ٤٨ في شكل محلول حامض ثنائي كربوكسيليك (زائد كميات صغيرة من مواد التفاعل التي لم تتفاعل والوسائط ..الخ) يتم تبريده بإمراره خلال مبادلات الحرارة ٥٠ و ٥٢ ويمكن دفعه اختياريًا إلى ضغط أقل وحرارة أقل في وعاء دفع رقم ٥٤ . ويمكن أن تتضمن طرق
- ٢٥

إجراء هذه الخطوة عند هذه النقطة أو في قسم استعادة المنتج ٦٢ أجهزة معروفة بمفردها أو متعددة ولكن يجب إعدادها لتجنب ترسب المواد الصلبة بوسائل معينة مثل التسخين الموضعي كما هو معروف للمهرة في هذا المجال . وبذلك ، فإنه عندما يمرر التيار من المفاعل ٤٦ خلال المبادلين الحراريين ٥٠ و ٥٢ فإنه يتم مراقبة حرارة التيار والتحكم فيه بحيث لا يترسب المنتج وألا يحدث الترسب حتى وعاء الدفع ٥٤ . ويتم تزويد كمية جوهريّة من التيار وبعض المكونات الغازية مثل النيتروجين والأكسجين oxygen وأكاسيد الكربون عن طريق الخط ٥٦ إلى نظام استرداد الطاقة ٥٨ وإلى قسم استرداد المنتج ٦٢ .

١٠ وفي قسم استرجاع المنتج يعالج حامض ثنائي الكربوكسيليك dicarboxylic acid خلال سلسلة تبللر متعددة المراحل فيها يتم تخفيض الضغط والحرارة تدريجياً لبلورة المنتج إلى شكل بللورات . ومنتج عملية التبللر عبارة عن ردة بللورات حامض ثنائي كربوكسيليك في السائل الأم المائي . وبعد مرحلة التبللر النهائية ، يمكن أن تكون الرذعة عند أي ضغط مرغوب مثل الضغط الجوي أو أعلى من الضغط الجوي . ويتم بعد ذلك تعريض الرذعة لعملية فصل المواد الصلبة عن السائلة بأي شكل مناسب لفصل البلورات عن السائل الأم . ١٥

ويمكن فصل المادة الصلبة من السائلة باستخدام أي جهاز مناسب لهذا الغرض مرتب للتشغيل في ظروف ضغط مرتفعة أو في الضغط الجوي اعتماداً على الضغط بعد مرحلة التبللر الأخيرة . وكما سبق ذكره فإن عملية فصل المواد السائلة من الصلبة يمكن أن تجرى باستخدام جهاز فصل مواد صلبة وغسل ماء متكامل مثل وحدة حزام ترشيح ، أو وحدة ترشيح دوارة أسطوانية أو وحدة ترشيح دورانية (مثل مرشح مضخة الضغط بالقبضة ٢٠ BHS - Fest المكون من مجموعة خلايا المستقبل للردغة وفيه السائل الأم يزال من قرص المرشح بالماء تحت الضغط الهيدروليكي المزود للخلايا) . وفي شكل ٧ يتم إضافة بللورات حامض ثنائي الكربوكسيليك dicarboxylic acid عن طريق الخط ٦٤ إلى مجفف (غير مبين) أو إلى الإنتاج المباشر لعديد الإستر . وعند إجراء الفصل بين المواد السائلة والصلبة تحت ظروف ضغط مرتفع ، فإن البلورات تترك لتهدأ بطريقة مناسبة إلى الضغط الجوي باستخدام جهاز مناسب (مثل ما كشف عنه في طلب براءة الاختراع ٢٥

- الدولية رقم WO-A ١٩٣٥٥/٩٥ ، وبراء اختراع الولايات المتحدة رقم ٥٤٧٤٧٣) قبل أن يتم نقلها إلى جهاز التجفيف . ويتم استرجاع السائل الأم الناتج من فصل المواد الصلبة من السائلة عن طريق الخط ٦٦ ثم يعاد ضغطه بالمضخة ٦٨ ويعاد تدويره إلى وحدة الخلط ٣٦ عن طريق مبادل الحرارة ٧٠ والخط ٧٢ ومبادل الحرارة ٥٠ والخط ٧٤ وسخان البدء/ التسوية ٧٦ والخط ٣٤ . وبذلك فإنه تحت ظروف حالة تشغيل ثابتة فإن السائل الأم المعاد تدويره يمكن أن يساهم في مصدر الماء لتزويد السخان ٤٦ وذلك كوسيلة نقل لإعادة دورة الحفاز إلى العملية وخاصة حين يستخدم في عملية الأكسدة oxidation نظام حفاز متجانس . ويتم تشكيل وحدة الخلط ٣٦ بحيث أنه طالما السائل الأم المعاد تدويره يمكن أن يحتوى على محفز catalyst مثل محفز متجانس فإنه يتم خلط السائل الأم مع تيار بارازيلين paraxylene بدلا من التيار المؤكسد oxidant حيث أنه وفقاً لعملية الاختراع ، يجب أن تكون إضافة المحفز إلى المؤكسد متزامنة مع إضافة المحلول إلى المؤكسد . وبذلك عندما يحتوى السائل الأم على حفاز فإن وحدة الخليط تشكل بحيث أن تيار المؤكسد ٣٠ يمكن أن يخلط مع ماء طازج من الخط ٣٥.
- وحيث أن الماء يتولد في خلال سير التفاعل فإنه يمكن أن يؤخذ مطهر ماء من النظام . ويمكن تحقيق ذلك بطرق عدة . مثال ذلك أن يؤخذ المطهر عن طريق الخط ٧٨ أو من ناتج تكثيف ومضى (مثل ما سيتم وصفه فيما بعد فيما يتعلق بنظام استرداد الطاقة) . والأخير قد يكون أكثر فائدة إذ سيكون إلى حد ما أقل تلوثاً بالمواد العضوية عن المطهر من السائل الأم المستمر عن طريق الخط ٦٦ . وعلى أية حال فإن المطهر المسترد قد يتم تمريره إلى معالجة تدفقيه مثل معالجة هوائية أو غير هوائية .
- وفي المبادل الحراري ٧٠ فإن حرارة السائل الأم تزداد بحوالي ٣٠ إلى ١٠٠م خلال تحول الحرارة من تيار الدفع الومضى من واحد أو أكثر من مراحل التبلور مثل الضغط العالي للمرحلة الأولى ووعاء حرارة المبلور . ويمكن إعادة الدافع الومضى (خط ٧٩) المستخدم لهذا الغرض ، حسب المسار خلال مبادل الحرارة ٧٠ كناتج تكثيف إلى قسم استرداد المنتج للاستخدام كماء غسيل في غسل قرص مرشح حامض ثنائي كربوكسيليك dicarboxylic acid المنتج من عملية فصل المواد الصلبة من السائلة . وفي مبادل الحرارة ٥٠ لا تزال حرارة السائل الأم تزداد أكثر مثلاً بحوالي ١٠٠ إلى ٢٠٠م كنتيجة لتحول

الحرارة من تيار حرارة المنتج ٤٨ من المفاعل ٤٦ . وبهذه الطريقة فإن تيار المنتج يتعرض إلى التبريد بينما يزيد بشكل جوهري من حرارة تيار إعادة تدوير السائل الأم . ويستخدم سخان التسوية/ البادئ ٧٦ في تضخيم درجة حرارة تيار إعادة تدوير السائل الأم في حالة الضرورة لضمان ظروف فوق الحرجة أو قريبة من فوق حرجة . وفي تشغيل ثابت للعملية فإن هذا التضخيم قد يكون اختياريًا طالما كان من المحتمل أن يصبح السائل الأم فوق حرج أو قريب من فوق الحرج بعد المرور خلال مبادل الحرارة ٥٠ . والسخان ٧٦ قد لا يكون لذلك ضروريًا في ظروف التشغيل الثابتة وقد يستخدم لمجرد عملية البدء مع استخدام بصفة مبدئية ماء مضغوط من مصدر غير السائل الأم . وفي هذا التجسيد يصبح الماء فوق حرج أو قريب من فوق حرج قبل الخلط مع أحد المفاعلين أو كلاهما . ومع ذلك قد يكون من المفهوم أن رفع الحرارة لضمان الظروف فوق الحرجة أو القريبة من فوق الحرجة يجب أن يتم قبل أو أثناء مرحلة الخلط التالية . ٥ ١٠

وفي تجسيد الشكل رقم ٧ يتم إزالة حرارة التفاعل المتولدة خلال مادة التشكيل مع الأكسجين oxygen على الأقل جزئيًا بتبادل الحرارة مع السائل القابل للحرارة ومن الأفضل أن يكون الماء الذي يمر خلال داخل المفاعل ٤٦ بواسطة الأنبوب الملفوف أو سلسلة أنابيب متوازية بوجه عام (كما في أنبوب في تصميم غلاف مبادل الحرارة) أو ما شابه ذلك . ويتم ضغط الماء المستعمل ويسخن إلى درجة حرارة عالية بدرجة كافية بحيث أنه عند السطح الخارجي للقناة أو القنوات ٨٠ التي توصل الماء خلال المفاعل يمكن تجنب التبريد الموضعي الذي يمكن أن يحدث ترسيبًا للمكونات مثل حامض التريثاليك في وسط التفاعل . ويستخرج الماء لهذا الغرض من نظام استرداد الطاقة ٥٨ . وبذلك فإنه في الشكل ٧ يتم تزويد ماء عند درجة حرارة وضغط مرتفعة عن طريق الخط ٨٢ إلى مبادل الحرارة ٥٢ حيث أنه يستخدم لتبريد تيار المنتج أكثر بعد مروره خلال معادل الحرارة ٥٠ . ويمر الماء بعد ذلك عن طريق الخط ٨٣ خلال القناة أو القنوات ٨٠ مع ارتفاع بالتالي في الضغط العالي وتيار الحرارة العالي الذي يتم تزويده إلى نظام استرداد الطاقة ٥٨ عن طريق الخط ٨٤ . ١٥ ٢٠

ويتم تزويد نظام استرداد الطاقة أيضًا بالماء المدفوع من مرحلة واحدة أو أكثر من سلسلة التبلر . وهذا يوضح بواسطة الخط ٦٦ . ويمكن استخدام هذا التيار مثلاً لإعادة ٢٥

تسخين الماء المزود عن طريق الخط ٨٢ إلى قناة/قنوات توصيل الحرارة ٨٠ . ويمكن إمرار ناتج لتكثيف الناتج عن شحنات تغذية التيار المزودة إلى نظام استرداد الطاقة ٥٨ عن طريق الخط ٩٠ إلى قسم استرداد الطاقة للاستخدام مثلاً في غسل قرص مرشح حامض ثاني الكربوكسيليك الناتج عن عملية فصل المواد الصلبة من المواد السائلة . ويمكن أن يؤخذ مطهر ماء ٩٢ من الخط ٩٠ في حالة الرغبة مع فائدة أن المطهر المأخوذ عند هذه النقطة سيكون أقل تلوثاً عن المطهر المأخوذ من السائل الأم عن طريق الخط ٧٨.

وفي الشكل ٧ (والذي كما سبق توضيحه أعلاه ، مقصود به أساساً توضيح عملية باستخدام حفاز غير متجانس على عكس الحفاز المتجانس) نجد أن مادة التفاعل/مواد التفاعل تظهر كما لو أنها أدخلت إلى السائل الأم المعاد تدويره بعد أن تم تسخين السائل الأم بتبادل الحرارة مع تيار المنتج في مبادل الحرارة رقم ٥٠ . وفي تعديل للعملية يمكن خلط المفاعل مع تيار إعادة تدوير السائل الأم عند أعلى مسار التيار في مبادل الحرارة مع تيار المنتج . وحيث يكون كلا المفاعلات مختلفتين لهذه الدرجة مع تيار إعادة تدوير السائل الأم ، فإن الأخير ينقسم إلى تيارات منفصلة تختلط بها المفاعلات على التوالي بحيث أن المفاعلات تظل منفصلة عن بعضها إلى أن تنضم لبعضها للتفاعل . وسيكون مفهوماً أيضاً أن التجسيد في الشكل ٧ يكمن تعديله بالطريقة المشار إليها في الشكل ٦ بإدخال أحد المفاعلين أو حتى كليهما عن طريق مواقع حقن متعددة على طول مسار التدفق لوسيط التفاعل بحيث يدخل أحد المفاعلين أو كلاهما إلى عملية التفاعل تدريجياً.

