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

[11] رقم البراءة: ١٥٨٤
[45] تاريخ المنح: ١٤٢٧/١٠/٢٩هـ
الموافـــق: ٢٠٠٦/١١/٢٠م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** ميشيل ويليام مارشـال تيـوك، فليـب هينري دونالد ايستلاند، انـدرو جيـورجي هيلـيس، جراهام ريد

[73] **مالك البراءة :** باسف اكتنجيسلشافت
عنوانه: ٦٧٠٥٦ لدويجشافين، المانيا

[74] **الوكيل:** سليمان ابراهيم العمار

[21] **رقم الطلب:** ٩٩٢٠٠١٨٨

[22] **تاريخ الإيداع :** ١٤٢٠/٠٢/١٥ هـ
الموافق : ١٩٩٩/٠٥/٣٠ م

[51] **التصنيف الدولي[٧] :**
Int. Cl.[7]:C07D 307/02

[56] **المراجع:**

براءة أمريكية	٥٢٥٤٧٥٨	١٩٩٣/١٠/١٩م
براءة أمريكية	٥٣١٠٩٥٤	١٩٩٤/٠٥/١٠م
براءة أمريكية	٥٣٤٧٠٢١	١٩٩٤/٠٩/١٣م

اسم الفاحص: مرزوق بن فلاح العفتان

[54] **اسم الاختراع:** عملية لهدرجة أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride أو داي ألكيل إستر dialkyl ester لحمض الماليك maleic acid و/أو لحمض الفيوماريك furmaric acid

[57] **الملخص:** عبارة عن عملية توصف لإنتاج مركب واحد على الأقل من كل من بيوتان -١ ،٤- دايول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran . وفي هذه العملية ، وفي منطقة امتصاص من مناطق الامتصاص ، تتم ملامسة تيار بخاري يحتوي على بخار أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride ، بخار الماء ، أكاسيد الكربون carbon oxides ، وذلك بمذيب عضوي أول له درجة غليان عالية والذي تكون درجة غليانه في ضغط مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار حوالي (٣٠ م) على الأقل من درجة غليان أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride. ومن منطقة الامتصاص ، تتم استعادة تيار من غاز عادم يكون محتوياً على كمية ضئيلة جداً من المذيب العضوي الأول السالف الذكر ذا درجة الغليان العالية في ضغط مساوي للضغط الجوي والذي يتم توصيله أو ملامسته في منطقة غسل وتنظيف "الغاز" بمذيب عضوي ثاني له درجة غليان عالية بحيث تكون درجة غليانه في ضغط مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار (٣٠ م) على الأقل من درجة غليان المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية السالف الذكر. ويعتبر الغاز العادم الخارج من منطقة غسل وتنظيف "الغاز" غازاً مغسولاً وتنظيفاً. وتتم معالجة المحلول الناتج للمذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية لإعادة في المذيب العضوي الثاني ذا درجة الغليان العالية أو الأعلى لاستعادة المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية لإعادته دورته إلى منطقة الامتصاص ، في حين يتم أثناء ذلك إعادة دورة الجزء المتبقي الناتج والمستخلص من المذيب العضوي الثاني ذا درجة الغليان العالية وذلك إلى منطقة غسل وتنظيف "الغاز" . ويتحول أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الموجود في المحلول من منطقة الامتصاص إذا دعت الضرورة ، وذلك إلى ester (di-C1 - to C4 -alkyl) لحمض الماليك maleic acid أو لحمض الفيوماريك fumaric acid . ويتكون تيار بخاري بفصل محلول انهيدريد حمض الماليك maleic anhydride والداي استر diester لحمض الماليك maleic او الفيورماريك fumaric acid والموجود في المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية . بعد ذلك يتم عرض هذا التيار البخاري لعملية الهدرجة وذلك بيتم تكوين وللحصول على بيوتان - ١، ٤ - دايول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون butyrolactone - γ و/أو تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran .

عملية لهدرجة أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride أو داي ألكيل إستر dialkyl ester لحمض الماليك maleic acid و/أو لحمض الفيوماريك furmaric acid

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

يتعلق هذا الاختراع بأنتاج بيوتان -١ ، ٤- دايول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone وتتراهيدروفيوران tetrahydrofuran .

ويمكن إنتاج بيوتان -١ ، ٤- دايول butane-1,4-diol ، ومعه كميات متغيرة من كل من γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone وتتراهيدروفيوران tetrahydrofuran وذلك بالتحلل المائي بالهيدروجين hydrogenolysis للداي إسترات diesters لكل من حمض الماليك maleic acid ، حمض الفيوماريك fumaric acid ولمخاليط من كل منهما ، أو بالتحليل المائي بالهيدروجين hydrogenolysis لأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride. ويعتبر الاستخدام الرئيسي لمركب بيوتان -١ ، ٤- دايول butane-1,4-diol متمثلاً في أنه عبارة عن المادة الأساسية الخام لصناعة المواد البلاستيكية واللدائن، وبصفة خاصة في إنتاج بولي بيوتيلين تيرفثالات polybutylene terephthalate . كما أن يستخدم أيضاً كمادة وسيطة لإنتاج γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone وكذلك في الحصول على المذيب الهام تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran. ومن المعتاد أن يتم إنتاج أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بواسطة أكسدة الطور البخاري للهيدروكربون hydrocarbon الأساسي الخام ، مثل البنزين benzene ، أو الأوليفينات olefins المخلوطة التي بها (٤) ذرات كربون (C_4) ، أو n - butane ، وفي وجود عامل مؤكسد جزئي (يقوم بالأكسدة الجزئية partial oxidation). وفي الأكسدة الجزئية partial oxidation للبنزين benzene ، يتم بصورة نموذجية استخدام مادة محفزة من خامس أكسيد الفاناديوم vanadium pentoxide المدعمة والمنشطة بثالث أكسيد المولوبيديوم $Mo\ O_3$ ومن الممكن استخدام

مواد منشطة أخرى. وتكون درجة حرارة التفاعل في حدود مدى يتراوح فيما بين من حوالي (٤٠٠ °م) إلى (٤٥٥ °م) تقريباً ويكون ضغط التفاعل في حدود مدى يتراوح فيما بين حوالي (١) بار (أي (١) ضغط جوي تقريباً) إلى (٣) بار تقريباً (أي حوالي ٣ ضغط جوي تقريباً) ، في حين يتم استخدام (٤) أمثال الكمية النظرية من الهواء تقريباً لضمان البقاء خارج الحدود الانفجارية (بعيداً عن حدود حدوث أي انفجار) . وتكون الفترة الزمنية اللازمة للتلامس حوالي (٠,١) ثانية تقريباً. وتكون المادة الأساسية الخام عبارة عن أوليفين olefin مخلوط (C_4) ، أي مواد بيوتينات butenes أساسية خام، فقد تكون المادة المحفزة للأكسدة الجزيئية عبارة عن خامس أكسيد الفاناديوم vanadium pentoxide المدعم أو المعزز على ألومينا alumina . وتشتمل ظروف التفاعل النموذجية على استخدام درجة حرارة تتراوح فيما بين من (٤٢٥ °م) تقريباً إلى (٤٨٥ °م) تقريباً، وضغطاً يتراوح من (١,٧٠) بار تقريباً إلى حوالي (٢,٠٥) بار تقريباً . وقد تكون نسبة حجم الهواء إلى البيوتينات butenes في حدود (٧٥: ١) تقريباً وذلك لضمان البقاء دون الحدود الانفجارية . وبطريقة بديلة، فإنه لمن الممكن ، ووفقاً للممارسات الحديثة والأكثر حداثة ، أن يتم تصميم المصنع بحيث يمكن تحقيق عملية بأمان كاف ومقبول، وذلك بالرغم من الحقيقة التي مؤداها أن خليط التغذية المكون من الهواء والبيوتينات butenes يكون واقعاً في حدود القابلية للاشتعال. وفي حالة n - butane كمادة خام أساسية فإن ظروف التفاعل تتضمن استخدام درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (٣٥٠ °م) تقريباً إلى (٤٥٠ °م) تقريباً ويكون الضغط في حدود تتراوح فيما بين من حوالي (١) بار إلى (٣) بار تقريباً . وقد تكون نسبة حجم الهواء إلى حجم البيوتان butane حوالي (٢٠: ١)، حتى وإن كانت النسبة واقعة داخل حدود القابلية للاشتعال. ويشتمل أحد تصميمات مفاعل من مفاعلات مثل هذه التفاعلات من تفاعلات الأكسدة الجزيئية partial oxidation على أنابيب رأسية محاطة بغلاف يتم من خلاله تدوير ملح منصهر وذلك للسيطرة على درجة حرارة التفاعل .

وفي كل حالة من الحالات تتم استعادة خليط التفاعل البخاري الساخن من خلال فتحة الخروج النهائية للمفاعل والذي يشتمل على بخار أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride ، وبخار الماء، و أكاسيد الكربون carbon oxides ، و الأكسجين oxygen ، و النيتروجين niteogen ، والغازات الخاملة inert gases الأخرى، علاوة على الشوائب العضوية مثل حمض الفورميك formic acid ، حمض الأسيتيك acetic ، حمض الأكريليك acrylic acid ، ومادة الهيدروكربون الأساسية الخام unconverted hydrocarbon feedstock.

ومن احدى طرق استعادة أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride من مثل هذا الخليط من خليط التفاعل أن يتم تبريده إلى درجة حرارة حوالي (١٥٠ م) تقريباً باستخدام بخار متولد من تيار بخاري ثم تبريده لأكثر من ذلك إلى درجة حرارة حوالي (٦٠ م) تقريباً وذلك بتبريده بتعريضه للماء وذلك لتكثيف جزء من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride ، حيث تكون هناك نسبة موجودة بصورة من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride تتراوح فيما بين حوالي (٣٠٪) تقريباً إلى حوالي (٦٠٪) تقريباً. بعد ذلك يتم غسل وتنظيف الجزء المتبقي من التيار بالماء .

لقد تم وصف اجراءات عمليات الغسل والتنظيف باستخدام الماء أو باستخدام محلول مائي أو بمحلول رقيق القوام وذلك على سبيل المثال في البراءة الأمريكية رقم ٢٦٣٨٤٨١. وتؤدي عملية الغسل والتنظيف إلى الحصول على محلول من حمض الماليك maleic acid الذي ينوع منه الماء حينئذ، وذلك بتقطيره مع الزايلين xylene ، وذلك على سبيل المثال لإزالة الماء وإعادة تكوين الأنهيدريد anhydride (أنهيدريد anhydride حمض الماليك maleic acid). وعلى أية حال، فمن عيوب مثل هذا الإجراء أن جزءاً غير مقبول من المنتج يظل في الطور البخاري (الحالة البخارية له). بالإضافة إلى ذلك، فإن بعضاً من حمض الماليك maleic acid لامتصاص من أن يتحول أيسوميرياً isomerised إلى حمض فيوماريك fumaric acid . ويمثل الناتج الثانوي من حمض الفيوماريك fumaric acid مقدار الفقد في أنهيدريد anhydride حمض الماليك

maleic acid العالي القيمة ومن الصعوبة بمكان استعادته من نظام العملية طالما أنه يميل إلى تكوين كتل متبلرة وهي الكتل التي تسبب مشاكل للعملية أو تكون باعثة لحدوث المشاكل.

ونظراً لحدوث هذه المشكلة الأيسوميرية isomerisation ، فقد اقترحت أنواعاً عديدة من سوائل الغسل والتنظيف اللامائية الأخرى. على سبيل المثال، تم اقتراح داي بيوتيل فثالات dibutyl phthalate كسائل غسل وتنظيف وذلك في براءات الاختراع البريطانية أرقام ٧٢٧٨٢٨ – أ ، و ٧٦٣٣٣٩ – أ ، و ٧٦٨٥٥١ – أ. وقد تم اقتراح استخدام داي بيوتيل فثالات dibutyl phthalate المحتوى على ما يصل إلى (١٠٪) بالوزن من أنهيدريد حمض الفثاليك phthalic anhydride وذلك في البرائتين الأمريكتين رقم ٤١١٨٤٠٣-أ ، ٣٨١٨٦٨٠ – أ اللتين توضحان بصورة عادة استخدام سائل متداخل الجزيئات مع أنهيدريد حمض كربوكسيلي carboxylic acid carboxylic acid anhydride ، مثل أنهيدريد حمض سكسينيك succinic anhydride به مجموعة ألكينيل alkenyl (C_{12}- C_{15}) بسلسلة متفرعة (بها عدد من ذرات الكربون يتراوح من (١٢) ذرة كربون إلى (١٥) ذرة كربون) ، وذلك لامتصاص أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride من خليط التفاعل الخارج من مفاعل الأكسدة الجزيئية partial oxidation . كما تم اقتراح استخدام Tricresyl phosphate لهذا الغرض وذلك في البراءة رقم FR-A- 1125014.

كما اقترح أيضاً استخدام داي ميثيل تيرفثالات Dimethyl terephthalate لأداء هذا العمل في البراءة اليابانية رقم ٨٤٠٨ – ٣٢ – أ. وكذلك أيضاً استخدام داي بيوتيل ماليات dibutyl maleate لهذا الغرض وذلك في البراءة اليابانية رقم ٧٤٦٠ – ٥ – أ. كما تم في البراءة الأمريكية رقم ٣٠٤٠٠٥٩ – أ توضيح استخدام مادة شمعية بوزن جزيئي عالي كمذيب غسل وتنظيف، في حين تقترح البراءة الأمريكية رقم ٢٨٩٣٩٢٤ – أ أن تتم عملية الغسل والتنظيف باستخدام داي فينيل بنتا كلوريد diphenylpentachloride .كما تم في البراءة الفرنسية رقم ٢٢٨٥٣٨٦ – أ استخدام مذيب هيدروكربوني عطري aromatic hydrocarbon solvent له وزن جزيئي يتراوح فيما بين (١٥٠) ، (٤٠٠) ونقطة غليان تزيد بمقدار (١٤٠ م) عن نقطة

الندى للماء في خليط التفاعل البخاري ، كاستخدام داي بنزايل بنـــزين dibenzylbenzene علـــى سبيل المثال. لقد تم في البراءة الأمريكية رقم ٣٨٥٠٧٨٥ – أ وصف امتصاص أنهيدريـــد حمض الماليك maleic anhydride من خليط تفاعل الأكسدة الجزئية partial oxidation البخاري وذلك في داي ميثيل بنزوفينون dimethylbenzophenone الذي تليه عمليـــة التقطيـــر. ويمكـــن استخدام البولي ميثيل بنزوفينونات Polymethylbenzophenones المحتوي جزء منها على الأقل على ثلاث مجموعات ميثيل methyl على الأقل لتعمل كسائل ماص لأنهيدريد حمض الماليـــك maleic anhydride وذلك وفقاً للبراءة الأمريكية رقم ٤٠٧١٥٤٠ – أ . كما تـــم فـــي البـــراءة الأمريكية رقم ٣٨٩١٦٨٠ – أ اقتراح استخدام إسترات داي ألكيل فثـــالات Dialkyl phthalate esters التي لها مجموعات ألكيل فثالات alkyl phthalate التي لها مجموعات ألكيل alkyl بعـــدد من ذرات الكربون يتراوح فيما بين من أربع ذرات كربون إلى ثماني ذرات كربون (C_4 to C_8) وبعدد إجمالي من ذرات الكربون يتروح من (١٠) ذرات كربون إلى (١٤) ذرة كربـــون فـــي كلتى مجموعتي الألكيل وذلك لإمتصاص أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride من خليط التفاعل. كما تم في البراءة رقم ZA-A- 80/1247 اقتراح أن يعمل إستر لحمـــض ســـيكلو أليفاتي cycloaliphatic acid (لحمض دهني حلقي) ، مثـــل داي بيوتيـــل هكـــساهيدرو فثـــالات dibutyl hexahydrophthalate كمذيب امتصاص لأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride.

كما تم أيضاً إتمام أو تنفيذ التكثيف المباشر لأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride من خليط التفاعل الخارج من مفاعل الأكسدة الجزئية partial oxidation . وعلى أية حال ، فإن مثل هذا الأجراء غير فعال نظراً لأن جزءاً غير مقبول من أنهيدريـــد حمـــض الماليـــك maleic anhydride سيظل باقياً في الحالة البخارية.

ويمكن حينئذ تعريض ناتج أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الذي تمت إستعادته عقب إجراء التكثيف أو بالغسل والتنظيف أو بالامتصاص والتقطير وذلـــك لعمليـــة الهدرجـــة للحصول على بيوتان –١، ٤– ديـــول butane-1,4-diol ، ومعـــه كميـــات متغيـــرة مـــن ٧ –

بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone وتتراهيدروفيوران tetrahydrofuran كما تم وصف ذلك في البراءتين الأمريكية رقم ٥٣٤٧٠٢١ – أ والأوروبية رقم ٠٣٧٣٩٤٧ – ب ، واللتين تم دمج وصفهما هنا في هذه البراءة بالرجوع إليهما والاستعانة بهما .

وبطريقة بديلة يمكن أن يتفاعل بعد ذلك أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الذي تمت استعادته مع ألكانول alkanol مناسب (C_1 to C_4) له عدد من ذرات الكربون يتراوح من ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون، مثل الميثانول methanol methanol "الكحول الميثيلي" ، أو الإيثانول ethanol "الكحول الإيثيلي" وذلك للحصول على مركب di-(C_1 to C_4 alkyl maleate المقابل. وقد يحتوي مركب :

This di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate هذا على كمية ضغيرة جداً من المركب المقابل di-(C_1 to C_4 alkyl) fumarate ، علاوة على كميات ضئيلة جداً من المركب القابل mono-(C_1 to C_4alkyl) maleate و/أو فيومارات fumarate . بعد ذلك يمكن تعريض مركب الـ داي – ألكليل (C_1 - C_4) ماليات di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate إلى التحلل المائي بالهيدروجين hydrogenolysis للحصول على خليط من butane-1,4-diol ومعه كميات متغيرة من γ – بيوترولاكتون γ - butyrolactone وتتراهيدروفيوران tetrahydrofuran ، وهذا يتوقف على أو يعتمد على ظروف التحلل المائي بالهيدروجين hydrogenolysis التي تم اختيارها ، وكذلك معه كمية من ألكانول alkanol (C_1 - C_4) وهي الكمية التي يمكن إعادة دورتها لإنتاج المزيد من :

di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate.

لقد تم على سبيل المثال وصف عمليات ومصنع إنتاج داي ألكيل الماليات dialkylmaleate من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في البراءتين الأمريكية رقم ٤٧٩٥٨٢٤ ، والدولية رقم ٩٠/٠٨١٢٧– أ وتصف البراءة الأخيرة مفاعل بشكل عمود يحتوي على مجموعة

صواني عملية الأسترة، كل منها يحتوي على سائل بمقدار سبق تحديده وكذلك على شحنة معينة من مادة صلبة محفزة لعملية الأسترة esterification . مثل راتنج تبادل أيوني ion exchange resin يكون محتوياً على مجموعات لحمض سلفونيك sulphonic acid متدلاه (في صورة متشبعة). وينساب الطور السائل المحتوي على سبيل المثال على مكون حمض كربوكسيلي carboxylic acid متدفقاً إلى أسفل العمود من إحدى صواني الأسترة esterification إلى الصينية التالية لها الأكثر انخفاضاً باتجاه عكس تيار تدفق البخار لأعلى لمكون كواشف ومواد الأسترة esterification ذات درجات الغليان الأكثر انخفاضاً ، وبصورة نموذجية كاشف أو مادة ألكانول alkanol $(C_1 - C_4)$. وتتم إزالة ماء الأسترة esterification والتخلص منه من خلال قمة عمود المفاعل وذلك في صورة تيار بخاري ، في حين يتم نفس الوقت إستعادة منتج الأستر ester من الحوض المجمع للمفاعل . وبمجرد إنسياب وتدفق السائل أسفل الصواني فإنه يواجه ظروف تفاعل أكثر جفافاً حيث يتم توجيه تفاعل الأسترة esterification باتجاه تكوين المزيد من الاستر ester إلى أن يصبح تكوين الأسترة esterification بنسبة (١٠٠٪). وقد يستتبع مفاعل العمود هذا بمفاعل تلميع يعمل ويشغل في ظروف تفاعل الطور السائل ، حيث يتم خلط التيار المحتوي على الإستر ester والقادم من قاع مفاعل بمزيد من ألكانول alkanol $(C_1 - C_4)$ قبل دفعه إلى مفاعل التلميع . وعند الاستخدام بغرض إنتاج di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate ، فيمكن أن يسبق مفاعل العمود بمفاعل آخر هو مفاعل عملية الأسترة الأحادية monoesterification غير المحفزة حيث يتفاعل فيه أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride مع ألكانول alkanol $(C_1 - C_4)$ في عدم وجود مادة محفزة مضافة لتكوين mono-(C_1 to C_4 alkyl) maleate.

لقد تم ترشيح هدرجة الـ داي ألكيل ماليات dialkyl maleates للحصول على بيوتان -١ ، ٤- ديول butane-1,4-diol بمزيد من الإيضاح وذلك في البراءتين الأمريكتين رقم ٤٥٨٤٤١٩ - أ ، و ٤٧٥١٣٣٤ - أ والبراءة الدولية ٨٨/٠٠٩٣٧ - أ وقد تم دمج جميع مواصفات هذه البراءة الحالية بالرجوع إليها والاستعانة بها جميعاً .