وفي نظام استعادة الطاقة ٥٨ يمكن إجراء مختلف عمليات الاسترداد من أجل جعل عملية الطاقة فعالة . فعلى سبيل المثال فإن تيار الضغط العالي الذي يرفع بعد مرور الماء خلال القناة أو القنوات ٨٠ قد يسخن تسخيناً فائقاً في فرن مزود بوقود قابل للاحتراق ويمكن حينئذ إمرار التيار الفائق التسخين خلال مرحلة تدويرين تكثف التيار واحد أو أكثر لاستعادة الطاقة . ويمكن تحويل جزء من التيار المرتفع الضغط للاستخدام في تسخين مواد التفاعل مسبقاً (المبادلات الحرارية ٤٠ و ٤٠ أ و ٤٠ ب) أو للتسخين المسبق للتيار ٨٢ حيث يكون ذلك ضرورياً لإحداث نظام حراري ذي كفاءة عالية . والماء المكثف والمسترد من مراحل التدوير turbine ومن مبادلات الحرارة

٤٠ و ٤٠ أ و ٤٠ ب يمكن أن يمرر وقتها خلال قناة مراحل تسخين من أجل تسخين الماء مسبقاً لإعادة دورانه إلى المفاعل ٤٦ عن طريق مبادل الحرارة ٥٢ مكوناً بذلك أنشوطه مغلقة بحيث يضاف الماء التعويضي حسب الحاجة . وبشكل تقليدي فإن مراحل التسخين تشمل سلسلة من مبادلات حرارة عن طريقها يمكن رفع حرارة تدفق الماء المعاد تدويره تدريجياً والعائد إلى المفاعل ٤٦ . وفي بعض مراحل التسخين يمكن أن يعتبر تسخين السائل المعطى للحرارة بمثابة التيار المندفِع الناتج عند مختلف الضغوط ودرجات الحرارة من مختلف مراحل سلسلة التبلور . وفي مراحل تسخين أخرى يمكن أن يكون المائع المانح للحرارة غازات احتراق صاعدة في الفرن المستخدم للتسخين الفائق العادة للتيار عالي الضغط المزود عن طريق الخط ٨٤ .

- ١٠ ويستخدم التجسيد في الشكل ٧ أكسجين oxygen نقي بشكل كبير كمؤكسد oxidant . ويبين الشكل ٨ تجسيدا مماثلا لذلك الذي في الشكل ٧ ولكن باستخدام تغذية من الهواء المضغوط (الذي قد يكون غنياً بالأكسجين) كمؤكسد . ويكون تجسيد الشكل ٨ مشابهاً عموماً لذلك الذي في الشكل ٧ وتلك الأجزاء التي تعمل عموماً بنفس الطريقة قد تم إيضاحها بنفس أرقام الإشارة في كلا الشكلين ولن توصف أكثر من ذلك فيما بعد ما لم يتطلب السياق غير ذلك . وكما هو موضح فإن مصدر شحنة تغذية الهواء رقم ١٠٠ يتم تزويده عن طريق ضاغط الهواء ١٠٢ . وكنتيجة لاستخدام الهواء ، فإن كمية كبيرة من النيتروجين nitrogen يتم إدخالها إلى العملية وبالتالي يجب معالجتها بالطريقة الصحيحة . وفي هذه الحالة فإن تيار المنتج بعد المرور خلال مبادلات الحرارة ٥٠ و ٥٢ يتم دفعه لأسفل في إناء الدفع الومضى ١٠٣ إلى حرارة أقل لتكثيف الماء إلى مدى أكبر مما في التجسيد في الشكل ٧ وبالتالي تخفيض تحتوى الماء في الأجزاء العليا . وكما هو موصوف بالنسبة للشكل ٧ فإن حرارة تيار المنتج خلال مبادلات الحرارة ٥٠ و ٥٢ يتم التحكم فيها بحيث يحدث ترسيب للمنتج فقط في إناء الدفع الومضى ١٠٣ . ويتم تغذية تيار الأجزاء العليا عن طريق الخط ١٠٤ ومبادل الحرارة ١٠٦ والسخان المشتعل بالوقود ١٠٨ إلى توربين الغاز gas turbine ١١٠ . ويمرر التيار العلوي خلال مبادل حراري ١٠٦ من أجل نقل الحرارة إلى تيار إعادة تدوير السائل الأم في الوقت الذي يتم فيه طرد المزيد من الماء الذي يمكن تمريره إلى قسم استرداد المنتج ٦٢ عن طريق الخط ١١٢ للاستخدام مثلاً كماء

غسيل . ولأسباب تتعلق بفاعلية الطاقة يكون من المرغوب تسخين حرارة تيار الأجزاء العليا الغازي قبل إدخاله إلى التوربين ١١٠ وهذا بالتالي سبب تسخين تيار الطبقات العليا بواسطة السخان ١٠٨ . ويمكن أن يكون هناك أكثر من مرحلة توربين غاز gas turbine واحدة وفي هذه الحالة فإن تيار الأجزاء العليا قد يتم تسخينه إلى درجة حرارة مرتفعة أعلى التيار في كل مرحلة توربين. والخط ١١٤ يصور تيار الطبقات العليا الموجود في التوربين ١١٠ عند حرارة وضغط منخفضين . وحيث تؤدي عملية الأكسدة oxidation إلى تكون فضائل مثل أول أكسيد الكربون carbon monoxide .. الخ والتي تكون غير مرغوبة مثلاً لأسباب خاصة بالتآكل و/أو لأسباب خاصة بالبيئة المحيطة ، يتم اتخاذ الإجراءات لمعالجة تيار الأجزاء العليا لاختزال و/أو إزالة هذه المكونات قبل أو بعد المرور خلال التوربين turbine ١١٠ و/أو تفرغها. وهذه المعالجة قد تشمل تعريض تيار الطبقات العليا لاحتراق الحفاز و/أو الكشط بكاشف مناسب مثل سائل الكشط القلوي . وقد يرافق التوربين ميكانيكياً ضاغط هوائي من أجل أن يدار الأخير بواسطة التوربين turbine.

وفي تجسيد الشكل ٨ يترك الماء النظام عن طريق تيار الطبقات العليا . وعلى الأقل جزء من الماء يمكن أن يسترد عند الرغبة ويعاد تدويره للاستخدام مثلاً كماء غسيل في قسم استرداد المنتج ٦٢ وتبادلياً أو أضافيات يمكن تزويد الماء التعويضي عن طريق الخط ١١٦ إلى قسم استرداد المنتج لتعويض الماء الفاقد في معالجة كميات ضخمة من النيتروجين نتيجة استخدام الهواء المضغوط . وهذا الماء التعويضي يمكن أن تسخن مسبقاً ويستخدم كماء غسيل ، حيث يتم التسخين المسبق مثلاً بتحويل جزء من التيارات الومضية (المشار إليها جماعياً بالرقم ٨٨) عن طريق الخط ١١٨ إلى مبادل الحرارة ١٢٠ وإعادة الماء المكثف من التيار الدافع إلى قسم استعادة المنتج ٦٢ كماء غسيل.

الوصف التفصيلي

في عملية الاختراع يكون الضغط والحرارة للعملية مختارين لضمان ظروف فوق حرجة وقريبة من فوق حرجة . وبذلك فإن درجات حرارة التشغيل تتراوح عادة ما بين ٣٠٠ و ٤٨٠ درجة مئوية والأفضل ما بين ٣٣٠ و ٤٥٠ درجة مئوية ويكون الحد الأدنى حوالي ٣٥٠ إلى ٣٧٠ درجة مئوية إلى الحد الأعلى حوالي ٣٧٠ إلى ٤٢٠ درجة مئوية .

وتكون درجات الضغط عند التشغيل عادة في المدى ما بين حوالي ٤٠ إلى ٣٥٠ باراً ويفضل من ٦٠ إلى ٣٠٠ باراً والأكثر تفضيلاً من ٢٢٠ إلى ٢٨٠ باراً وبخاصة من ٢٥٠ إلى ٢٧٠ باراً.

وكما هو مستخدم هنا فإن اصطلاح "ظروف قريبة من فوق الدرجة" يعنى أن مكونات التفاعل والمذيب solvent يشكلون مرحلة مفردة متجانسة إلى حد كبير ، ومن الناحية العملية فإنه يمكن تحقيق ذلك في ظروف تحت الحرارة الدرجة للماء . وفى أحد التجسيّدات ، يعنى كان إصلاح (قريب من الظروف فوق الدرجة) أن المذيب يكون عند حرارة لا تقل عن ١٠٠ درجة مئوية كحد أدنى والأفضل ألا تقل عن ٥٠ درجة حرارة مئوية أدنى تحت الحرارة الدرجة للماء ، وبشكل خاص ألا تقل عن ٢٠ درجة حرارة مئوية تحت من الحرارة الدرجة للماء عند درجة ضغط ٩,٢٢٠ باراً.

ووفقاً لما هو مستخدم هنا فإن اصطلاح "مفاعل تدفق مستمر" يعنى مفاعل فيه المواد المتفاعلة تدخل وتخلط وتسحب المنتجات بشكل تزامني بطريقة مستمرة على عكس نموذج المفاعل ذي الدفعة الواحدة . فمثلاً ، يمكن أن يكون المفاعل مفاعل تدفق أنبوبي (مع أما تدفق دوامي أو صفائحي) رغم أن الجوانب المختلفة للاختراع الحالي المحددة هنا لا تقتصر على هذا النمط بعينه من مفاعل تدفق مستمر.

ووفقاً لما هو مستخدم هنا فإن اصطلاح "مادة تشكيل حامض كربوكسيليك carboxylic acid" أو "مادة تشكيل" يعنى مركب عضوي والأفضل أن يكون هيدروكربون hydrocarbon قادر التأكسد إلى حامض كربوكسيليك معين بناتج مرتفع في وجود ظروف أكسدة oxidation انتقائية . وكمثال على مادة تشكيل حامض تريفتاليك هو البارازيلين paraxylene . وكمثال على مادة تشكيل حامض ايزوفثاليك isophthalic acid هو الميتازيلين meta-xylene.

ووفقاً لما هو مستخدم هنا فإن الإشارة إلى إنتاج حامض ثنائي الكربوكسيليك dicarboxylic acid يتضمن الإشارة إلى إنتاج الأنديدرات anhydride الخاصة به . وكما سيكون من الواضح للشخص الماهر في هذا المجال ، سواء كانت عمليات الاختراع الحالي تنتج أحماض ثنائي كربوكسيليك dicarboxylic acid أو الأنديدرات anhydride الخاصة بها ستعتمد على الظروف في التفاعل و / أو الظروف المستخدمة لعزل أو فصل المنتجات .

والمفضل في عملية الاختراع الحالي أن كل حمض الكربوكسيليك العطري تقريبا والمنتج في تفاعل وفي جميع الأحوال ليس أقل من ٩٥٪ من وزنه يجب الحفاظ عليه في المحلول أثناء التفاعل وألا يبدأ في الترسيب حتى يترك المحلول منطقة تفاعل الأكسدة ويخضع للتبريد .

٥ وتسمح ظروف عملية الاختراع الحالي تسمح بطريقة مذهشة بإنتاج اثنين أو أكثر من TPA & IPA & OPA فوراً في نفس منطقة التفاعل بحصيلة وانتقائية عالية ، وبالتالي يمكن إنتاج الـ TPA & IPA & OPA في الحال من مادة تشكيل الـ TPA & IPA & OPA الخاصة بها مثل بارا وأورثو وميتا- زيلين meta-xylene على التوالي.

١٠ وفي أحد التجسيديات كانت أحماض الكربوكسيليك المنتجة في عملية إنتاج فورية قد تنفصل في خطوة ما بعد الإنتاج . وتشمل تقنيات الفصل بعد الإنتاج المناسبة البلورة الانتقائية . وكبدل لذلك فإنه حين يراد توليد خليط منتج بنسبة محددة فإن الفصل قد لا يكون مطلوباً وكذلك خليط المنتج المستخدم لمزيد من المعالجة في حد ذاته . فمثلاً بتغذية الجزء المطلوب من مادتي تشكيل أو أكثر فإن منتج المفاعل سيكون له تركيب مناسب للتحويل المباشر في عملية تالية . ويتمثل هذا التجسيد في الاستخدام المباشر في عملية البلمرة polymerisation التي تتطلب خليطاً محدداً من أحماض تيرفثاليك وأيزوفثاليك isophthalic acid لتحقيق صفات البلمرة polymerisation المطلوبة .