وفي البراءة الدولية رقم ٩٧/٤٣٢٤٢ - أ تم وصف عملية يتم فيها امتصاص أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في مذيب بدرجة غليان عالية بحيث تكون له درجة غليان أعلى بمقدار (٣٠ م°) على الأقل من تلك التي لأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride وفي ضغط مساوي للضغط الجوي، على سبيل المثال داي ميثيل فثيالات dimethyl phthalate . بعد ذلك تتم أسترة أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الموجود في المحلول الناتج وذلك لتكوين مركب الـ di-(C1 to C4 alkyl) maleate المقابل. والذي يتم فصله بالتالي من المحلول باستخدام تيار من الغاز يحتوي على الهيدروجين وذلك للحصول على خليط بخاري يتم تعريضه حينئذ لهدرجة الطور البخاري . وفي البراءة الدولية رقم ٩٧/٤٣٢٣٤-أ ، تم وصف إجراء مماثل للإجراء الذي يتم فيه إلغاء خطوة الأسترة esterification وفصل أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride عن المحلول في مذيب بدرجة غليان عالية وتعريضه للهدرجة في الطور البخاري (الحالة البخارية) .

إنه سيكون من المرغوب فيه تحسين إنتاج بيوتان -١ ، ٤- ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرو لاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydrideوذلك بواسطة الهدرجة وبصفة خاصة أكثر تحديداً سيكون من المرغوب فيه تقليل تكاليف رأس المال في إنشاء وتشييد مثل هذا المصنع وأيضاً تقليل تكاليف إجراءاته وعملياته ، وبالتالي فإن ذلك يجعل الحصول على كل من بيوتان -١ ، ٤- ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرو لاكتون γ - butyrolactone تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran أكثر يسراً ووفرة بالفعل .

وصف عام للاختراع

سيكون من المرغوب فيه أيضاً تبسيط إجراءات إنتاج كلاً من ١ ، ٤- ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran وذلك من

أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بواسطة مسار إجراء التحلل المائي للمركب di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate. وبصفة خاصة أكثر تحديداً سيكون من المرغوب فيه تقليل تكاليف رأس المال في إنشاء وتشييد مثل هذا المصنع وأيضاً تقليل تكاليف سير إجراءاته وعملياته، وبالتالي فإن ذلك يجعل الحصول على كل من بيوتان - ١ ، ٤ - ديول butane-1,4-diol ، γ- بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran أكثر يسراً ووفرة بالفعل .

ووفقاً لذلك فإن من أهداف الاختراع الحالي تحسين إنتاج كل من بيوتان - ١ ، ٤ - ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride (وذلك بواسطة الهدرجة) .

كما أنه لمن أهداف الاختراع الحالي أيضاً تبسيط إجراءات إنتاج كلاً من بيوتان - ١ ، ٤ - ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran وذلك من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بواسطة مسار إجراء التحلل المائي بالهيدروجين hydrogenolysis للمركب di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate. ومن أهداف الاختراع الحالي الإضافية تقليل تكاليف رأس المال في إنشاء وتشييد مثل هذا المصنع وذلك بتقليل كل من عدد أعمد التقطير وكمية المعدات الأخرى المطلوبة بدرجة كبيرة. كما أن هذا الاختراع يسعى بالإضافة لما تقدم إلى تقليل تكاليف سير الإجراءات الخاصة بعمليات مصنع إنتاج بيوتان -١ ، ٤- ديول butane-1,4-diol ، وبالتالي مما يجعل الحصول على كل من γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran أكثر يسراً ووفرة بالفعل .

ووفقاً للاختراع الحالي فإنه يتم توفير عملية لإنتاج مركب واحد على الأقل بـه (٤) ذرات كربون (C_4) يتم اختياره من بيوتان - ١ ، ٤ - ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون

γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran ، وهي العملية التي تتضمن خطوة هدرجة مشتق لحمض كربوكسيلي carboxylic acid له (٤) ذرات كربون (C_4) وهو في الطور البخاري (في حالة البخارية) وفي وجود مادة محفزة هيدروجينية hydrogenation catalyst (مهدرجة) غير متجانسة ، ويتم اختيار مشتق لحمض الكربوكسيلي carboxylic acid الذي له (٤) ذرات (C_4) السالف الذكر من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride ، ومن di-(C_1 to C_4 alkyl) esters لـ حمض داي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_1 - C_4) وبه عدد من ذرات الكربون يتراوح من ذرة كربون واحدة إلى أربع ذرات كربون [(C_1 - C_4)] ، حيث تشتمل هذه العملية على الخطوات التالية :

(أ) ملامسة تيار بخاري يحتوي على بخار أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride، بخار الماء، وأكاسيد الكربون carbon oxides وفي منطقة امتصاص وذلك بمذيب عضوي أول له درجة غليان عالية والذي تكون درجة غليانه في ضغط مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار حوالي (٣٠ م°) على الأقل من درجة غليان مشتق حمض داي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) أي أعلى بمقدار حوالي (٣٠ م°) على الأقل من درجة غليان أنهيدريد حمض الماليك maleic acid ، وذلك لكي يتم بالتالي تكوين محلول من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان عالية :

(ب) من منطقة الامتصاص ، تتم استعادة تيار من غاز عادم يكون محتوياً على كمية ضئيلة جداً من المذيب العضوي الأول السالف الذكر وذا درجة الغليان العالية ؛

(ج) ملامسة تيار غاز العادم الناتج في الخطوة (ب) في منطقة غسل وتنظيف "الغاز" بمذيب عضوي ثاني له درجة غليان عالية بحيث تكون درجة غليانه في ضغط مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار (٣٠ م°) على الأقل من درجة غليان المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية،

وبالتالي لكي يتم تكوين محلول من المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية في المذيب العضوي الثاني ذا درجة الغليان العالية، وذلك للحصول على غاز عادم مغسول ونظيف ؛

(د) استعادة المذيب "العضوي" الأول ذا درجة الغليان العالية من محلول الخطوة (جـ) وذلك لتدويره أو إعادة دورته إلى الخطوة (أ) ؛

(هـ) تدوير أو إعادة دورة الجزء المتبقي من المذيب "العضوي" الثاني ذا درجة الغليان العالية من الخطوة (د) إلى الخطوة (ب) ؛

(و) غسل وتطهير الغاز العادم الذي تم غسله وتنظيفه في الخطوة (جـ) ؛

(ز) تحويل أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الموجود في المحلول السالف الذكر للخطوة (أ) "من منطقة الامتصاص" ، إذا دعت الضرورة ، وذلك إلى مشتق حمض داي كربوكسيلي (C_4) .

(ح) ملامسة محلول مشتق لحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic (C_4) السالف الذكر الموجود في المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان وذلك بتيار غازي يكون محتوياً على الهيدروجين وبالتالي لكي يتم فصل مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر عن هذا المذيب ولكي يتم تكوين تيار بخاري يشتمل على هيدروجين hydrogenation وعلى مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر؛

(ط) ملامسة مادة التيار البخاري للخطوة (ح) في منطقة الهدرجة hydrogenation zone وفي ظروف الهدرجة وذلك بمادة محفزة هيدروجين hydrogenation (مهدرجة) غير متجانسة وبالتالي لكي يتم تحويل مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر بواسطة الهدرجة إلى مركب واحد على الأقل من المركبات المحتوية على أربع ذرات كربون (C_4) والذي

يتم اختياره من كل من بيوتان - ١ ، ٤ - ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran .

(ي) تتم من منطقة الهدرجة hydrogenation zone استعادة تيار المنتج المحتوي على مركب واحد على الأقل من المركبات المحتوية على أربع ذرات كربون (C_4) السالف الذكر .

٥ **الوصف التفصيلي**

يزود الاختراع الحالي بعملية لإنتاج مركب واحد على الأقل من المركبات المحتوية على أربع ذرات كربون (C_4) والذي يتم اختياره من كل من بيوتان - ١ ، ٤ - ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran . وتشتمل العملية على هدرجة مشتق حمض داي كربوكسيلي (C_4) dicarboxylic وهو في الطور الغازي ١٠ (أي وهو الحالة الغازية) وفي وجود مادة هيدروجينية (مهدرجة) غير متجانسة. ويتم اختيار مشتق الحمض الداي كربوكسيلي (C_4) dicarboxylic acid من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride و di-(C_1 to C_4 alkyl) esters لـ

C_1 to C_4 dicarboxylic acid . وتشتمل العملية في الخطوة رقم (أ) على ملامسة تيار بخاري يحتوي على بخار أنهيدريد حمض الماليك maleic acid ، بخار الماء، وأكاسيد الكربون carbon ١٥ oxides وفي منطقة امتصاص وذلك بمذيب عضوي أول له درجة غليان عالية والذي تكون درجة غليانه في ضغط مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار حوالي (٣٠ °م) على الأقل من درجة غليان مشتق الحمض الداي كربوكسيلي (C_4) dicarboxylic acid وذلك لكي يتم بالتالي تكوين محلول من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية. بعد ذلك، وفي الخطوة (ب) تتم استعادة تيار من غاز عادم وذلك من منطقة ٢٠ الامتصاص وهو التيار الذي يكون محتوياً على كمية ضئيلة جداً من المذيب العضوي الأول السالف الذكر وذا درجة الغليان العالية. وفي الخطوة (جـ) ، تتم ملامسة تيار العادم الناتج في

الخطوة (ب) في منطقة غسل وتنظيف "الغاز" بمذيب عضوي ثاني له درجة غليان عالية بحيث تكون درجة غليانه في ضغط مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار (٣٠ م°) على الأقل من درجة غليان المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية ، وبالتالي لكي يتم تكوين محلول من المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية في المذيب العضوي الثاني ذا درجة الغليان العالية وذلك للحصول على غاز عادم مغسول ونظيف. وتشتمل الخطوة التالية (د) على استعادة المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية من محلول الخطوة (جـ) وذلك لتدويره أو إعادة دورته إلى الخطوة (أ) . ثم في الخطوة (هـ) يتم تدوير أو إعادة دورة الجزء المتبقي من المذيب "العضوي" الثاني ذا درجة الغليان العالية من الخطوة (د) إلى الخطوة (ب). وتشتمل الخطوة التالية وهي الخطوة (و) على غسل وتطهير الغاز العادم الذي تم غسله وتنظيفه في الخطوة (جـ) . وفي الخطوة (ز) يتم تحويل أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الموجود في المحلول السالف الذكر للخطوة (أ) (ومن منطقة الامتصاص)، إذا دعت الضرورة، وذلك إلى مشتق حمض داي كربوكسيلي dicarboxylic (C_4) بعد ذلك، وفي الخطوة (ح)، تتم ملامسة محلول مشتق حمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic (C_4) "السالف الذكر" والموجود في المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية وذلك بتيار غازي يكون محتوياً على الهيدروجين وبالتالي لكي يتم فصل مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر عن هذا المذيب ولكي يتم تكوين تيار بخاري يشتمل على هيدروجين hydrogenolysis وعلى مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر. وهذا يستتبع بأن تتم في الخطوة (ط) ملامسة مادة التيار البخاري للخطوة (ح) في منطقة الهدرجة hydrogenation zone وفي ظروف الهدرجة وذلك بمادة محفزة هيدروجينية hydrogenation catalyst (مهدرجة) غير متجانسة وبالتالي لكي يتم تحويل مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر بواسطة الهدرجة إلى مركب واحد على الأقل من المركبات المحتوية على أربع ذرات كربون (C_4) والذي يتم اختياره من كل من بيوتان - ١ ، ٤ - ديول butane-1,4-diol ، γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran .

وفي الخطوة النهائية الأخيرة (ي) تتم في منطقة الهدرجة hydrogenation zone استعادة تيار المنتج المحتوي على مركب واحد على الأقل من المركبات المحتوية على أربع ذرات كربون (C_4) السالف الذكر.

وفي العملية الخاصة بالاختراع ، فإن الخطوة (ز) تكون اختيارية، لهذا فإن مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) الذي يتم تعريضه للهدرجة في الخطوة (ط) .

يمكن أن يكون عبارة عن أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride أو أن يكون عبارة عن di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate ، أو فيومارات fumarate أو خليط من di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate ، سكسينات succinate و / أو فيومارات fumarate.

ومن المفضل أن يتم إنتاج التيار البخاري للخطوة (أ) للعملية الخاصة بالاختراع الحالي بواسطة الأكسدة الجزئية partial oxidation لمادة الهيدروكربون hydrocarbon الخام الأساسية في وجود مادة محفزة للأكسدة الجزئية باستخدام أكسجين جزيئي (أكسجين oxygen في صورة جزئيات)، وبصورة نموذجية يكون في صورة هواء. ويمكن أن تكون مادة الهيدروكربون hydrocarbon الخام الأساسية عبارة عن بنزين benzene ، أو خليط لتيار أوليفين olefin (C_4) ، ولكن من المفضل أن يكون في معظم الحالات عبارة عن n - butane. ويكون تفضيل استخدام n - butane حالياً كمادة هيدروكربون خام أساسية وذلك على أساس قلة التكاليف نظراً لأنه أرخص مادة خام من البنزين benzene أو البيوتينات butenes . وعليه، فإنه في العملية الخاصة بالاختراع، تكون المادة الخام الأساسية المستخدمة لإنتاج أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride حمض الماليك maleic acid والمحتوية على التيار البخاري للخطوة (أ) عبارة عن n - butane ومن المفضل أن تكون المدة المحفزة عبارة عن خامس أكسيد الفانديوم vanadium pentoxide . وتتضمن ظروف الأكسدة الجزئية partial oxidation النموذجية في هذه الحالة استخدام درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (٣٥٠ م) إلى حوالي (٤٥٠ م) تقريباً وضغط

يتراوح من حوالي (١) بار إلى (٣) بار تقريباً، وتكون نسبة الهواء إلى n-butane في حدود تتراوح فيما بين من (١٥: ١) تقريباً إلى حوالي (٥٠: ١) تقريباً، كأن تكون على سبيل المثال حوالي (٢٠: ١) تقريباً، وكأن تشتمل المادة المحفزة للأكسدة الجزئية على خامس أكسيد الفانديوم vanadium pentoxide، وكذلك كأن تكون الفترة الزمنية النموذجية في حدود تتراوح من حوالي (٠,٠١) ثانية إلى (٠,٥) ثانية. كأن تكون على سبيل المثال حوالي (٠,١) ثانية تقريباً .

ويتم تنفيذ عملية الأكسدة الجزئية partial oxidation لمادة الهيدروكربون hydrocarbon الخام الأساسية بصورة مناسبة وملائمة في مفاعل يشتمل على أنابيب رأسية محاطة بغلاف يتم من خلاله تدوير ملح منصهر وذلك للسيطرة على درجة التفاعل. بعد ذلك يمكن تبريد التيار البخاري الناتج من مفاعل الأكسدة الجزئية partial oxidation وذلك بالتبريد الخارجي باستخدام بخار ماء متولد من تيار بخاري لغلاية ثم تبريده أيضاً لأكثر من ذلك بماء تبريد إلى درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (٦٠ م) إلى حوالي (١٦٠ م) تقريباً .

وفي الخطوة (أ) للعملية الخاصة بالاختراع ، فإنه لمن المفضل أن تتم ملامسة التيار البخاري لأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بالمذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية وذلك عند درجة حرارة تتراوح فيما بين من (٦٠ م) إلى حوالي (١٦٠ م) تقريباً ، ومن المفضل أن يكون ذلك عند درجة حرارة تتراوح فيما بين من (٨٠ م) إلى حوالي (١٢٠ م) تقريباً ، وأن يكون ذلك عند ضغط يتراوح فيما بين من حوالي (١) إلى (٣) بار تقريباً وذلك لكي يتم تكوين محلول يحتوي على أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية. ويمكن تنفيذ الملامسة بدفع تيار فقاعي بخاري (فقاعات بخارية) من خلال جسم المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية. وبطريقة بديلة، يمكن رش المذيب "العضوي" الأول ذا درجة الغليان العالية بداخل التيار البخاري. كما يمكن أيضاً استخدام أدوات أو وسائل ملامسة للتيار في الاتجاه المعاكس حيث تتم ملامسة التيار البخاري الصاعد بواسطة التيار الهابط للمذيب "العضوي" الأول ذا درجة الغليان العالية في أداة (وسيلة) ملامسة

"غاز- سائل" مثل برج غسل وتنظيف مجمع أو برج غسل وتنظيف مزود أو مجهز بصواني . وفي هذه الخطوة سيكون المذيب "العضوي" الأول ذا درجة الغليان العالية موجوداً بصورة نموذجية في درجة حرارة أقل من درجة حرارة التيار البخاري ولهذا سيتم تبريد الأخير (تبريد التيار البخاري) .

وفي المحلول الناتج لأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الموجود في المذيب "العضوي" ذا درجة الغليان العالية فقد يكون تركيز أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في حدود مدى يتراوح فيما بين من حوالي (١٠٠) جم/لتر إلى حوالي (٤٠٠) جم/لتر تقريباً .

ويكون للمذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية وفي ضغط مساوي للضغط الجوي درجة غليان أعلى بمقدار (٣٠ م°) على الأقل من تلك التي لمشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4)، ومن المفضل أن تكون درجة غليانه أعلى بمقدار ما يتراوح على الأقل من (٦٠ م°) تقريباً إلى (٧٠ م°) تقريباً من درجة غليان مشتق الحمض الداي كربوكسيلي (C_4) dicarboxylic acid ، أي أعلى بهذا المقدار من درجة غليان أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride (إذا ما ألغيت الخطوة (ز)، أو أعلى بهذا المقدار من درجة غليان di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate ، أو فيومارات fumarate ، أو لخليط من كل من di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate ، سكسينات succinate و/أو فيومارات fumarate (إذا تم تضمين الخطوة (ز)). كما أنه في هذه الحالة أيضاً يجب أن يكون للمذيب "العضوي" الثاني ذا درجة الغليان العالية، درجة غليان وفي ضغط مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار (٣٠ م°) على الأقل من تلك التي للمذيب "العضوي" الأول ذا درجة الغليان العالية، ومن المفضل أن تكون درجة غليانه أعلى بمقدار يتراوح على الأقل من (٥٠ م°) تقريباً إلى (٧٠ م°) تقريباً من درجة غليان المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية .

ومن الأمثلة المناسبة للمذيبات ذا درجة الغليان العالية في هذا المجال والتي يمكن منها اختيار المذنبين الأول والثاني ، فإنه يمكن في هذا المقام ذكر داي بيوتيل فثالات dibutyl phthalate ، تراي كريزايل فوسفات tricresyl phosphate ، داي بيوتيل ماليات dibutyl maleate ، أي مادة شمعية بوزن جزيئي عالي، أي مذيب هيدروكربون عطري aromatic hydrocarbon solvent له وزن جزيئي يتراوح فيما بين (١٥٠) ، (٤٠٠) ودرجة غليان تتجاوز (١٤٠ م°). مثل dibenzylbenzene ، إسترات داي ألكيل فثالات dialkyl phthalate esters ولها مجموعات (C_4 to C_8 alkyl) وبعدد إجمالي من ذرات الكربون يتراوح من (١٠) ذرات كربون إلى (١٤) ذرة كربون في كلتا مجموعتي الألكيل. وتشتمل أمثلة الاسترات esters التي يمكن استخدامها كمذيب بدرجة غليان عالية على di-(C_1 to C_4 alkyl) phthalates ، كأن تكون على سبيل المثال داي ميثيل فثالات dimethyl phthalate ، داي إيثيل فثالات diethyl phthalates ، di-n- or -iso-propyl phthalate أو داي – أيسوبروبيل فثالات dibutyl phthalate ، داي بيوتيل فثالات dibutyl phthalate ، وكذلك di-(C_1 to C_4 alkyl) esters مثل داي ميثيل إسترات dimethyl esters لأحماض عطرية aromatic acids "أروماتية" أخرى، مثل dimethyl 2,3-naphthalene-dicarboxylate ، وكذلك أيضاً داي إسترات diesters الأحماض الثنائية الدهنية الحلقية (الداي أسيدات السيلكو أليفاتية cyclic aliphatic diacids) ، مثل :

dimethyl 1,4-cyclohexane-dicarboxylate ، وكذلك أيضاً إسترات الميثيل methyl esters للأحماض الدهنية الطويلة السلسلة المحتوية على سبيل المثال على ما يتراوح من (١٤) ذرة كربون إلى (٣٠) ذرة كربون. وتشتمل المذيبات الأخرى التي يمكن استخدامها أيضاً على إيثيرات ethers بدرجة غليان عالية مثل داي ألكيل إيثيرات dialkyl ethers من البولي إيثيلين جليكولات polyethylene glycols بوزن جزيئي مناسب، مثل تترا إيثيلين جليكول داي ميثيل tetraethyleneglycol dimethyl أو داي بيوتيل إيثير dibutyl ether .

ويمكن بطريقة بديلة اختيار المذيبين الأول والثاني ذوي درجات الغليان العالية من إسترات esters أحماض ألكيل داي كربوكسيليك alkyl dicarboxylic acids المحتوية على ما يصل إلى (١٣) ذرة كربون، مثل :

dimethyl, diethyl, di-n- or -iso-propyl, di-n-, -sec-, or iso-butyl esters of suberic acid, azelaic acid, sebacic acid, undecanedioic acid, dodecanedioic acid, and tridecanedioic acid

، إنه لمن المفضل أن يكون شق الألكيل في أي إستر ester من مثل هذه الاسترات esters مشتقاً من نفس الـ "ألكانول alkanol " كأن يكون على سبيل المثال الـ " alkanol " (C_1- C_4) المستخدم في عملية الأسترة esterification للخطوة (ز) إذا تم تضمين هذه الخطوة وأخذها في الاعتبار. وبهذه الطريقة فإن أي تفاعلات قد تحدث من تفاعلات ما بعد الأسترة esterification لا تؤدي إلى تكوين إسترات esters إضافية. لهذا فإنه عندما يكون الـ "ألكانول alkanol " المستخدم عبارة عن ميثانول methanol ويكون الداي ألكيل ماليات dialkyl maleates المستخدم عبارة عن داي ميثيل ماليات dimethyl maleate ، فإن أي إستر يتم استخدامه كمذيب أول ذا درجة غليان عالية، فمن المفضل أن يكون أيضاً عبارة عن داي ميثيل إستر dimethyl ester ، كأن يكون على سبيل المثال داي ميثيل سيباكات dimethyl sebacate .