٢٠ وفي أحد أوجه الاختراع الحالي يمكن إنتاج الـ TPA, OPA & ITA على التوالي وبأي ترتيب في نفس منطقة التفاعل بحصيلة وانتقائية عالية في ظروف الاختراع الحالي . ويمكن تقبل أنه بإنتاج أحماض الكربوكسيليك بالتتابع بترتيب محدد فإنه يلزم تغذية مادة التشكيل ذات الصلة في تتابع إلى منطقة التفاعل بترتيب مناظر .

وبتنفيذ العملية في مفاعل مستمر التدفق فإن زمن استمرار التفاعل يمكن توفيقه مع الوصول إلى تحويل مواد التشكيل للأحماض العطرية الكربوكسيلية aromatic carboxylic acid المرغوبة دون إنتاج ملحوظ لمنتجات تحلل . ولا تزيد مدة بقاء وسط التفاعل داخل منطقة التفاعل بوجه عام أكثر من عشر دقائق . ومع ذلك فإنه في التطبيق العملي ، فإن ٢٥ يجرى التفاعل حتى التمام في الحال تقريبا حيث تختلط المواد المفاعلة وبالتالي فإن " وقت

البقاء للمواد المفاعلة في منطقة التفاعل يكون قصيراً جداً وعادة ما يكون في حدود دقيقتين أو أقل .

ويمكن التحكم في مدة البقاء حتى يمكن لمادة التشكيل أن يتحول بسرعة إلى حمض الكربوكسيليك العطري المناظر بمثل هذه الفاعلية بكفاءة عالية لدرجة أن حمض الكربوكسيليك العطري aromatic carboxylic acid المترسب من وسط التفاعل بعد إكمال التفاعل في منطقة التفاعل يحتوى على مستويات منخفضة بشكل جوهري من وسيط الألدheid aldehyde ، أي ما لا يزيد عن حوالي ٥٠٠٠ جزء في الدقيقة بل حتى أقل من ١٥٠٠ جزء في الدقيقة وفي بعض الحالات ليس أكثر من ٥٠٠ جزء في الدقيقة من الألدheid aldehyde ناتج كوسيط خلال التفاعل (مثل 4-CBA في حالة إنتاج حامض تريفتاليك) .
١٠ وفي العادة سيكون هناك على الأقل بعض الألدheid aldehyde موجوداً بعد التفاعل ، وعادة ما يكون على الأقل ٥ أجزاء في الدقيقة .

ويمكن تصور نظام المفاعل المناسب لأداء عملية الاختراع الحالي على النحو الموصوف فيما يلي .

ويمكن أن يكون هناك أكثر من منطقة تفاعل واحدة على التوالي أو التوازي . مثلاً
١٥ حينما تستخدم مناطق التفاعل المتعددة على التوازي فإن مواد التفاعل والمذيب solvent يمكن أن تكون تيارات تدفق منفصلة للمرور خلال مناطق التفاعل وحسب الرغبة ، يمكن أن تتحد تيارات الإنتاج من مناطق التفاعل المتعددة لتكوين تيار منتج واحد . وعندما تستخدم أكثر من منطقة تفاعل فإن الظروف مثل الحرارة قد تكون نفس الحرارة أو مختلفة في كل مفاعل . ويمكن أن يشتغل كل مفاعل بحرارة ثابتة أو بحرارة متساوية . ويمكن الحفاظ على ارتفاع الحرارة المتساوية أو المحكومة بتبادل الحرارة لتحديد معدل حراري
٢٠ محدد مسبقاً بينما التفاعل يستمر خلال المفاعل .

وفي أحد التجسيديات للاختراع يتم إزالة حرارة التفاعل من التفاعل عن طريق تبادل الحرارة مع مائع قابل للحرارة وفقاً للتقنيات التقليدية المعروفة للمهارة في هذا المجال .

٢٥ وفي أحد تجسيديات الاختراع يتم تمرير المائع القابل للحرارة خلال واحد أو أكثر من المسارات بها جدار أو جدران والتي تكون أسطحها الخارجية معرضة لوسط التفاعل داخل

منطقة التفاعل . فعلى سبيل المثال قد يكون المفاعل مصمما مماثلة لمبادل حرارة ذي أنبوب وغلاف حيث تمرر المواد المفاعلة والمذيب خلال الغلاف وحيث يمرر المائع القابل للحرارة خلال الأنابيب إلى الداخل من الغلاف .

وعلى أية حال فإننا لا نستبعد إمكانية إحداث الانتقال الحراري بطرق أخرى مثل تمرير المائع القابل للحرارة خلال ترتيب قميص محيط على الأقل جزئياً بمنطقة التفاعل .
وعلى سبيل المثال فإن الأنبوب في تصميم الغلاف المشار إليه أعلاه يمكن أن يكون بطريقة معينة بحيث أن المواد المفاعلة والمذيب solvent تتدفق خلال الأنابيب بينما يتدفق المائع القابل للحرارة خلال الغلاف.

ويمكن أن يمر المائع القابل للحرارة عن منطقة التفاعل في عكس اتجاه و/أو مع اتجاه وسط التفاعل المتدفق خلال منطقة التفاعل . ويمكن ترتيب مسار أو مسارات المائع القابل للحرارة بطريقة مناسبة لتمتد داخليا في المفاعل .

ومن المفيد أن يتم معالجة المائع القابل للحرارة بعد تبادل الحرارة مع وسط التفاعل لاسترجاع طاقة حرارية ميكانيكية و / أو كهربية . والطاقة المستردة يمكن أن تستخدم جزئياً لضغط الهواء أو الأكسجين oxygen ليتم تزويده كمؤكسد oxidant في العملية مثل استخدام مكبس ضاغط مناسب لهذا الغرض . وعلى سبيل المثال فإن الحرارة المنقولة إلى المائع القابل للحرارة يمكن أن يتحول إلى طاقة ميكانيكية أو كهربائية في نظام استرداد الطاقة . وتتضمن إحدى الطرق استخدام المائع القابل للحرارة لتوليد بخار ضغط عالي الذي يمكن بعد ذلك تسخينه بشدة وتزويده إلى توربين بخاري لاسترداد الطاقة . ويمكن استرداد طاقة كافية للسماح باستخراجها من المنشأة للاستعمال في أي مكان آخر .

والمائع القابل للحرارة يحتوى على ماء بطريقة مناسبة . ويمكن أن يسخن المائع القابل للحرارة مسبقاً قبل عبوره منطقة التفاعل وهذا التسخين المسبق قد يتم إحداثه بتيار منتج ناتج من تفاعل الأكسدة oxidation.

ويفضل أن يكون المؤكسد oxidant في عملية الاختراع أكسجين oxygen جزئي مثل الهواء أو الهواء مشبع بالأكسجين oxygen ولكن من المفضل أن يضم غاز gas يحوى أكسجين حيث المكون الأساسي فيه والمفضل أن يكون أكسجين oxygen نقي مذاب في

سائل . ولا يفضل استخدام الهواء رغم أنه ليس مستبعداً من نطاق الاختراع حيث يمكن أن تنشأ مشكلة التكلفة العالية لعملية ضغط الهواء كما أن معدات معالجة فائض الغاز قد تحتاج للتلاؤم مع كميات فائض الغاز gas نتيجة لمحتوى الهواء العالي من النيتروجين nitrogen . وعلى الجانب الآخر فإن الأكسجين النقي أو الغنى بالأكسجين يسمح باستخدام نفس المكبس أو نفس معدات معالجة فائض الغاز . واستخدام ثنائي الأكسجين dioxygen كمؤكسد في عملية هذا الاختراع مفيد بوجه خاص طالما أنه قابل للذوبان في الماء في ظروف فوق حرجة أو قريبة من فوق حرجة . وبناء عليه فإنه عند نقطة معينة قد يصبح نظام أوكسجين/ماء مرحلة متجانسة واحدة .

وبدلاً من الأكسجين الجزيئي قد يحتوي المؤكسد على أكسجين نووي مستخرج من مركب مثل مركب مرحلة سائلة في درجة حرارة الحجرة يحتوي دورة واحدة أو أكثر أكسجين في الجزيء . وأحد هذه المركبات مثلاً هو فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide الذي يعمل كمصدر للأكسجين بالتفاعل أو التحلل كما هو موصوف من لين وسميث وآخرين (إنترناشيونال جورنال فور كيميكال كينيتيكس Lin, Smith, et al (Internatioanl Journal of Chemical Kinetics, المجلد ٢٣ و ١٩٩١ ص ٩٧١) .

وتجرى عملية الاختراع في وجود حفاز أكسدة . ويمكن أن يكون الحفاز قابلاً للذوبان في وسط التفاعل المحتوى على مذيب و مادة تشكيل أحماض الكربوكسيليك العطرية aromatic carboxylic acid أو على التوالي يمكن استخدام حفاز متغير الخواص . ويشتمل الحفاز سواء كان متغير الخواص أو متجانس الخواص على واحد أو أكثر من مركبات المعادن الثقيلة مثل مركبات الكوبالت cobalt و/أو المنجنيز manganese وقد يتضمن اختياريًا حفاز أكسدة oxidation . وعلى سبيل المثال فإن الحفاز قد يتخذ أي من الأشكال التي استخدمت في مرحلة سائل الأكسدة كمادة تشكيل حمض الكربوكسيليك العطري aromatic carboxylic acid مثل مادة (مواد) تشكيل حامض التريفثاليك في مذيب حامض الكربوكسيليك الدهني مثل البرومو bromides والبرموالكانات bromoalkanoates أو الألكانات bromides (عادة الكانات ك ١ - ك ٤ C₁-C₄ alkanoates مثل الأسيتات acetates) من الكوبالت cobalt و/أو المنجنيز manganese . ويمكن أن تستخدم مركبات

من معادن ثقيلة أخرى مثل الفاناديوم vanadium والكروم chromium والحديد iron والموليبدنيم molybdenum واللانثانيد lanthanide مثل السيريوم cerium والزركونيوم zirconium والهافنيوم hafnium و/أو النيكل nickel بدلا من الكوبالت cobalt و/أو المنجنيز manganese . وبطريقة مفيدة فإن نظام الحفاز سوف يشمل بروميد منجنيز (م بر ٢) manganese bromide ($MnBr_2$) . ويمكن أن يشمل محفز الأكسدة oxidation catalyst إضافيا أو تبادليا واحد أو أكثر من المعادن النفيسة أو مركبات منها مثل بلاتين platinum و/أو بلاديوم palladium أو مركبات منهما على سبيل المثال في شكل مجزأ بدرجة عالية أو في شكل معدن إسفنجي وعندما يستخدم معزز التأكسد oxidation ، فإنه يمكن أن يكون في شكل بروميد bromide عنصري أو بروميد أيوني ionic bromide مثل $(HBr, NaBr, KBr, NH_4Br)$ و/أو بروميد عضوي organic bromide (مثل بروموبنزين bromobenzenes ، بنزيل - بروميد benzyl-bromide وحامض ثنائي بروموخليك mono- and di-bromoacetic acid وبرومواستيل بروميد bromoacetyl bromide ورباعي برومو إيثان tetrabromoethane وإيثيلين ثنائي بروميد ethylene-di-bromide .. الخ) . وكبديل لذلك ، فإن معزز الأكسدة oxidation قد يحتوى على كيتون ketone مثل مثيل إيثيل كيتون methylethyl ketone أو ألدهايد aldehyde مثل أسيتالدهيد acetaldehyde .

وحيثما يكون الحفاز في شكل غير متجانس فإنه قد يكون واقعا في وضع مناسب داخل منطقة التفاعل حتى يضمن الاتصال بين وسط التفاعل المتدفق باستمرار والحفاز . وفي هذه الحالة فإن الحفاز قد يدعم بطريقة مناسبة و/أو يحجز داخل منطقة التفاعل لضمان هذا الاتصال دون أن يعوق التدفق عبر القسم بلا داع . وعلى سبيل المثال فإن الحفاز غير المتجانس يغطى عناصر ثابتة أو يكون مضاف إليها أو مدمجا بداخلها بخلاف ذلك أو مجسدا فيها (مثل عناصر مكونة لتركيب التشغيل) ووجهت داخل منطقة التفاعل بحيث أن وسط التفاعل يمكن أن يتدفق بالمثل . وهذه العناصر الثابتة قد تستخدم إضافيا في تعزيز خلط المواد المفاعلة وهي تمر خلال منطقة التفاعل . وكبديل فإن الحفاز يمكن أن يكون في شكل حبيبات وجسيمات متحركة دقيقة التجزئة أو في شكل معدني إسفنجي أو ما شابهه بطرق تستخدم في حالة الضرورة لإحداث نفس الشيء في منطقة التفاعل بحيث أنه في

وقت التشغيل تصبح حبيبات الحفاز .. الخ معلقة أو مغمورة في وسط التفاعل المتدفق خلال منطقة التفاعل . واستخدام حفاز غير متجانس في أي من هذه الطرق يضيف فائدة لكونه قادر على قصر تأثير الحفاز لمنطقة محددة جيداً بحيث أنه عندما يتم عبور وسط التفاعل يحدث مزيد من الأكسدة oxidation بمعدل مخفض أو يمنع بشكل ملحوظ .

ويمكن أن يكون مدعم حفاز الأكسدة أقل فاعلية من الناحية التحفيزية أو حتى حاملاً ٥ لتحفيز تفاعل الأكسدة . وقد يكون المدعم مسامياً وله مساحة سطح بشكل عادي بما في ذلك منطقة المسام على السطح بما لا يقل عن ٢٥م^٢ / جم إلى ٢٥٠م^٢ / جم مثلاً من ٥٠م^٢ / جم إلى ٢٠٠م^٢ / جم ومنطقة مساحة حوالي ٨٠م^٢ / جم إلى حوالي ١٥٠م^٢ / جم هي المفضلة . ومواد دعم الحفاز يجب أن تكون مقاومة للصدأ يشكل جوهرى ومقاومة للأكسدة في الظروف السائدة . ويمكن أن يكون الجزء المدعم لحفاز الأكسدة نقياً أو خليطاً من مواد متراكبة والنوع الأخير يستخدم مثلاً في إضفاء خصائص طبيعية أو كيميائية chemical على الحفاز . وفى تجسيد مفضل كانت مادة دعم المحفز catalyst تشمل ثاني أكسيد الزركونيوم zirconium dioxide.

ويبدأ تفاعل الأكسدة بالتسخين وضغط المواد المفاعلة يتبعه جمع المواد ١٥ المفاعلة المسخنة والمضغوطة معا في منطقة التفاعل . ويمكن إحداث ذلك بعدد من الطرق مع واحد أو كلاً مادتي التفاعل المختلطين مع مذيب مائي قبل أو بعد الوصول إلى الظروف فوق الحرجة أو القريبة من الحرجة ، وهذا الخلط الذي تم بهذه الطريقة للحفاظ على مواد التفاعل منعزلة كل واحدة عن الأخرى إلى أن يتم إحضارهما معا إلى منطقة التفاعل.

وفى العملية المستمرة للاختراع الحالي يكون نظام المفاعل قد تشكل بحيث يكون ٢٠ الاتصال بين المؤكسد oxidant وبين على الأقل جزء ، والأفضل كل مادة التشكيل قد تم فى نفس النقطة فى نظام المفاعل حيث الاتصال بين الحفاز وعلى الأقل جزء والأفضل جوهرياً كل المؤكسد.

وفى تجسيد أول يتم خلط المؤكسد مع مذيب مائي بعد تسخين الأخير وضغطه ٢٥ لضمان الحالة فوق الحرجة أو القريبة من الحرجة ، مع الضغط المناسب وفى حالة الرغبة يتم تسخين المؤكسد قبل الخلط مع المذيب المائي . ويتعرض مادة التشكيل إلى

الضغط وإلى التسخين حسب الرغبة . وفي حالة العملية المستخدم فيها الحفاز متجانس التركيب فإن مكون الحفاز يتعرض إلى الضغط وحسب الرغبة إلى التسخين . و يتم اتصال مادة التشكيل مع خليط المؤكسد / المذيب في نفس الوقت . وفي حالة العملية المستخدم فيها حفاز غير متجانس يتم تلامس مادة تشكيل مع خليط من المؤكسد/ المذيب في وجود الحفاز . ٥

وفي تجسيد ثان للاختراع ، يتم خلط مادة تشكيل مع مذيب مائي بعد تسخين الأخير وضغطه لضمان حالة ما فوق الحرجة مع الضغط المناسب وتسخين مادة التشكيل في حالة الرغبة قبل الخلط مع مذيب مائي وفي أحد الترتيبات يتم اتصال مكون الحفاز المتجانس بعد الضغط والتسخين الاختياري مع المذيب المائي في نفس الوقت مع اتصال مادة تشكيل مع المذيب المائي . وفي ترتيب بديل يستخدم حفاز غير متجانس ويقتصر على منطقة التفاعل كما تم وصفه هنا . ويتم خلط المؤكسد oxidant بعد الضغط والتسخين الاختياري مع مذيب مائي بعد تسخينه وضغطه لضمان حالة ما فوق الحرجة أو القريبة من فوق الحرجة . وفي حالة العملية المستخدم فيها حفاز متجانس يتم اتصال خليط المؤكسد/المذيب المائي بالخليط المحتوي على مادة تشكيل والحفاز والمذيب المائي aqueous solvent . وفي حالة العملية المستخدم فيها حفاز غير متجانس يتم اتصال خليط المؤكسد / المذيب المائي aqueous solvent في منطقة التفاعل أي في وجود الحفاز غير المتجانس مع الخليط المحتوي على مادة تشكيل ومذيب مائي aqueous solvent . ١٠ ١٥

ويمكن أن يتم اتصال مختلف التيارات عن طريق شحنات تغذية متفرقة إلى جهاز يتم فيه توحيد شحنات التغذية لتشكيل مرحلة مائع واحد متجانس وبالتالي يسمح للمؤكسد ومادة التشكيل بالتفاعل . والجهاز الذي يتم فيه توحيد شحنات التغذية يمكن مثلاً أن يكون على شكل Y, T, X أو أي تصور آخر يسمح بتوحيد شحنات التغذية المفضلة في مسار تدفق واحد لتكوين مفاعل على تدفق مستمر أو في بعض الظروف مسارات تدفق متعددة تشكل اثنين أو أكثر من مفاعلات تدفق مستمر . ويمكن أن يتضمن مسار أو مسارات التدفق التي تتحد فيها شحنات التغذية قسماً من تشكيل أنبوبي به أو ليس به عناصر خلط متحركة أو ثابتة . ٢٠ ٢٥

وفى تجسيد مفضل تستخدم خلاطات متجانسة أو ثابتة بطريقة مفيدة لضمان الخلط السريع والتجانس مثل تعزيز تحلل المؤكسد إلى المذيب المائي وتكوين مرحلة مفردة .

ويمكن جمع شحنة المؤكسد وشحنة مادة التشكيل معاً في موقع واحد أو يتم اتصال بينهما في مرحلتين أو أكثر بحيث يمكن إدخال جزء من شحنة تغذية واحدة أو كلاهما بطريقة تدريجية مثلاً عن طريق نقط حقن متعددة تتصل بالنسبة لاتجاه التدفق خلال المفاعل . وعلى سبيل المثال يمكن تمرير شحنة تغذية واحدة عبر مسار تدفق مستمر الذي إليه يتم إدخال شحنة التغذية الأخرى عند نقاط متعددة متفرقة فيما بينها على مدى طول مسارات التدفق المستمر لكن يمكن للتفاعل أن يجرى بطريقة تدريجية . ويمكن أن تحتوى شحنة التغذية المارة على امتداد مسار التدفق المستمر على المذيب المائي aqueous solvent كما يمكن ذلك لشحنة التغذية المدخلة عند مواضع متعددة .

وبالمثل فإن إضافة الحفاز ويشكل خاص الحفاز المتجانس يمكن أن تتم بطريقة تدريجية مثلاً عن طريق نقاط حقن متعددة بالنسبة لاتجاه التدفق خلال المفاعل .

وفى أحد التجسيديات يتم إدخال المؤكسد oxidant إلى التفاعل عند موقعين أو أكثر . وهذه المواقع تكون محددة بطريقة مناسبة بالنسبة لكتلة تدفق المذيب solvent والمواد المفاعلة خلال منطقة الأكسدة oxidation بحيث أن المؤكسد يتم إدخاله للتفاعل عند موقع البداية وعند على الأقل موقع آخر أسفل الموقع المبدئي المذكورة .

وبعد عبور مفاعل التدفق المستمر، تتضمن خليط التفاعل محلول حمض كربوكسيليك عطري aromatic carboxylic acid . وعلى العكس من عمليات الفن السابق التقليدية تكون كل كمية حمض الكربوكسيليك العطري المنتجة في التفاعل على شكل محلول أساساً عند هذه المرحلة . ويمكن أن يحتوى المحلول أيضاً على الحفاز (إذا استخدم) وكميات صغيرة نسبياً من المنتجات الثانوية مثل الوسائط (مثل حامض بارا - طولويك p-toluic acid و 4-CB في حالة حامض التريفثاليك terephthalic acid) ونواتج معالجة إزالة الكربون carbon مثل حامض البنزويك benzoic acid ونواتج تحلل مثل اندريد معدن ثلاثي trimellitic anhyride وأي مواد مفاعلة زائدة . ويمكن استرجاع حمض

الكربوكسيليك العطري المرغوب فيه بإحداث التبلور أو السماح لحمض الكربوكسيليك العطري بالتبلور من المحلول في مرحلة واحدة أو أكثر يتبعها فصل المواد الصلبة من المحلول في مرحلة واحدة أخرى أو أكثر .

و هناك وجه آخر للاختراع يتعلق بتبريد تيار المنتج الناتج من تفاعل الأكسدة .
 ٥ وفى هذا الوجه من الاختراع يعرض تيار المنتج إلى عملية فصل المواد الصلبة من السائلة لاستعادة حمض الكربوكسيليك العطري والمحلول الأم (والذي قد لا يحتاج بالضرورة لأن يحتوى على مكونات حفازة مذابة) وأعيد تدويره إلى منطقة تفاعل التأكسد.

ويفضل قبل إعادة الإدخال إلى منطقة تفاعل الأكسدة تسخين المحلول الأم بتبادل الحرارة مع تيار المنتج وبالتالي تبريد الأخير . ١٠

ويمكن خلط أحد مكونات التفاعل أو كلاهما قد يمزج مع التيار المعاد تدويره للسائل الأم أو تيارات إعادة المحلول الأم بمفردها قبل إعادة الإدخال للسائل الأم إلى منطقة التفاعل ويمكن تسخين تيار إعادة تدوير المحلول الأم (أو على الأقل هذا الجزء أو تلك الأجزاء المتعلقة به لتتحد مع مادة أو مواد التفاعل) وضغطه لضمان الظروف فوق الحرجة أو القريبة من الحرجة قبل أن يخلط مع مادة التفاعل أو مادة تفاعل ذات علامة . ١٥

وعندما يسخن المحلول الأم بالتبادل الحراري مع تيار المنتج قبل إعادة الإدخال إلى منطقة الأكسدة ، فإن مادة أو مواد التفاعل يمكن أن تخلط مع تيار المحلول الأم أو تيار المحلول الأم المناظر قبل أو بعد هذا التبادل الحراري مع تيار المنتج.

٢٠ أمثلة

أجرى العمل التجريبي على مستوى المعمل عن طريق الأكسدة oxidation المستمرة لمادة تشكيل بواسطة ٢ ماء فوق حرج عند حوالي ٣٧٥ إلى ٤٢٠ م° و ٢٤٠ إلى ٢٨٠ بارا مع حفاز $MnBr_2$. وقد قللت الحرارة الخارجية باستخدام محاليل مذابة نسبيا (> ٥ % مادة عضوية/ماء و/أو) . ويوضح شكل ١ أ التصوير الأساسي للنظام . ويوضح شكل ٩ شرح أكثر تفصيلاً للنظام المستخدم في هذه التجارب المعملية القياسية . ٢٥

وقد تم تغذية الأكسجين oxygen باستخدام أي من مخططين مختلفين وكان غاز الأكسجين oxygen gas في الأول قد تم ضغطه إلى وحدة جرعة ١٥٠ منها كانت دفعات من غاز ثنائي الأكسجين O₂ gas تغذى إلى غرفة الخلط حيث كانت تخلط مع ماء بارد . وكبديل لذلك كان فوق أكسيد النيتروجين hydrogen peroxide (١٠٠ حجم) يغذى إلى مضخة ويبرد إلى درجة ٥°م أو أقل ويغذى إلى غرفة الخلط حيث يتم خلطه بالماء البارد .