وبطريقة بديلة، قد يتم اختيار المذيبين الأول والثاني ذوي درجات الغليان العالية من :

mono- and di-(C_{10} to C_{18} alkyl) esters لأحد أحماض الألكيل الداي كربوكسيليك alkyl dicarboxylic acids (C_4) ، أي لحمض ماليك maleic acid maleic acid ولحمض فيوماريك fumaric acid ، ولحمض سكسينيك succinic acid ، ولمخاليط من مثل هذه الأحماض . وتشتمل أمثلة مثل هذه الاسترات esters على الاسترات esters ومخاليطها من مثل هذه الأحماض . وتشتكل أمثلة هذه الاسترات esters على الاسترات esters ومخاليطها المشتقة من n-decyl

alcohol ، كحول لايوريل lauryl alcohol ، كحول مايريستايل myristyl alcohol ، وكحول سيتيل cetyl alcohol ، وكحول ستيرايل stearyl alcohol ، إيكاسانول eicosanol. وفي مثل هذه الحالة قد يحدث بعض التحلل المائي للاستر ester ذا درجة الغليان العالية في منطقة الأسترة esterification ،إذا تم تضمين خطوة الأسترة esterification (ز) في العملية الخاصة بالاختراع الحالي، مما يؤدي إلى تحرر وإنطلاق جزء ضئيل من كحول الألكيل alkyl alcohol (C_{10}-C_{18}) المقابل. بالإضافة إلى ذلك قد تحدث تفاعلات فيما بعد الأسترة esterification في منطقة الأسترة esterification تؤدي إلى تكوين كمية صغيرة جداً من :

mono-(C_1 to C_4 alkyl) mono-(C_{10} to C_{18} alkyl) ester لحمض ألكيل داي كربوكسيليك dicarboxylic acid (C_4). على سبيل المثال، إذا تم استخدام داي لايوريل ماليات dilauryl maleate كإستر ester بدرجة غليان عالية وإذا تم استخدام الميثانول methanol (الكحول الميثيلي) كألكانول alkanol (C_1- C_4) ، فإنه يمكن حينئذ أن تتكون كمية صغيرة جداً من ميثيل لايوريل ماليات methyl lauryl maleate وذلك فيم بعد عملية الأسترة esterification . وعلى أية حال ، فإن تكوين أو تكون هذه النواتج الثانوية الصغيرة جداً لا يعتبر من العيوب مظراً لأن أي ألكانول alkanol (C_1- C_4) حر يمكن أن يتفاعل مع أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الحديث الحصول عليه في الخطوة (أ) وذلك للحصول على أو لتكوين مركب حديث التحضير من :

mono- or di-(C_{10} to C_{18} alkyl) maleate . بالإضافة إلى ذلك فإن أي mono-(C_1 to C_4 alkyl) mono-(C_{10} to C_{18} alkyl) ester لحمض ألكيل داي كربوكسيليك (C_4) alkyl dicarboxylic acid يمكن أن يخضع لما هو بعد عملية الأسترة esterification في الفرصة التالية حيث يمر من خلال منطقة الأسترة esterification ليكون المذيب المطلوب المرغوب فيه أو di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate المرغوب فيه .

وبطريقة بديلة ، قد يتم اختيار المذيبين الأول والثاني ذوي درجات الغليان العالية من (C1 to C4 alkyl) esters لأحماض نافثالين مونوكربوكسيليك naphthalenemonocarboxylic acids ، مثل ميثيل نافثالين -٢- كربوكسيلات methyl naphthalene-2-carboxylate ، وكذلك من :

tri-(C1 to C4 alkyl) esters لأحماض عطرية تراي كربوكسيليك aromatic tricarboxylic acids ، مثل :

trimethyl benzene-1,2,4-tricarboxylate ، أو من :

di-(C1 to C4 alkyl) esters لحمض أيسوفيثاليك isophthalic acid ، مثل داي ميثيل أيسوفيثالات dimethyl isophthalate .

وعندما يتم استخدام إستر ester كمذيب أول بدرجة غليان عالية، فإنه لمن المفضل أن يكون شقه أو شقوقه الألكيل alkyl moiety مشتقة من نفس الـ "ألكانول alkanol " كأي "ألكانول (C1- C4) " alkanol يتم استخدامه في الخطوة (ز). وبهذه الطريقة فإن أي تفاعلات قد تحدث من تفاعلات ما بعد الأسترة esterification لا تؤدي إلى تكوين إسترات esters إضافية. لهذا فإنه عندما يكون الـ "ألكانول alkanol " المستخدم عبارة عن ميثانول methanol ويكون الداي ألكيل ماليات dialkyl maleates المستخدم عبارة عن داي ميثيل ماليات dimethyl maleate ، فإن أي إستر ester يتم استخدامه كمذيب أول ذا درجة غليان عالية، فمن المفضل أن يكون أيضاً عبارة عن داي ميثيل إستر dimethyl ester ، كأن يكون على سبيل المثال داي ميثيل سيباكات dimethyl sebacate .

ومن المناسب والملائم أن يشتمل المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية على مادة ناتجة عن خطوة الفصل (ح) بالهيدروجين hydrogen "الموجود في التيار الغازي". وعليه فقد يحتوي هذا المذيب بالفعل على بعض من مشتق حمض الداي كربوكسيليك dicarboxylic acid (C4)، أي على جزء من أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydrideأو على جزء من :

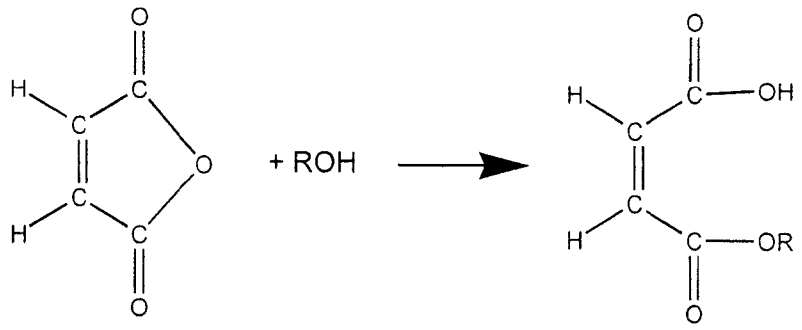
.di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate

وإذا كان المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية عبارة عن ميثيل إستر (إستر الميثيل)، فإنه سيكون حينئذ من المناسب أو الملائم في الغالب استخدام بيوتيل إستر butyl ester (إستر البيوتيل butyl ester) المقابل والمتوافق معه وذلك كمذيب ثاني ذا درجة الغليان العالية، على سبيل المثال، إذا كان المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية عبارة عن داي ميثيل فثالات dimethyl phthalate ، فقد يكون المذيب الثاني ذا درجة الغليان العالية عبارة عن :

. di-n-butyl phthalate

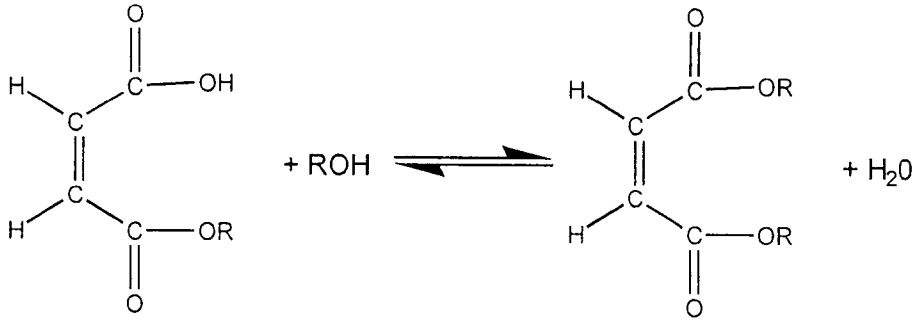
وفي الخطوة (د) للعملية الخاصة بالاختراع الحالي ، يمكن استعادة المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية من محلول الخطوة (جـ) وذلك بفصل بالهواء أو بغاز خامل آخر غير قابل للتكثيف. وفي هذه الحالة، فإن الهواء أو تيار غاز آخر غير قابل للتكثيف، وبعد التعرض لظروف التكثيف لتنفيذ تكثيف المذيب الثاني ذا درجة الغليان العالية من خلال هذا الإجراء، فإنه يمكن دفعه والإمداد به إلى قاعدة (قاع) منطقة الامتصاص للخطوة (أ). وبطريقة بديلة، يمكن استعادة المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية من محلول الخطوة (جـ) بواسطة تنفيذ التقطير.

ويمكن تنفيذ أسترة esterification أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بـ "ألكانول (C_1- C_4) " alkanol في الخطوة (ز) وذلك في منطقة الأسترة esterification zone ، وقد يشتمل هذا على مفاعل غير محفز وهو المفاعل الذي يخضع فيه أنهيدريد حمض الماليك aleic anhydride في المحلول وفي الاستر ester ذا درجة الغليان العالية لتفاعل في عدم وجود مادة محفزة مضافة مع الـ "ألكانول (C_1- C_4) " alkanol لتكوين مركب mono-(C_1 to C_4 alkyl) maleate المقابل له أو المتوافق معه. ويكون التفاعل على النحو التالي :



حيث تكون R عبارة عن شق C_1 to C_4 alkyl radical . كما أنه قد يحدث بعض التحول لمركب mono-(C_1 to C_4 alkyl) maleate إلى مركب :

di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate المقابل له أو المتوافق معه. ويكون هذا التفاعل على النحو التالي:



حيث R تكون حسبما تم تعريفها من قبل فيما سبق .

ويمكن تشغيل مثل هذا المفاعل غير المحفز non-catalytic reactor تحت ظروف أسترة أحادية monoesterification والتي تشتمل بصورة نموذجية على استخدام درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (٦٥ °م) إلى (٢٦٠ °م) تقريباً وعند ضغط يتراوح من حوالي (١) إلى (٥٠) بار bar تقريباً. ويمكن أن يستتبع هذا بمرحلة أسترة محفزة catalytic esterification. على سبيل المثال، قد تشتمل مرحلة الأسترة المحفزة catalytic esterificationعلى مجموعة من مفاعلات بخزانات مقلبة (بخزانات تقليب) كما تم وصف ذلك في البراءة الأمريكية رقم ٤٧٩٥٨٢٤. ومن المفضل ، على أية حال، أن تشتمل مرحلة الأسترة المحفزة catalytic esterification على مفاعل

عمود من النوع الذي تم وصفه في البراءة الدولية رقم ٩٠/٠٣١٢٧ – أ. وفي هذه الحالة، قد تشتمل مرحلة الأسترة الأحادية monoesterification غير المحفزة non-catalytic على مفاعل بخزان تقليب أو مفاعل عمود يحتوي على صينية واحدة أو أكثر من الصواني التي لا تحتوي على مادة محفزة للأسترة esterification catalyst وهي الصواني التي يتم تغذيتها من القاع ببخار ميثانول methanol (بخار كحول ميثيلي) أو بخار ألكانول alkanol (C_1- C_4)، في حين تتم التغذية بمحلول أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride القادم من الخطوة (أ) ودفعه لأسفل من خلال المفاعل العمود column reactor .

وإذا اشتملت مرحلة الأسترة المحفزة catalytic esterification على مفاعل عمود من النوع الذي تم وصفه في البراءة الدولية ٩٠/٠٣/٢٧– أ ، فإنه يتم حينئذ دفع محلول أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride (أو أي محلول يشتمل على المركب :

mono-(C_1 to C_4 alkyl) maleate المقابل ، إذا ما تم استخدام مرحلة أسترة أحادية منفصل) إلى صينية الأسترة العلوية للمفاعل العمود، في حين يتم دفع الزيادة من بخار ألكانول alkanol (C_1- C_4) إلى قاع المفاعل .

وفي المفاعل العمود فإن كل صينية من صواني الأسترة esterification في المفاعل العمود ستحتوي على شحنة من المادة المحفزة الصلبة للأسترة . ولكل صينية وسيلة لدخول البخار واتجاهه لأعلى وذلك لتسمح هذه الوسيلة للبخار بأن يدخل إلى الصينية من أسفل ولكي يتم رج خليط السائل والمادة الصلبة المحفزة للأسترة في منطقة اضطراب على الصينية وذلك للمحافظة على بقاء حبيبات المادة المحفزة معلقة (أي موجودة في صورة معلق). ولتجنب حظر تكوين "النقط أو المواضع الساخنة hot spots " على الصينية أثناء تكوين جيوب من حبيبات المادة المحفزة المستقرة ، فمن المفضل أن يتم تصميم أرضية كل صينية من الصواني بحيث تكون هذه الأرضية مائلة باتجاه منطقة الاضطراب ويميل يتجاوز زاوية إرتكاز أو سنادة حبيبات المادة

المحفزة وإتكائها على السائل. بالإضافة إلى ذلك، يكون لكل صينية وسيلة للدخول والاتجاه لأسفل وهي الوسيلة التي تسمح بدخول السائل. ولكن ليس لحبيبات المادة المحفزة ، وتدفقه لأسفل من تلك الصينية التالية الأكثر انخفاضاً منها. ومن المعتاد أن يتم تزويد أو تجهيز مثل هذه الوسيلة من وسائل الدخول والاتجاه لأسفل بمنخل لمنع حبيبات المادة الصلبة المحفزة من المرور لأسفل من خلالها.

وتشتمل ظروف التفاعل النموذجية في المفاعل العمود على استخدام درجة الحرارة أو الضغط اللذين عندهما يتم أو يحدث تقطير "ألكانول alkanol " (C_1- C_4) . وستتغير قيم كل من درجة الحرارة والضغط وهذا يعتمد على "ألكانول alkanol " (C_1- C_4) الذي يتم اختياره ولكن ستكون ظروف التفاعل بصورة نموذجية عبارة عن الظروف التي تتضمن استخدام درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (٦٥ ْم) إلى (١٣٥ ْم) تقريباً وضغط يتراوح فيما بين من حوالي (١) بار إلى (٣) بار تقريباً. وتكون المادة الصلبة المحفزة النموذجية للأسترة عبارة عن راتنج تبادل أيوني ion exchange resin يتم طرحه وشراؤه تحت مسمى العلامة التجارية :

(Amberlyst ^{TM} 16) بواسطة شركة روم ، هاس المحدودة (بالمملكة المتحدة)

Rohm and Haas (U.K.) Limited of Lenning House, 2 Masom's Avenue, Croydon CR9 3NB, England

أو تكون عبارة عن تلك المادة المتوفرة كراتنج تبادل أيوني ion exchange resin DPTI يتم الحصول عليها من :

Kvaerner Process Technolegy Limited Of 20 Eastbourne Terrace, London W2 6LE, England

وبالمرور لأعلى العمود بدءاً من إحدى صواني الأسترة esterification إلى الصينية الأعلى منها التالية لها، فإن تدفق بخار ألكانول alkanol (C_1- C_4) لأعلى يحمل معه ماء الأسترة. لهذا فإن مركب di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate المحتوي على سائل والمار لأسفل مفاعل العمود من إحدى صواني الأسترة esterification إلى الصينية التالية لها الأكثر انخفاضاً فإنه يواجه ظروفاً جافة وأكثر جفافاً كلما هبط إلى أسفل العمود. وبهذه الطريقة فإن تفاعل الأسترة esterification المؤدي إلى تكوين الـ

di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate يتم توجيهه أكثر فأكثر باتجاه التحول بنسبة (١٠٠٪) إلى di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate .

وأي ناتج ثانوي لحمض من الأحماض، مثل حمض أسيتيك، أو حمض أكريليك acrylic acid الذي يوجد أيضاً في التيار البخاري القادم من مفاعل الأكسدة الجزئية partial oxidation ، ومعه أي حمض ماليك maleic acid أو حمض فيوماريك fumaric acid موجود في المحلول، وهي النواتج التي يتم دفعها إلى منطقة الأسترة، فإنها ستخضع جميعها للتحول إلى إستر أو C_1 to C_4 alkyl ester or diester المقابل، وذلك كله حسب ما تكون عليه الحالة .

ويشتمل تيار الطور البخاري المنبثق أو الخارج من أعلى أي صينية أسترة على بخار ألكانول alkanol (C_1- C_4)، وبخار الماء، كما أنه قد يشتمل بالإضافة إلى ذلك على كمية ضئيلة جداً للغاية من الـ di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate، C_1 to C_4 alkyl acrylate. وقد يتم الإمداد بصينية أو عدة صواني إضافية فوق أعلى صينية أسترة وذلك لكي تعمل في صورة عمود غسيل وذلك لإعادة مركب di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate إلى صواني الأسترة esterification مرة أخرى. ويخرج التيار البخاري الناتج، الذي يعتبر الآن بصفة أساسية خالياً تماماً من مركب di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate وذلك من أعلى قمة العمود .

ومن قاع المفاعل العمود تتم استعادة تيار السائل المشتمل على محلول di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate الموجود في الاستر ester ذا درجة الغليان العالية، ويكون هذا الاستر ester خالياً بصفة أساسية من الحمض. وعند الطلب، يمكن خلط هذا السائل بـ ألكانول (C_1- C_4) alkanol إضافي ثم يمرر من خلال مفاعل تلميع يحتوي على قاع لمادة صلبة محفزة لعملية الأسترة esterification تعمل في ظروف تشغيل الطور السائل (الحالة السائلة). وتشتمل مثل هذه الظروف بصورة نموذجية على استخدام درجة حرارة تتراوح فيما بين حوالي (٦٥ °م) إلى (١٣٥ °م) تقريباً يتراوح فيما بين حوالي (١) بار إلى (٣) بار تقريباً. وتكون المادة الصلبة المحفزة النموذجية للأسترة عبارة عن راتنج تبادل أيوني ion exchange resin يتم طرحه وشراؤه تحت مسمى العلامة التجارية (Amberlyst ™ 16) بواسطة شركة روم ، هاس المحدودة (بالمملكة المتحدة) Rohm and Haas (U.K.) Limited of Lenning House, 2 Masom's Avenue, Croydon CR9 3NB, England أو تكون عبارة عن تلك المادة المتوفرة كراتنج تبادل أيوني ion exchange resin DPTI يتم الحصول عليها من :

Kvaerner Process Technolegy Limited Of 20 Eastbourne Terrace, London W2 6LE, England

وفي الخطوة (ح) لعملية الاختراع الحالي. يتم تمرير تيار الغاز المحتوي على الهيدروجين hydrogenolysis من خلال محلول مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) .

ومن المفضل أن يتم تنفيذ خطوة فصل الهيدروجين hydrogenolysis بصفة أساسية عند ضغط يكون أعلى قليلاً من الضغط الخامل إلى منطقة هدرجة الاستر. وعلى نفس المنوال، فمن المفضل أن يتم تنفيذ خطوة فصل الهيدروجين hydrogenolysis عند درجة الحرارة الخاملة المرغوب فيها بصفة أساسية إلى خطوة الهدرجة أو أن تكون درجة الحرارة أقل قليلاً من درجة الحرارة هذه، كأن تكون درجة الحرارة على سبيل المثال في حدود مدى أقل بمقدار يتراوح من

(٥ م) تقريباً إلى (٢٠ م) تقريباً أقل من هذه الدرجة من درجات الحرارة. حينئذ يمكن رفع درجة الحرارة إلى درجة الحرارة الخاملة المطلوبة فيها بخلط المزيد من الغاز الساخن المحتوي على الهيدروجين الذي يكون له فائدة إضافية في تخفيف التيار البخاري المحتوي على الاستر ester، وبالتالي يتم ضمان أنه أصبح في درجة حرارة أعلى من درجة حرارة نقطة الندى له، ومن المفضل أن تكون درجة حرارته أعلى بمقدار (٥ م) عن نقطة نداء (عن درجة حرارة نقطة الندى له).

وعندما يكون مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) عبارة عن أنهيدريد حمض الماليك maleic acid ، فمن المفيد أن يتم تنفيذ خطوة الهدرجة في الطور البخاري (في الحالة البخارية)، وذلك باستخدام مادة محفزة هيدروجينية hydrogenation catalyst (مهدجة) غير متجانسة. وتشتمل المواد المحفزة الهيدروجينية النموذجية على مواد مدعمة منشطة تتكون أساساً من النحاس (Cu)، مثل المادة المحفزة المكونة من النحاس (CU)/ الزنك (Zn)/ الماغنسيوم (Mg)/ الكروم (Cr) ومن النوع الذي تم وصفه في دورية الكمياء العضوية العدد (١٥٠)، من ص ١٧٧ إلى ص ١٨٥.