و بعد ذلك سخن أ/م/م في السخان المسبق ١٥٢ المكون من ملف بطول ٦م من أنابيب ذات قطر خارجي ١/٤ بوصة من صلب لا يصدأ مشكلة في كتلة ألومنيوم aluminum . ويتم تحقيق الخلط المضبوط للأكسجين والماء باستخدام ملف طويل نسبيا في السخان المسبق ١٥٢ . بعد ذلك تم تمرير سائل الماء/ثنائي الأكسجين dioxygen خلال الغرفة المتقابلة ١٥٤ حيث تم اتصال مادة التشكيل مع محلول من حفاز MnBr₂ وتغذيتها من مضخاتها الخاصة . وتم تمرير خليط التفاعل خلال المفاعل ١٥٦ مماثلاً للسخان المسبق ١٥٢ .

ويترسب حمض ثنائي الكربوكسيليك بسهولة من المحاليل الساخنة عندما تبرد ويمكن أن يتسبب حامض ثنائي الكربوكسيليك المعلق في أحداث انسدادات من حين لآخر في جهاز القياس . وبناء على ذلك تم حقن NaOH البارد الأكثر من الفائض في تيار المنتج من المفاعل ١٥٦ لضمان أن كل ناتج حامض الكربوكسيليك كان في شكل ملح ثنائي كربوكسيلات ثنائي صوديوم قابل للذوبان بسهولة . وبعد ذلك مرر المحلول خلال جهاز تبريد ١٥٨ ومرشح ١٥٩ ومنظم خلفي الضغط ١٦٠ . وقد تم بعد ذلك استرداد حامض ثنائي الكربوكسيليك بأكسدة المحلول المجمع عندما برده وربما لا تكون هناك حاجة إلى NaOH في جهاز كبير الحجم حيث أن الأبعاد الواسعة تقلل من مشكلة الانسدادات .

وبعض المكونات الأخرى يرمز لها في الشكل ٩ كما يلي صمامات : A-E ١٦٢ ؛ صمامات تصريف الضغط : A-B ١٦٣ ؛ صمامات منع التراجع : A-F ١٦٤ ؛ محولات ضغط A - F ١٦٥ ؛ ازدواج حراري : T (كتل السخان الألومنيوم للسخان المسبق ١٥٢ و المفاعل ١٥٦ يشملان أيضاً إزدواجات حرارية غير موضحة) . وتم الحصول

على مكبس ضاغط ثنائي الأوكسجين dioxygen ووحدة الجرعات والسخان المسبق والمفاعل من شركة NWA GmbH وكانت المضخات من نوع جلسين ٣٠٢ ، ٣٠٥ ، ٣٠٦ و ٣٠٣ ؛ وتم الحصول على منظم الضغط الخلفي من تيسكوم Tescom (الموديل ٢٦-١٧٢٢٢٤-٠٩٠) .

٥ ويحدث أقصى تآكل وصداً في منطقة القطعة المستعرضة ١٥٤ حيث تتقابل ٢ ومادة تشكيل ومحلل الحفاز خاصة عند أنبوب تغذية الحفاز الداخل غير الساخن وحيث ممال درجة الحرارة العالية يتطابق مع أيونات البروميد bromide ions . وقد أستخدم الهاسيللوي Hastelloy (أو التيتانيوم titanium) في القسم النهائي لأنبوب تغذية الحفاز وأسفل المفاعل قبل قسم الخلط لإضافة محلول NaOH (ص أ يد) حيث ممال الحرارة حوالي ١٠٠م يحدث على طول حوالي ٥ سم واستخدم الصلب غير القابل للصداً للمكونات الأخرى . ١٠ ويتم حماية كل توصيلات الأنابيب المعرضة لأي تآكل داخل أنابيب ضغط مسامية أكثر اتساعاً وغير قابلة للصداً لاحتواء أي تسرب غير متوقع .

وقبل كل تجربة يختبر ضغط الجهاز هيدروستاتيكياً hydrostatically عندما يبرد وبعدها يسخن بتيار من الماء النقي (من ٥ إلى ١٠ مل في الدقيقة) . وعندما تصل درجة الحرارة إلى حرارة التشغيل تبدأ تغذية ثنائي الأوكسجين dioxygen وتشغيل مضخات مادة التشكيل و MnBr₂ و NaOH . وقد أجريت تجربة مثل هذه تماماً لمدة من ٤ إلى ٥ ساعات . وعادة كانت النواتج تجمع على فترات متعاقبة من ٣٠ إلى ٦٠ دقيقة وتحلل . وقد تم أكسدة oxidation كمية موزونة من محلول المنتج تحوى ملح ثنائي صوديوم ثنائي كربوكسيلات ثنائي صوديوم disodium dicarboxylate salt بواسطة يد كل ٢ عياري 2N HCl (وكبدل يمكن استخدام H₂SO₄ أو HNO₃) لترسيب حامض الكربوكسيليك carboxylic acid والمكونات الأخرى . وتم ترشيح حامض ثنائي الكربوكسيليك باستخدام قمع بوكنر وغسل بماء بارد وجفف بالهواء في مجفف فوق جل السيليكون silica gas ثم وزن . وفحصت النقاوة أساساً بواسطة HPLC . واحتسبت الحصيلة كنسبة مئوية إلى إجمالي مادة التشكيل التي تم ضخها إلى الجهاز للتحويل إلى حامض ثنائي كربوكسيليك dicarboxylic acid . ٢٥

مثال ١ تأكسد oxidation إنتقائي جزئي للبارا - زيلين p-xylene

بإستخدام ١٠٠ حجم من فوق أكسيد هيدروجين hydrogen peroxide تم تحضير محلول مخفف بإستخدام ٥٦ مل من فوق أكسيد و ٧٦٠ مل من ماء غير نقى جداً (مقاومة ١٨,٣ ميجا أوم) . وأعد محلول مخفف من حفاز بإذابة بروميد منجنيز في ماء غير نقى جدا إلى ذي تركيز ٥٠٠٠ جزء في المليون في الدقيقة w/w من Br . وترك البارا - زيلين p-xylene جانباً دون تخفيف . وتم تحضير محلول هيدروكسيد صوديوم sodium hydroxide (٠,٥ م) للتغذية إلى أسفل من المفاعل ولكن قبل منظم الضغط الخلفي .

وتم ضخ الماء غير المؤين بمفرده خلال السخان المسبق وغرفة الخلط والمفاعل و خلاط المواد الكاوية ، والمبرد ومنظم ضغط خلفي بمعدل معين للتحكم في زمن البقاء النهائي خلال المفاعل ليصل إلى ٢٠ ثانية . وكان وقت البقاء قد تحدد على أساس حجم المفاعل الأنبوبي ومجموعة الأنابيب وتجهيزات بين قطع الخلط ؛ وكان أول ما تم خلطه هو مواد التفاعل لبدء التفاعل والثاني ليخمد التفاعل مع إضافة صوديوم هيدروكسيد صوديوم sodium hydroxide على أجزاء حسب معدل التدفق الحجمي . وكان معدل حجم التدفق الحجمي قد تحدد على أساس الخواص الطبيعية للماء في ظروف الخلط كما نشر في جداول البخار الدولية بواسطة المعهد القومي للمعايرة والتكنولوجيا بالولايات المتحدة .

وقد ضبط منظم الضغط الخلفي للتحكم في ضغط المفاعل عند ٢٥٠ بار . وضبطت السخانات للتحكم في غرفة الخلط عند ٣٨٥ م° والمفاعل عند درجة حرارة ٤٠٠ م° . وتم ضخ كل من مواد التفاعل على حدة إلى غرفة الخلط كما هو مبين في الشكل ٩ . وتم تغذية بارا - زيلين عند تركيز ٠,٥٨ % و/أو إلى المفاعل وتغذية أكسجين oxygen بمعدل اكبر بقليل من نسب الإتحاد العنصري المطلوبة لأكسدة البارا - زيلين p-xylene إلى حامض تيريفثاليك terephthalic acid وتم تغذية محلول الحفاز إلى غرفة الخلط لتوليد تركيز يساوي ١٦٤٠ جزء في المليون من Br في المفاعل .

وبعد الوصول إلى ظروف نقطة تصلب ثابتة ، تم جمع العينات على فترات من ٣٠ إلى ٦٠ دقيقة وبعدها تم تحليلها . وجرت هذه التجربة لمدة ٣,٥ ساعة . وأظهرت النتائج

تتوعا في الحصىلة الصلبة في العينات الممعة بين ٧٢ و ١٠٠ ٪ و/أو . وكان تكوين حامض التريفثاليك terephthalic acid في كل عينة متغيراً قليلاً وتم الكشف عن وسائط أكسدة بارا - زيلين p-xylene في كل عينة . وتتوعت الانتقائية لحامض التريفثاليك terephthalic acid ما بين ٩١ و ٩ ٪ أثناء التجربة . وتتوعت الانتقائية لحامض البنزويك benzoic acid ما بين ٦ و ٨ ٪ أثناء التجربة .

مثال ٢ - أكسدة oxidation انتقائية جزئية لميتا - زيلين meta-xylene :

تمت أكسدة oxidised ميتا - زيلين meta-xylene ليعطى حامض أيزوفثاليك isophthalic acid (IPA) تحت نفس الظروف المستخدمة في المثال ١ . وتتوعت حصلة الأحماض acids الصلبة العطرية ما بين ٥٨ و ٧٣ ٪ أثناء الدورة . وكانت الانتقائية لحامض الأيزوفثاليك isophthalic acid ٩٦ ٪ وبالنسبة لحامض البنزويك benzoic acid ٤ ٪ .

وقد لوحظت انتقائية مماثلة لذلك بالنسبة للبارا - زيلين p-xylene

مثال ٣ - أكسدة oxidation انتقائية جزئية للأرثو - زيلين o-xylene

تم أكسدة أرثو - زيلين ortho-xylene (١,٥ ٪ بارازيلين paraxylene) ليعطى حامض أرثوفثاليك orthophthalic acid (OPA) تحت نفس الظروف المستخدمة في المثال ١ . وكانت الحصىلة المحققة من المادة العطرية الصلبة بنسبة ٤٦ ٪ . وكانت الانتقائية بالنسبة لحامض الأرثوفثاليك orthophthalic acid بنسبة ٩٤ ٪ وبالنسبة لحامض البنزويك ٦ ٪ . ولوحظت نفس الانتقائية بالنسبة للبارا - زيلين p-xylene والميتا - زيلين m-xylene . وقد تكونت كمية قليلة من منتج ثالث في التفاعل والتي كانت هي الأنديريد anhydride المناظر لحامض الإرثو فثاليك orthophthalic acid .

مثال ٤ - قياس التفاعلية النسبية لأرثو - وميتا m-xylene - وبارا - زيلين p-xylene

من أجل تحديد التفاعلية للثلاث أيزومرات (isomers) المختلفة من الزيلين xylene تم تحضير خليط متكافئ الجزيئات الجرامية (ارثو:بارا:ميتا ortho:para:meta ٣٣,٤ : ٣٣,٢ : ٣٣,٤ على التوالي) وتم تفاعله تحت نفس الظروف الموصوفة في المثال ١ . وتظهر النتائج لهذه التجربة في الجدول التالي .

التجربة	الحصيلة %	الحصيلة %	الحصيلة %	%OPA	%TPA	%IPA	حامض بنزويك %
١	٦١,٥	٧٠,٨	٩٠,٨	٣٠,٠	٢٨,٥	٣٦,٧	٤,٨
٢	٦١,٨	٦٦,٧	٨٦,٣	٣١,٤	٢٧,٩	٣٦,٣	٤,٤
٣	٦٢,٥	٦٧,٣	٨٨,٣	٣١,٢	٢٧,٧	٣٦,٥	٤,٦

الجدول ١ : تفاعل الأكسدة لأرثو - وميتا - وبارا - زيلين o-m-p-xylene . ظروف الأكسدة oxidation كما وصفت في المثال ١.

وتوضح هذه الأمثلة كيف أن كل من الأيزومرات isomers الثلاثة من الزيلين xylene يمكن أن تؤكسد oxidised في نفس الوقت لإنتاج خلطات مساوية للمنتج من أحماض كربوكسيلية carboxylic acid . وقد أظهر تركيب الخليط النهائي أن أيزومر الميتازيلين meta-xylene isomer أكثر تفاعلية من الأيزومر من الآخرين وكان ترتيب التفاعلية هو ميتا < بارا < أرثو ortho . وكان التركيب المتوقع للنتائج النهائي هو OPA ٣٧,٧ % و TPA ٣١,١ % و IPA ٣١,٢ % . وقد أظهرت العينات وجود حامض البنزويك benzoic acid كناتج لعملية الإزالة الكربوكسيلية decarboxylation المختلفة الأحماض الثنائية diacids .

عناصر الحماية

- ١ - يتعلق هذا الاختراع بعملية للإنتاج المتزامن أو المتتابع في نفس منطقة
- ٢ التفاعل لأثنين أو أكثر من الأحماض الكربوكسيلية dicarboxylic acids من حمض أرثو
- ٣ فتاليك orthophthalic acid ، حمض أيزوفتاليك isophthalic acid وحمض تيريفتاليك
- ٤ terephthalic acid حيث تتضمن هذه العملية الملامسة المتزامنة أو المتتابعة في وجود
- ٥ حفاز catalyst ، لوادة أو أكثر من مواد التشكيل لكل من اثنين على الأقل من
- ٦ الأحماض الكربوكسيلية dicarboxylic acids المختارة من حمض أرثو فتاليك
- ٧ orthophthalic acid ، حمض تيريفتاليك terephthalic acid وحمض أيزوفتاليك
- ٨ isophthalic acid مع عامل مؤكسد oxidant ، حيث يتم هذا التلامس مع مواد التشكيل
- ٩ المذكورة والعامل المؤكسد oxidant في مذيب مائي aqueous solvent يتضمن ماء في
- ١٠ ظروف حرجة للغاية أو تكاد تكون حرجة للغاية وقريبة جدا من النقطة الحرجة للغاية.

- ١ ٢ - عملية وفقاً للعنصر ١ ، التي فيها تتم العملية المذكورة للإنتاج المتتابع أو
- ٢ المتزامن لكل الثلاثة أحماض : حامض أرثو فتاليك orthophthalic acid وحامض تيريفتاليك
- ٣ terephthalic acid وحامض أيزوفتاليك isophthalic acid.

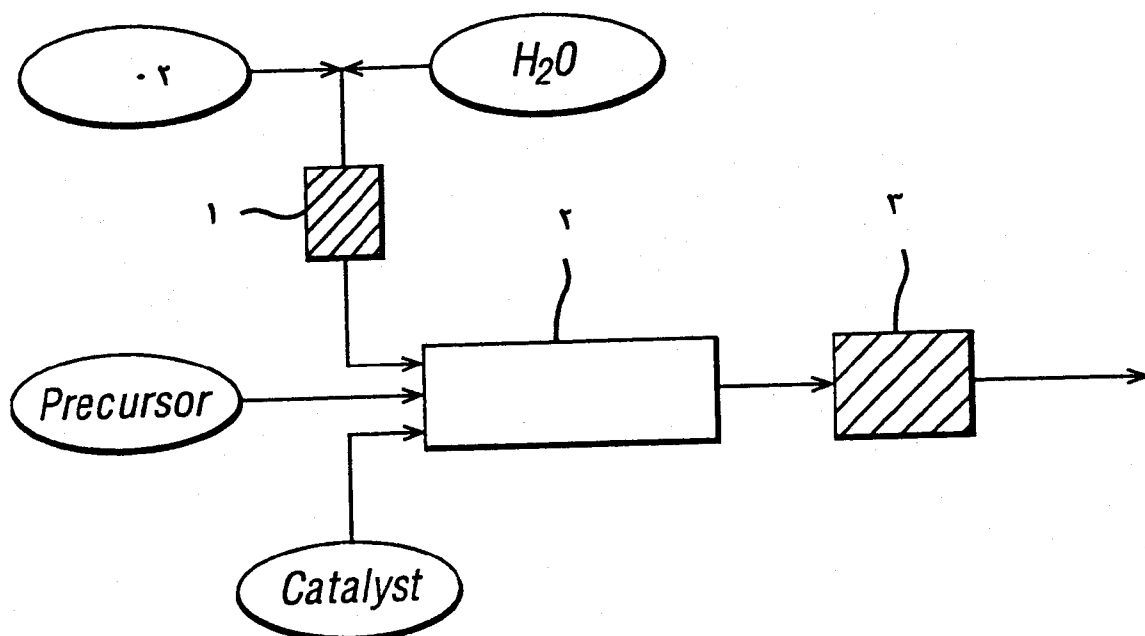
- ١ ٣ - عملية وفقاً للعنصر ١ ، حيث تكون نسبة مقادير نواتج كميات منتجات حامض
- ٢ الأيزوميرية isomeric carboxylic acid مساوية تقريباً لنسبة مقادير مواد التشكيل
- ٣ المناظرة.

- ١ ٤ - عملية وفقاً للعنصر ١ ، حيث الاتصال المذكور يتم داخل مفاعل التدفق
- ٢ المستمر.

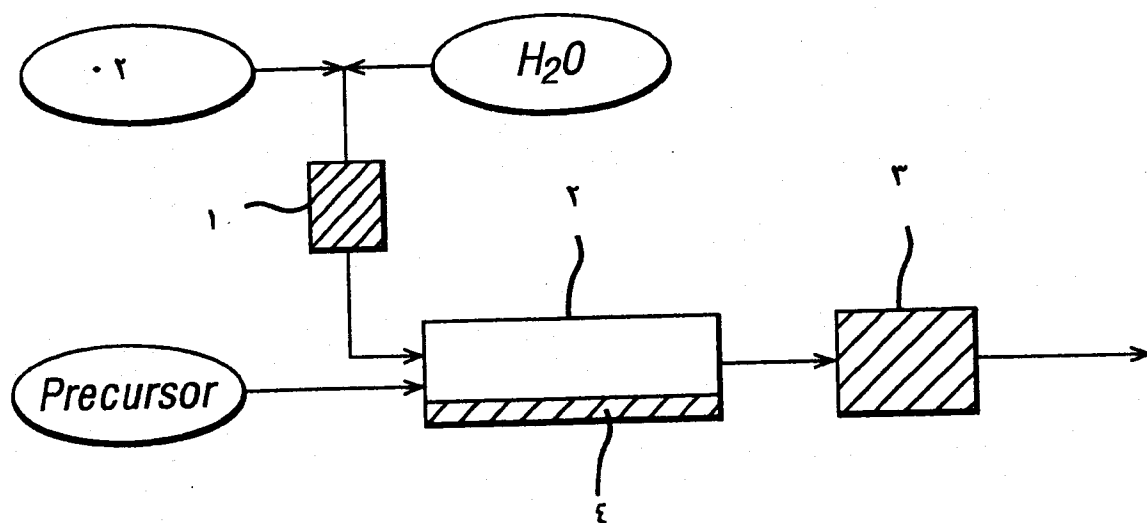
- ١ ٥ - عملية وفقاً للعنصر ١ ، حيث يتم إتصال مواد التشكيل بسرعة كبيرة في منطقة
- ٢ التفاعل حيث زمن البقاء المحدد وفقاً كحجم المفاعل مقسوماً على معدل التدفق الحجمي
- ٣ لمواد التفاعل في ظروف التشغيل يكون أقل من دقيقتين.

- ١ ٦ - عملية وفقاً للعنصر ٥ ، حيث جوهرياً كل حمض الكربوكسيليك العطري
- ٢ aromatic carboxylic acid الناتج يمكن الحفاظ عليه على شكل محلول إلى حد كبير أثناء
- ٣ التفاعل.
- ١ ٧ - عملية وفقاً للعنصر ٦ ، حيث حمض الكربوسيليك العطري
- ٢ aromatic carboxylic acid بعد التفاعل يترسب من وسط التفاعل ويحتوى على ما لا يزيد
- ٣ عن ٥٠٠٠ جزء فى المليون بالوزن من الإلدهيد aldehyde المنتج كوسيط خلال التفاعل.
- ١ ٨ - عملية وفقاً للعنصر ١ ، حيث المؤكسد oxidant أو مواد التشكيل يتم إدخالها الى
- ٢ التفاعل عند موضعين أو أكثر.
- ١ ٩ - عملية وفقاً للعنصر ٧ ، حيث يتم فصل الراسب من السائل الأم .
- ١ ١٠ - عملية وفقاً للعنصر ٩ ، حيث على الأقل جزء من السائل الأم يتم إعادة تدويره
- ٢ فى منطقة التفاعل.
- ١ ١١ - عملية وفقاً للعنصر ١٠ ، حيث قبل إعادة نفس الدورة الى منطقة التفاعل يتم
- ٢ تسخين السائل الأم مسبقاً بمبادل حرارة مع تيار المنتج من منطقة التفاعل.
- ١ ١٢ - عملية وفقاً للعنصر ١ ، حيث يجرى تفاعل التأكسد oxidant فى أكثر من منطقة
- ٢ تفاعل واحدة.
- ١ ١٣ - عملية وفقاً للعنصر ٥ ، حيث يتم تفاعل الأكسدة oxidation فى أكثر من منطقة
- ٢ تفاعل واحدة.
- ١ ١٤ - عملية لإنتاج حامض أرثوفثاليك orthophthalic acid تتضمن الاتصال فى وجود
- ٢ حفاز catalyst خلال استمرار المفاعل المتدفق لمادة تشكيل واحدة أو أكثر من حامض

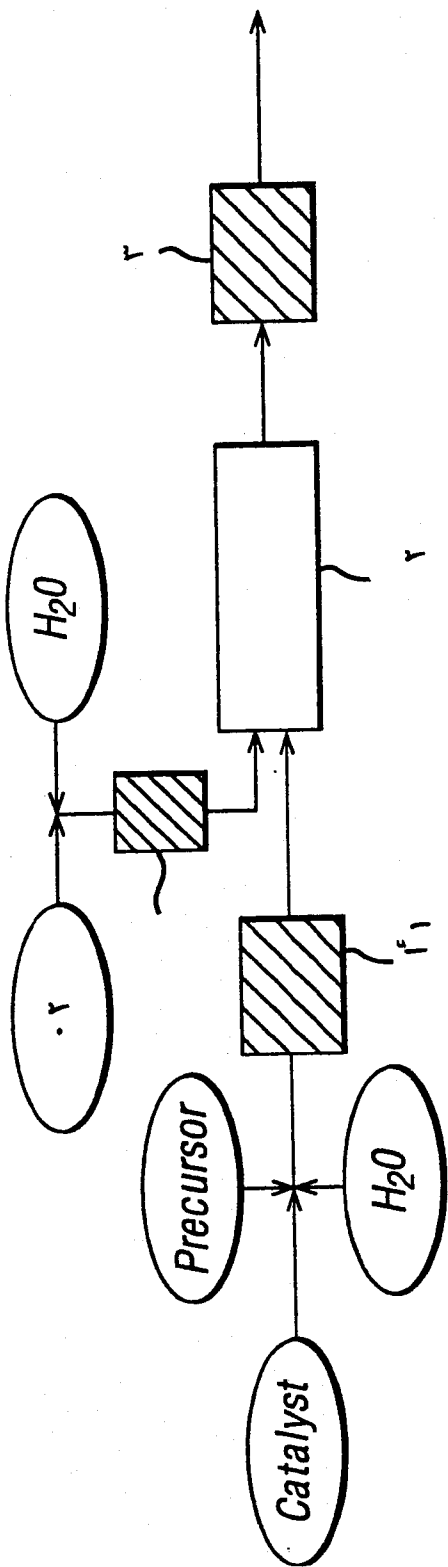
- ٣ الأرثوفثاليك orthophthalic acid مع مؤكسد oxidant ، ويكون هذا الاتصال ذو فعالية مع
- ٤ مواد التشكيل المذكورة والعامل المؤكسد في مذيب مائي حيث يتم هذا الإتصال مع مواد
- ٥ التشكيل المذكورة والمؤكسد oxidant في مذيب مائي aqueous solvent يحوى ماء تحت
- ٦ ظروف فوق الحرجة أو قريبة من فوق حرجة وقريبة من النقطة فوق الحرجة. مثل ذلك
- ٧ فإن مواد التشكيل المذكورة ، العامل المؤكسد والمذيب المائي يكونون مرحلة متجانسة
- ٨ فردية أساسية في منطقة التفاعل ، حيث يتم اتصال جزء واحد على الأقل من مواد التشكيل
- ٩ المذكورة مع العامل المؤكسد متزامنين مع الاتصال بالحفاز المذكور مع جزء واحد على
- ١٠ الأقل مع العامل المؤكسد المذكور.