وعندما يكون مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) عبارة عن di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate ، أو فيومارات fumarate ، أو خليط منهما، فإن عملية الهدرجة تنفذ عند درجة حرارة عالية، كأن تنفذ على سبيل المثال عند درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (١٥٠ م) إلى (٣٠٠ م) تقريباً، وبصورة عادية أكثر عند درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (١٨٠ م) إلى (٢٨٠ م) تقريباً، وعند ضغط يتراوح من (٥) بار تقريباً إلى حوالي (١٠٠) بار bar تقريباً، ومن المفضل أن يكون ذلك عند ضغط يتراوح من حوالي (١٠) بار bar إلى (٧٠) بار bar تقريباً. وفي هذه الحالة، فمن المفيد يتم تنفيذ خطوة الهدرجة في الطور البخاري (في الحالة البخارية)، وذلك باستخدام مادة محفزة هيدروجينية hydrogenation catalyst (مهدرجة) غير متجانسة. وتشمل المواد المحفزة النموذجية لهدرجة الاستر ester على مواد

محفزة مختزلة منشطة من النحاس، كأن تكون على سبيل المثال مواد محفزة مختزلة من كروميت النحاس copper chromite كتلك التي يتم طرحها وتسويقها تحت مسمى "PG 85/1" وذلك بواسطة :

Kvaerner Process Technolegy Limited of 20 Eastbourne Terrace, London W2 6LE, England

ومن المفضل أن يكون لحبيبات المادة المحفزة حجم حبيبي في حدود مدى يتراوح من حوالي (٠,٥) ملم إلى (٥) ملم تقريباً. وقد تأخذ الحبيبات أي شكل مناسب أو ملائم، كأن تأخذ أشكالاً كرية ، أو كريات صغيرة الحجم ، أو أشكالاً حلقية، أو سرجية الشكل. وعند استخدام قاع ثابت من المادة المحفزة ، فيمكن أن يكون المفاعل في صورة غلاف – و – انبوبة ، وهو المفاعل الذي يمكن تشغيله بصفة أساسية أيسو حرارياً isothermally (أي بصورة متساوية الحرارة) ، وعلى أيةً حال، فإنه لمن المفضل أن يكون المفاعل أديباتي adiabatic reactor (أي كظيم الحرارة أو غير منفذ للحرارة).

ويكون استخدام المفاعل الأديباتي adiabatic reactor مفيداً طالما أن تكاليف رأس ماله تكون منخفضة بدرجة كبيرة عن مفاعل الغلاف – و – الأنبوبة كما أنه يكون بصفة عامة أكثر سهولة في تعبئة وشحن المفاعل بالمادة المحفزة التي يتم اختيارها .

ومن منطقة الهدرجة hydrogenation zone تتم استعادة خليط الناتج الهدرجة الذي يحتوي بالإضافة لـ "ألكانول alkanol " (C_1- C_4) على بيوتان -١ ،٤- ديول butane-1,4-diol أيضاً ، وبعضاً من كل من تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran ، γ – بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone . حتى ولو كان الناتج الأولي أو الأساسي موضوع الاهتمام عبارة عن بيوتان -١ ،٤- ديول butane-1,4-diol. فإن وجود مثل هذه الكميات الضئيلة من تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran ، γ – بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone لا يكون ضاراً لأن مثل هذه المركبات تعتبر مواد

كيميائية هامة من وجهة النظر التجارية ووفقاً لذلك فإنها تكون اقتصادية في استعادتها في صورة نقية. وعند الطلب ومن المرغوب فيه ، أن يتم تدوير γ – بيوتيرولاكتون γ – butyrolactone إلى منطقة الهدرجة hydrogenation zone للحصول على بيوتان -١ ، ٤- ديـــول butane-1,4-diol إضافي. بالإضافة لذلك فمن المعتاد أن يحتوي خليط ناتج التحلل المائي بالهيدروجين علـــى كميات ضئيلة من :

di-(C_1 to C_4 alkyl) succinate المقابل، n-butanol المقابل ، dialkyl alkoxysuccinate المقابـــل مثل داي ميثيل ميثوكسي سكسينات dimethyl methoxysuccinate إذا كان الـــ ألكانول alkanol (C_1- C_4) عبارة عن ميثانول methanol ، كما يحتوي الخليط الناتج كذلك على الماء .

ولمزيد من التفاصيل فيما يتعلق بهدرجة الطور البخاري لأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride فيمكن الرجوع والاستعانة بالورقة البحثية المقدمة مـــن G. L. Castiglioni وآخـــرين التي نشرت في دورية :

Erdöl und Kohle - Erdgas - Petrochemie vereinigt mit Brennstoff-Chemie, Bd.

العدد (٤٨) لشهري أبريل ، مـــايو ١٩٩٥، ومـــن ص ١٧٤ إلـــى ص ١٧٨ تحـــت عنـــوان Wissenschaft & Technik (Science & Technology). ولمزيد من التفاصيل فيما يتعلق بهدرجة الطور البخاري لمركب di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate فيمكن الرجوع والاستعانة بما جاء في كل من البراءات التالية : الأمريكية رقم ٤٥٨٤٤١٩ – أ ، الدولية رقم ٠٣١٨٩ / ٦٨ – أ ، الدولية رقم ٨٨/٠٩٣٧ – أ ، الأمريكية رقم٤٧٦٧٨٦٩ ، الأمريكية رقم ٤٩٤٥١٧٣ ، الأمريكية رقم ٤٩١٩٧٦٥ ، الأمريكية رقم ٥٢٥٤٧٥٨ ، الأمريكيـــة رقـــم ٥٣١٠٨٥٤ ، الدوليـــة رقـــم ٩١/٠١٩٦٠ – أ .

ويمكن أيضاً الحصول على المعلومات الفنية الخاصة بالتقنية التالية للخليط الخام لناتج الهدجة سواء تم الحصول عليه بواسطة هدرجة أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride أو di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate وذلك في البراءات التالية : الأمريكية رقم

٤٥٨٤٤١٩ ، و الطلب الدولي رقم ٩٦/٠٣١٨٩ – أ ، والطلب الدولي رقم٨٨/٠٩٣٧ – أ ، البراءة الأمريكية رقم ٤٧٦٨٦٩ – أ ، البراءة الأمريكية رقم ٤٩٤٥١٧٣ – أ ، والبراءة الأمريكية رقم ٤٩١٩٧٦٥ – أ ، و البراءة الأمريكية رقم ٥٢٥٤٧٥٨ ، و البراءة الأمريكية رقم ٥٣١٠٩٥٤ – أ ، والبراءة الدولية رقم ٩١/٠١٩٦٠ – أ . وفي عملية من العمليات المفضلة بصفة خاصة تتم تنقية ناتج الهدرجة بواسطة التقطير في مرحلة واحدة أو في عدة مراحل ، شاملة إجراء التقطير في أعمدة "بنهايات أو أطراف خفيفة" وذلك لفصل المكونات العلوية للخليط القابل للتطاير شاملة تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran و n-butanol .حينئذ يمكن إجراء المزيد من التقنية لناتج القيعان من "نهايات الأطراف الخفيفة" للعمود وذلك بإجراء التقطير في مرحلة واحدة أو في عدة مراحل وذلك للحصول على بيوتان –١ ، ٤– ديول butane-1,4-diol نقي .

ولكي يصبح الاختراع أكثر فهماً وبوضوح تام وجاهز لحمله وتنفيذه في مصنعين لإنتاج بيوتان –١ ، ٤– ديول butane-1,4-diol ، وكذلك أيضاً لإنتاج بعضاً من γ – بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran ، وباستخدام عملية من العمليات المفضلة وفقاً للاختراع الحالي ، فإنه سيتم الآن وصفها بطريقة طرح الأمثلة فقط وذلك بالاستعانة بالأشكال والرسومات التوضيحية المرفقة حيث يكون فيها كل من [شكلي رقم (١) ، (٢)] عبارة عن مخطط توضيحي لسير العمليات للمصنع الخاص بها .

وسيدرك أولئك المهرة وذوي الخبرة في هذا المجال ، أنه طالما أن الأشكال والرسومات التوضيحية عبارة عن مخططات ، فإن الكثير من مفردات المعدة الأخرى التي لم توضح في هذه

الأشكال ستكون مطلوبة وهامة في أي مصنع فعلي وواقعي. وتكون مثل هذه المفردات للمعدة عادية ومألوفة في الطبيعة وتشتمل (ولكن لا توجد محددة أو قاصرة على ذلك) على مضخات، خزانات احتواء وتخزين ، صمامات، وأجهزة حساسة للضغط ، وأجهزة حساسة لدرجة الحرارة ووسائل سيطرة على الضغط ، ووسائل سيطرة على درجة الحرارة، وأجهزة حساسة للمستوى، وسخانات، ومبردات، وخزانات تدفق باندفاع ، ومكثفات ، وغلايات في صورة أعمدة عملية الغلي، وما شابه ذلك. وسيتم تركيب أي مفردات إضافية من المعدة من مثل هذه المفردات وفقاً للممارسة الهندسية العملية التقليدية المألوفة ولا تشكل جزءاً من الاختراع الحالي .

وبالرجوع والاستعانة [بشكل رقم (١)] ، يتم تصميم المصنع للإنتاج بيوتان -١ ،٤- ديول butane-1,4-diol ، وكذلك أيضاً γ – بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran وذلك بواسطة هدرجة داي ميثيل ماليات dimethyl maleate . وفي هذا المصنع ، يتم دفع n-butane في خط رقم (١) عند ضغط يتراوح فيما بين من (١) بار إلى (٣) بار وفي درجة حرارة (٤٠٠ م°) إلى حيث مصنع الأكسدة الجزئية partial oxidation رقم (٢) الذي يتم إمداده أيضاً بالهواء في الخط رقم (٣). ويكون لمصنع الأكسدة الجزئية partial oxidation (٢) تصميم عادي مألوف يتضمن أكسدة جزئية يشتمل على أنابيب معبئة بمادة محفزة للأكسدة الجزئية تكون محتوية على خامس أكسيد الفانديوم vanadium pentoxide وتزود (هذه الأنابيب) بغلاف من خلاله يمكن تدوير ملح مصهور بغرض السيطرة والتحكم في درجة الحرارة. ويتم تشغيل مفاعل الأكسدة الجزئية partial oxidation بنسبة تغذية من الهواء إلى n-butane تساوي (٢٠: ١) .

ويتم تبريد التيار البخاري الساخن لناتج الأكسدة الجزئية partial oxidation وذلك بإجراء التبريد الخارجي في مقابل ماء تغذية الغلاية لرفع البخار ثم في مقابل ماء التبريد لخفض درجة الحرارة إلى (١٣٨ م°) وتتم استعادته (هذا التيار البخاري) من مصنع (٢) في خط رقم (٤). ويحتوي هذا التيار البخاري على (٢,٩٪) وزن/وزن من أنهيدريد حمض الماليك

maleic anhydride، (٥,٨٪) وزن/وزن من الماء (١,٣٪) وزن/وزن من ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide ، (١,١٪) وزن/وزن من أول أكسيد الكربون carbon monoxide ، (٠,٠١٪) وزن/وزن حمض أسيتيك acetic acid ، (٠,٠١٪) وزن/وزن حمض أكريليك acrylic acid ، (١٥,٧٪) وزن/وزن أكسجين oxygen ، وتشتمل حالة الاتزان بصفة أساسية على نيتروجين وبعض الغازات الخاملة الأخرى. إنه يتم الإمداد بمثل هذا التيار البخاري في صورة تيار تغذية بخاري يتم دفعه إلى قاع العمود (٧) والقطاع العلوي (٨).