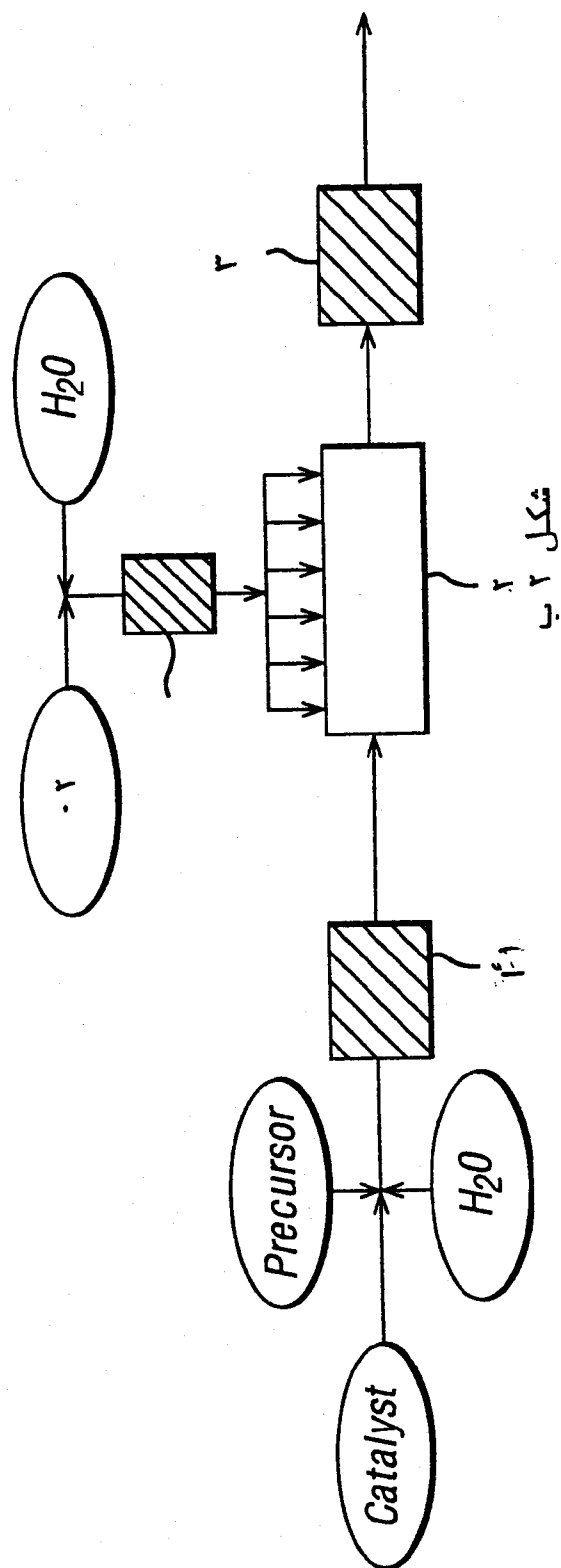
شکل ۱۱



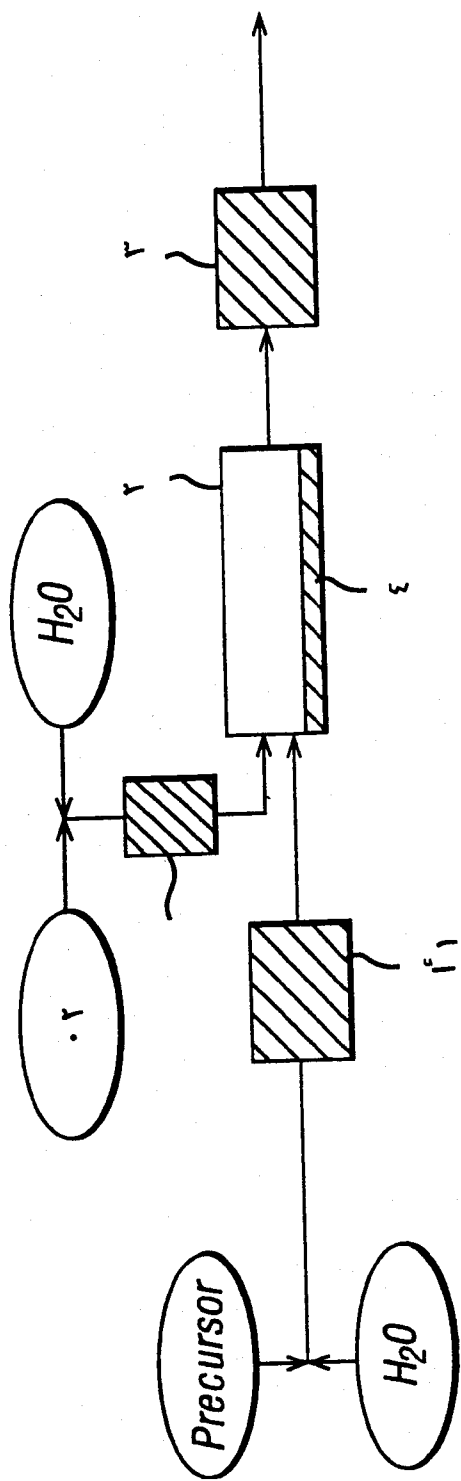
شکل ۱ ب



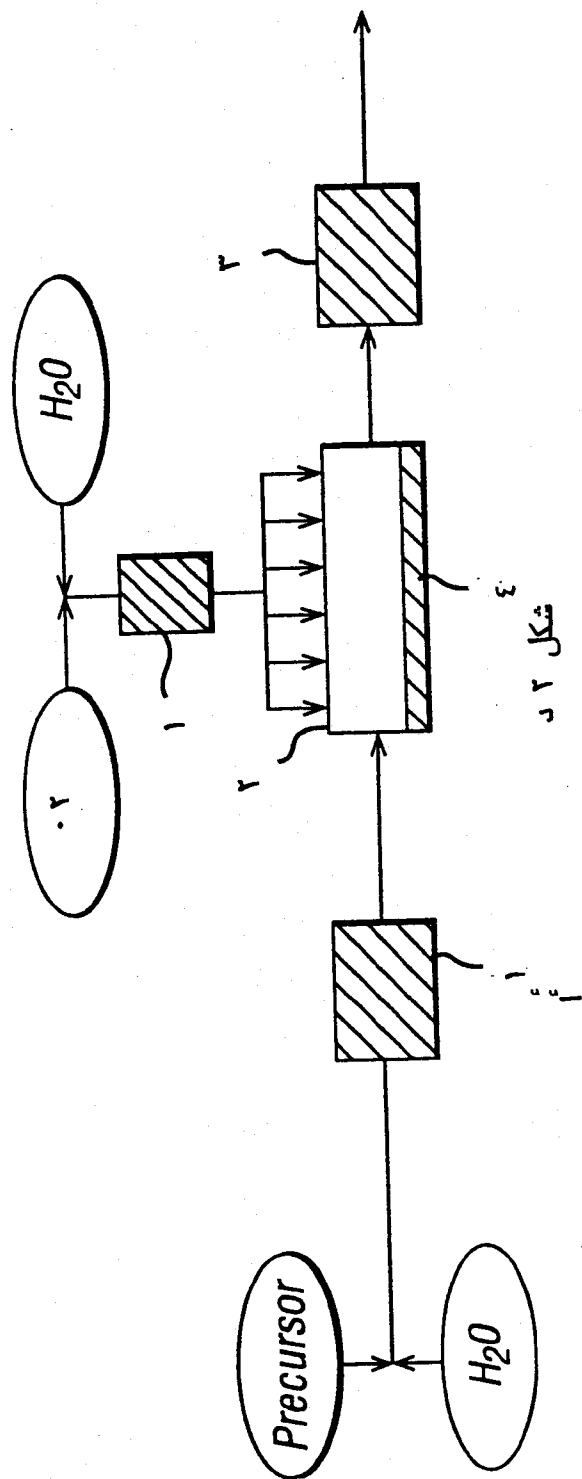
شکل ۲ ا



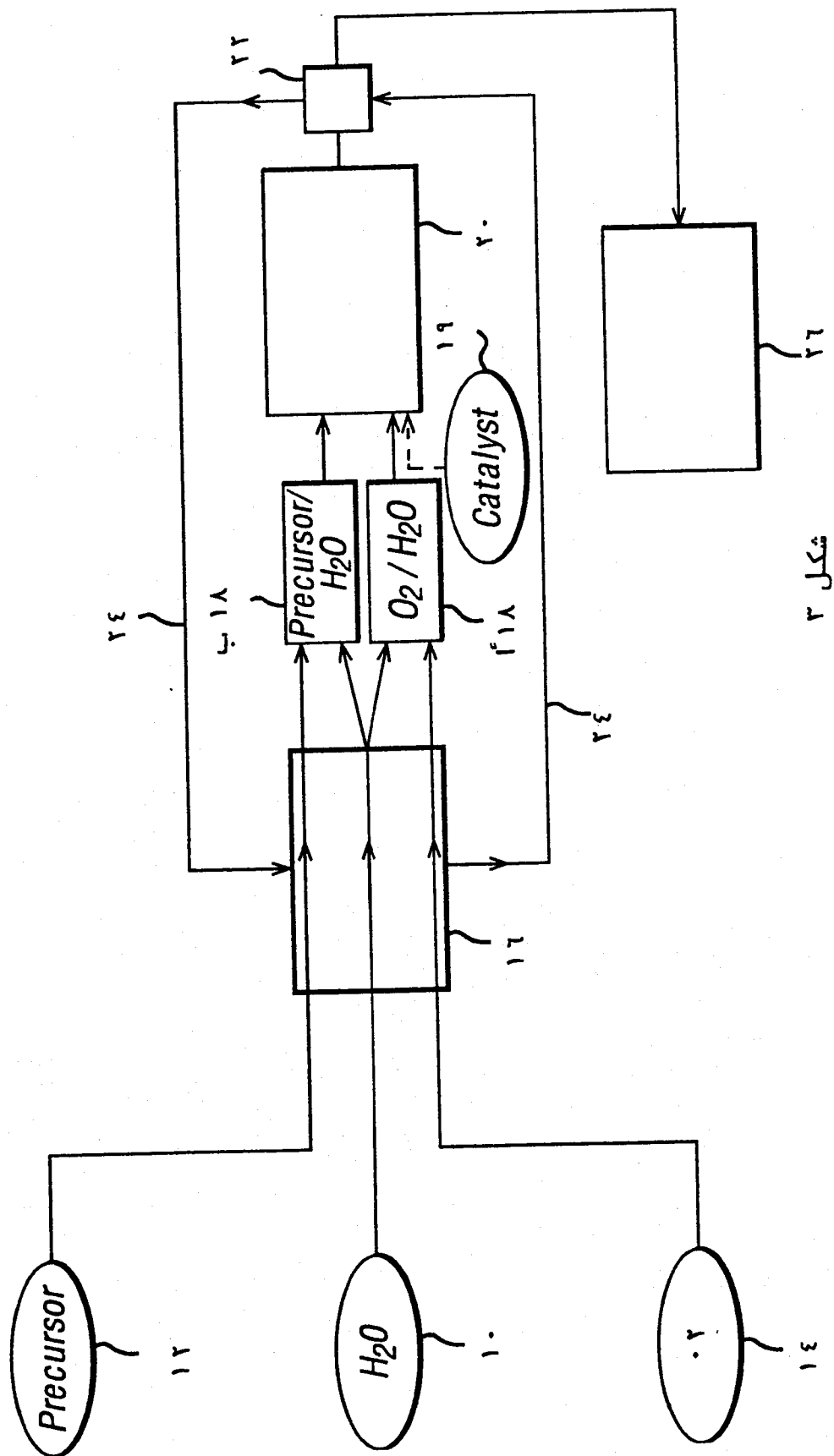
شکل ۲ ب



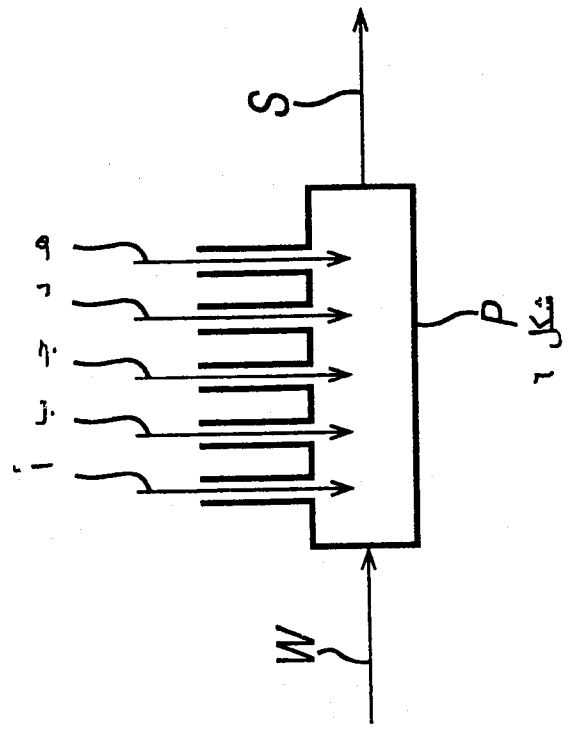
شکل ۲ ج



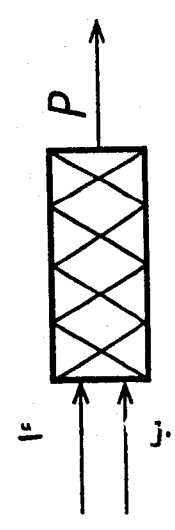
شکل ۲ د



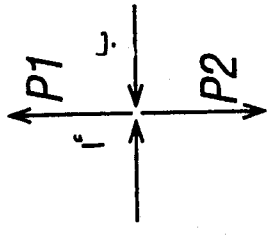
شكل ٣



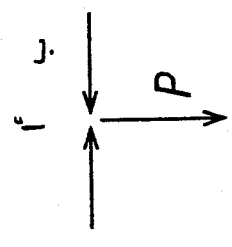
شکل ۵



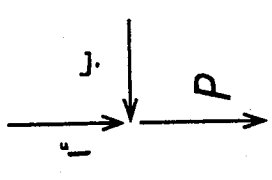
شکل ۴ د



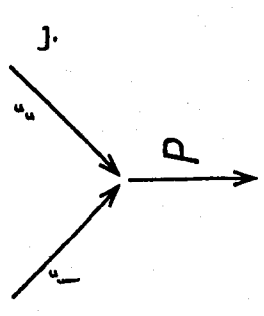
شکل ۴ ج



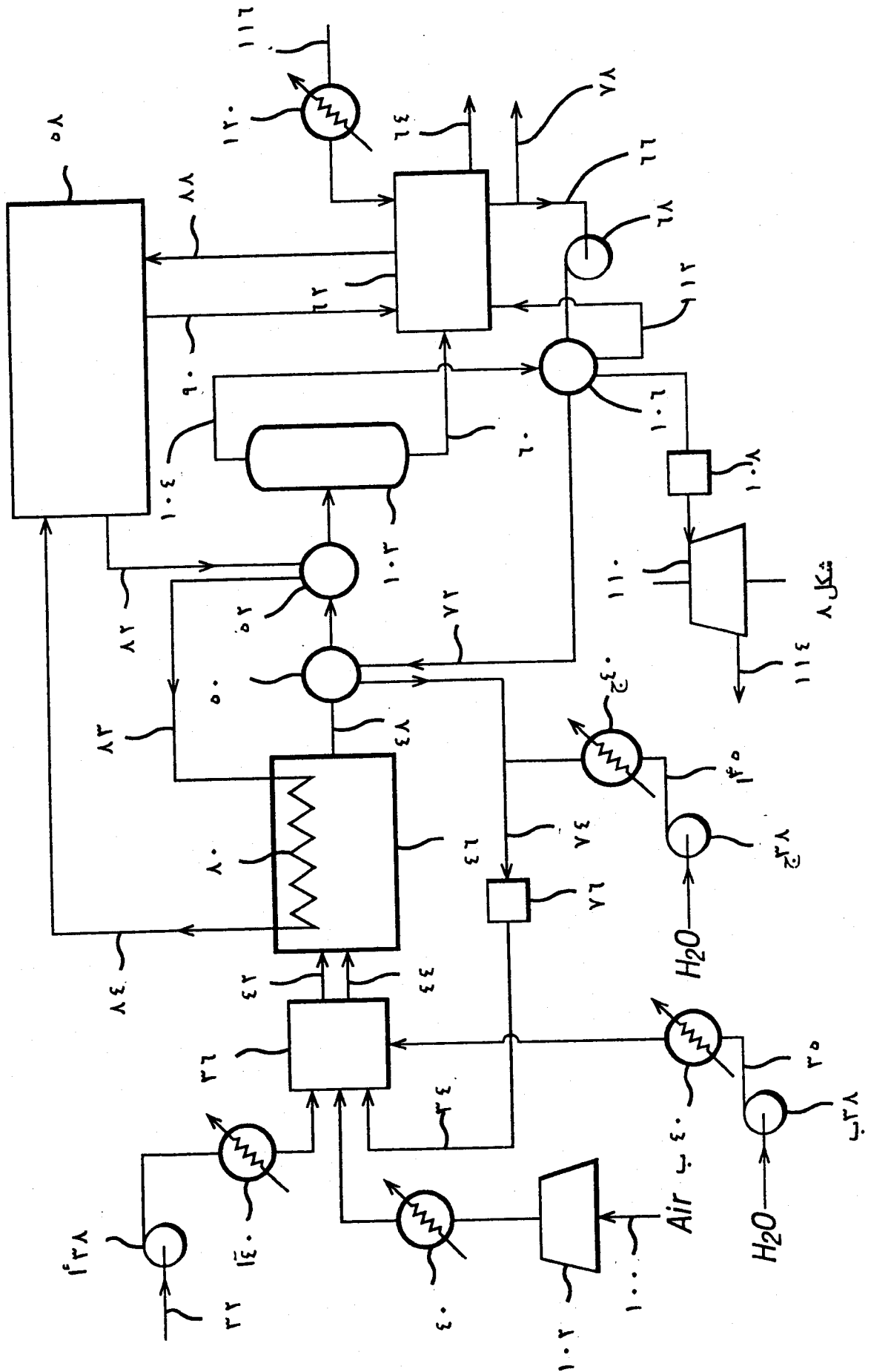
شکل ۴ ب



شکل ۴ ا

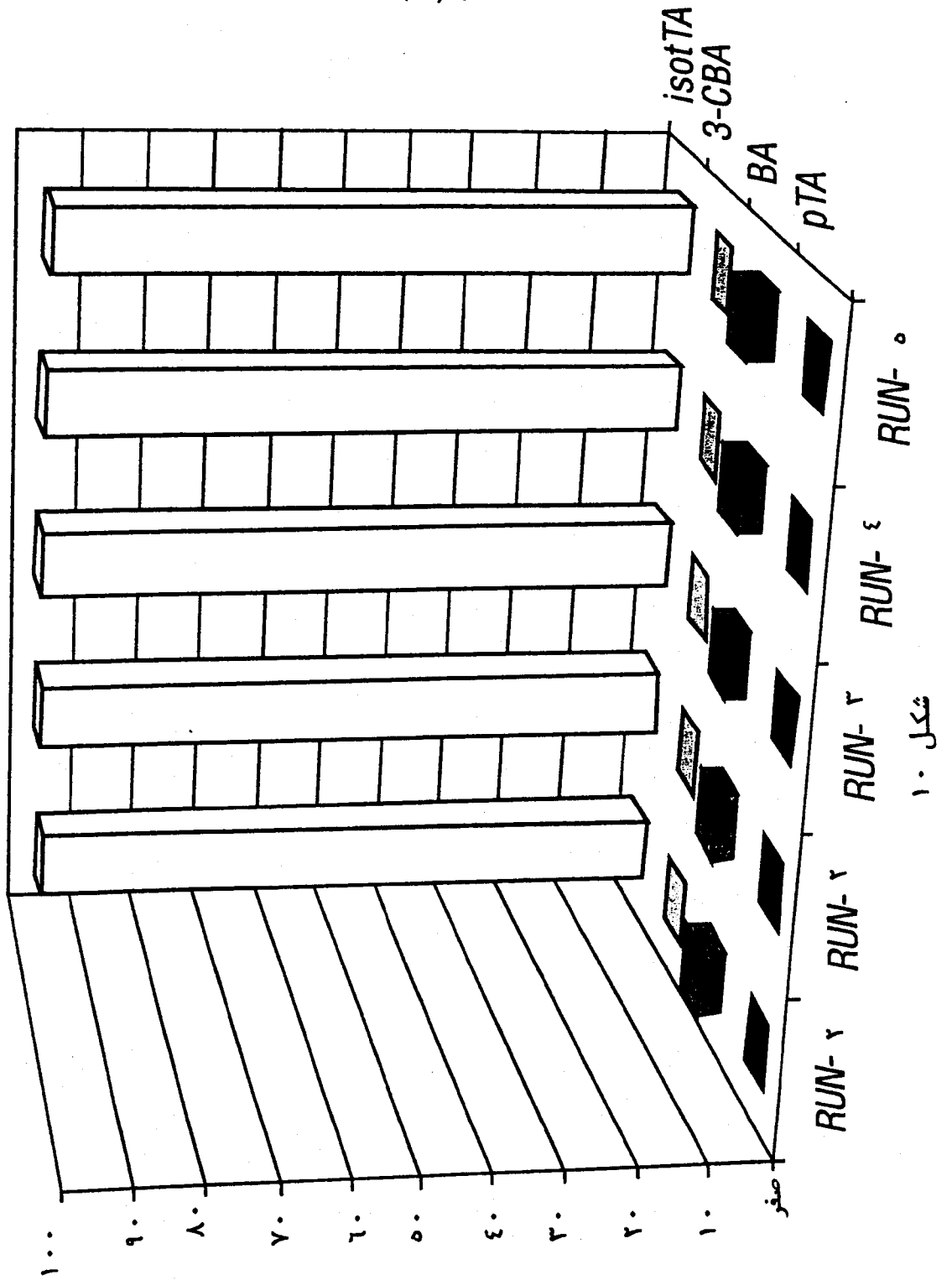




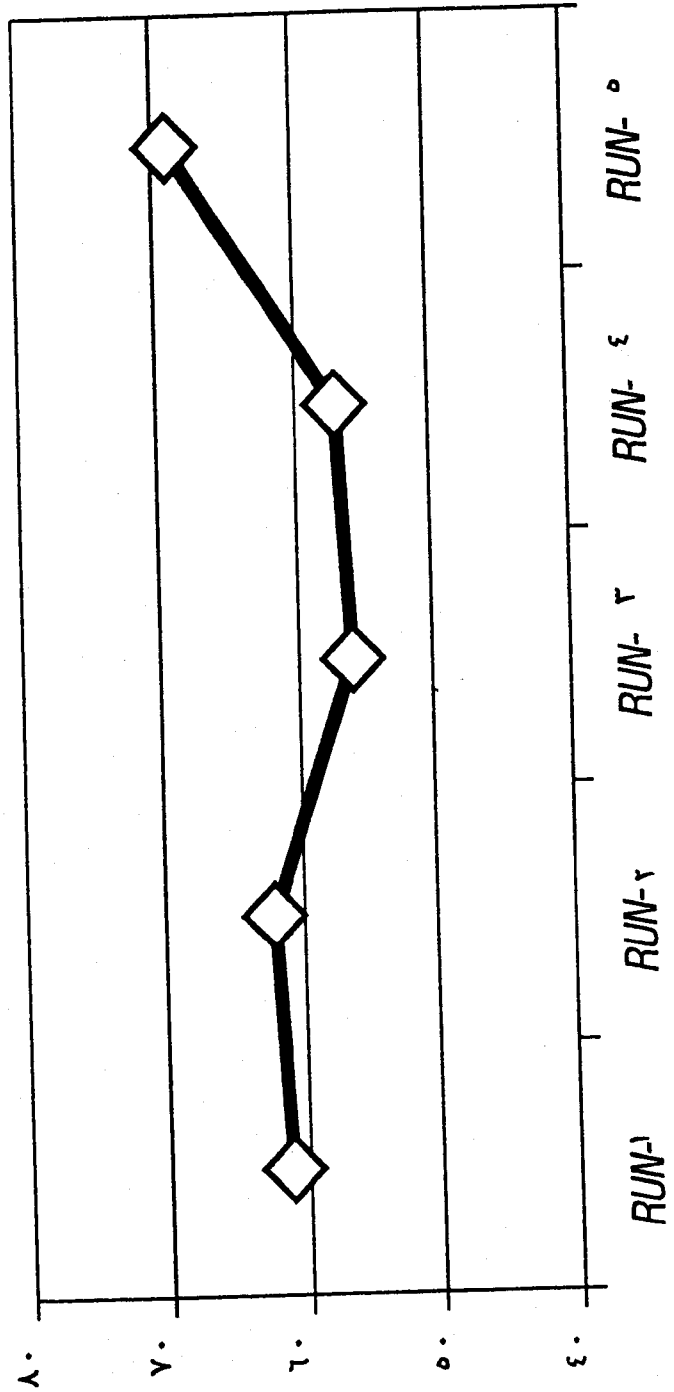




Partial oxidation of m-xylene



Yield (%) ٩٣٩



شكل ١١