ويتم تزويد القطاع السفلي (٧) للعمود (٥) بعدد من صواني الغسيل (٩). ويمر تيار التغذية البخاري لأعلى القطاع السفلي (٧) بمقابل الرش المتدفق لأسفل من داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate والذي يتم الإمداد به عند درجة حرارة حوالي (٦٨ ْم) تقريباً من خط رقم (١٠) عن طريق فوهات رش (١١) ويتم سحب تيار جانبي من السائل بعيداً عن وإلى خارج إحدى الصواني السفلية (٩) في خط رقم (١٢) حيث يتم ضخه بالمضخة (١٣) من خلال الخط رقم (١٤) إلى حيث المبدل الحراري (١٥) والذي تتم فيه عملية تبريده بالماء الذي يتم الإمداد به في خط رقم (١٦). بعد ذلك تتم إعادة السائل المبرد (الذي تم تبريده) إلى صينية أعلى (٩) من القطاع (٧) عن طريق الخط رقم (١٧).

ومن قاع القطاع السفلي (٧) وللعمود (٥) تتم استعادة تيار السائل الموجود في خط رقم (١٨) الذي يشتمل على محلول يتكون من حوالي (٢٢٪) وزن/وزن من أنهيدريد حمض ماليك maleic acid ، (٠,٤٪) وزن/وزن من حمض أكريليك acrylic acid في داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate .

ويمر الغاز الخارج من القطاع السفلي (٧) للعمود (٥) لأعلى عبر صينية (طبق) أكواب الفقاقيع (٦) إلى داخل القطاع العلوي (٨) للعمود (٥). ونظراً لأن هذا الغاز الخارج يحتوي على بعض بخار داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate ، فإنه يتم رش تيار من dimethyl

phthalate من خط رقم (١٩) عبر الفوهات (٢٠) إلى داخل الجزء العلوي للقطاع العلوي (٨) وذلك لغسل وتنظيف الـ داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate بعيداً عن هذا الغاز الخارج. ويتم تزويد القطاع العلوي (٨) بعدد من صواني الغسيل (٢١). ويتم تجميع محلول داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate الموجود في di-n-butyl phthalate وذلك في الجزء السفلي الأكثر انخفاضاً من القطاع العلوي (٨) ثم يسحب منه في خط رقم (٢٢). ثم يسحب جزء من السائل المتدفق لأسفل القطاع العلوي (٨) في خط رقم (٢٣) ثم يضخ بالمضخة (٢٤) من خلال خط رقم (٢٥) إلى حيث المبدل الحراري heat exchanger (٢٦) الذي يتم تبريده بالماء الذي يتم الإمداد به عن طريق الخط رقم (٢٧) ثم تتم إعادة السائل المبرد (الذي تم تبريده) إلى الجزء الأعلى من القطاع العلوي (٨) في خط رقم (٢٨).

ويخرج الغاز الذي تم غسله وتنظيفه في القطاع العلوي (٨) للعمود (٥) من خلال مانع للغشاوة (٢٩) حيث يغسل ويطهر من المصنع في خط رقم (٣٠). إنه لمن الممكن أن يمرر على سبيل المثال إلى مضرم (حارق أو موقد) حرق المخالفات .

ويتم دفع أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride المذاب في داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate والموجود في خط رقم (١٨) إلى حيث قمة المفاعل العمود (٣١) من النوع الذي تم وصفه في البراءة الدولية رقم ٩٠/٠٨١٢٧- أ. سيشتمل هذا (المفاعل العمود) على عدد من صواني الأسترة esterification (٣٢) التي تركب كل واحدة منها فوق الأخرى، وتحتوي كل واحدة منها على شحنة من المادة الصلبة المحفزة لعملية الأسترة esterification مثل راتنج Amberlyst ™ 16 resin أو راتنج التبادل الأيوني DPTI ion exchange resin ، ولكل منها وسيلة لدخول البخار واتجاهه لأعلى وذلك للسماح بدخول البخار المتدفق لأعلى وكذلك وسيلة لدخول البخار واتجاهه لأسفل وذلك للسماح للسائل بأن يتدفق لأسفل العمود قادماً من إحدى صواني الأسترة esterification إلى حيث الصينية السفلية التالية الأكثر انخفاضاً. ويتم دفع بخار الميثانول methanol إلى قاع المفاعل العمود عن طريق خط رقم (٣٣). وتتم إزالة ماء

الأسترة esterification والتخلص منه في التيار البخاري الخارج من المفاعل العمود وفي خط رقم (٣٤). ويعمل المفاعل العمود (٣١) عند درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (١١٠ م) إلى (١٢٥ م) تقريباً وعند ضغط يتراوح من حوالي (١) بار إلى (٣) بار bar تقريباً. ويكون زمن الاستمرار أو البقاء في المفاعل العمود (٣١) حوالي (٣) ساعات تقريباً. ومن المعتاد أن تصبح درجة الحرارة عند الصينية العلوية أعلى إلى حد ما (كأن تكون على سبيل المثال حوالي (١٢٥ م) تقريباً) عن درجة الصينية السفلية الأكثر انخفاضاً (٣٦) (كأن تكون على سبيل المثال حوالي (١١٥ م) تقريباً).

ويتم سحب محلول يحتوي على حوالي (٢٥٠) جم/لتر من داي ميثيل ماليات dimethyl maleate في داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate وذلك من قاع المفاعل العمود (٣١) في خط رقم (٣٧) حيث يتم ضخه إلى القرب من قمة عمود فصل (٣٨) والذي يعمل عند درجة حرارة (١٧٠ م) وضغط (٨٨٥) باوند/بوصة مربعة (٦١,٠٢ بار). ويكون للعمود (٣٨) عدد من صواني التقطير فوق نقطة أو موضع حقن محلول الداي ميثيل ماليات dimethyl maleate في داخل العمود (٣٨) وذلك لتقليل العبء المحمول من داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate في التيار العلوي عن العمود (٣٨). ويتدفق محلول داي ميثيل ماليات dimethyl maleate في داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate لأسفل من خلال حشوة (٤٠) موجودة في عمود الفصل (٣٨) في مقابل تيار من الهيدروجين hydrogen يتدفق لأعلى من الخط (٣٤). ويتم تدوير أو إعادة دورة داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate المفصول أو الذي تم فصله من قاع عمود الفصل (٣٨) وذلك عن طريق الخطوط أرقام (٤١)، (٤٢)، (١٠) إلى حيث أعلى قمة القطاع السفلي الأكثر انخفاضاً (٧) للعمود (٥) . ويمكن إضافة مذيب داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate محضر حديثاً وذلك بواسطة الخط رقم (٤٣) في حين يمكن في نفس الوقت أخذ تيار منظف ومطهر من تيار المذيب المعاد تدويره إلى داخل خط رقم (٤٤).

ومن أعلى قمة عمود الفصل (٣٨) تكون هناك إنبثاقات في خط رقم (٤٥) بالقرب من تيار خليط البخار المشبع وتكون هذه الإنبثاقات مشتملة على داي ميثيل ماليـــات dimethyl maleate في هيدروجين hydrogen ، مع هيدروجين hydrogen: داي ميثيل ماليـــات dimethyl maleate بنسبة مولارية تكون حوالي (٣٢٠: ١) تقريباً. ويكون هذا الخليط من التيار البخاري عند درجة حرارة تتراوح من حوالي (١٨٠ م) إلى (١٩٥ م) تقريباً وعند ضغط يساوي (٦٢) بار. ثم يـتم تخفيفه بمزيد من الهيدروجين hydrogen الساخن القادم من خط رقم (٤٦) وعند درجة حـرارة تتراوح من حوالي (١٨٠ م) إلى (١٩٥ م) تقريباً وذلك للحـصول علـى تيـار بخـاري مـن هيدروجين : داي ميثيل ماليات dimethyl maleate بنسبة مولارية تكـون حـوالي (٣٥٠: ١) تقريباً، وفي درجة حرارة أعلى بمقدار (٥ م) عن نقطة الندى الخاصة به.

ويمر هذا الخليط البخاري مندفعاً أو موجهاً للأمام في خط رقم (٤٧) إلى مصنع الهدرجـة (٤٨) الذي يحتوي على مفاعل أديباتي محشو بمادة محفزة مختزلة من النحاس أساسـاً ، كـأن تكون على سبيل المثال مادة محفزة مختزلة من كروميت النحاس، ويتم تشغيل هذا المفاعل عند درجة حرارة خاملة تبلغ (١٧٣ م)، وضغط خامل يبلـغ (٨٨٥) بـسكال (٦١,٠٢ بـار bar) ، وتكون درجة حرارة الخروج أو المخرج (١٩٠ م) . ويتوافق معدل التغذية بالـــ داي ميثيـل ماليات dimethyl maleate مع السرعة الفراغية للسائل بالساعة حيث تكون مساوية (٠,٥ ساعة $^{-١}$) ، كما يشتمل المصنع أيضاً على قطاع تنقية والذي يتم فيه تقطير خليط ناتج الهدرجة الخام في عدة مراحل للحصول على بيوتان -١ ،٤- ديول butane-1,4-diol نقي في خط رقم (٤٩). لقد تم توضيح خطي استعادة كل من γ – بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran بالرقمين (٥٠)، (٥١) على الترتيب. وتشتمل تيارات أخـرى مـن التيـارات القادمة من مصنع الهدرجة hydrogenation plant (٤٨) على تيـار مـن ميثـانول methanol "كحول مثيلي" (٥٢) ، تيار من n-butanol، n-butanol (٥٣) ، وتيار من مواد ثقيلة "heavies" (٥٤). ويمكن تدوير أو إعادة دورة المادة القادمة من التيار (٥٢) إلى خط رقم (٣٣). ويمكـن

استخدام n-butanol القادم من التيار (٥٣) لإنتاج وتكوين di-n-butyl phthalate، وذلك على سبيل المثال بواسطة تبادل الأستر ester بـ داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate في وجود مادة محفزة مناسبة لتبادل الأستر ester ، مثل: titanium tetra-iso-propoxide. سيحتوي التيار رقم (٥٤) على أي ناتج أو ناتج ثانوي هيدروجيني بدرجة غليان عالية، كأن يحتوي على سبيل المثال على تلك النواتج الناتجة عن عملية الهدرجة وبأية كميات ضئيلة من داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate موجود في الخليط البخاري في خط رقم (٤٥)، مثل 1,4-dihydroxymethylbenzene.

ويمر محلول الـ داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate المذاب في di-n-butyl phthalate في خط رقم (٢٢) ومن خلال المبدل الحراري (٥٥) إلى خط رقم (٥٦) وإلى داخل عمود فصل الهواء (٥٧). وتتم استعادة التيار البخاري المشتمل على داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate في خط رقم (٥٨) ويتم إمراره من خلال المكثف (٥٩)، الذي يزود بماء تبريد في خط رقم (٦٠). ويتم إمرار ما تم تكثيفه عن طريق خط رقم (٦١) إلى داخل أسطوانة تكثيف (٦٢). ثم يتم تدوير ما تم تكثيفه إلى أعلى قمة العمود (٥٧) في صورة تيار معاد التدوير من خلال الخط رقم (٦٣) وتحت تأثير المضخة (٦٤) ومن خلال الخط رقم (٦٥).

ومن قاع عمود التقطير (٥٧) تتم استعادة تيار di-n-butyl phthalate في خط رقم (٦٦) ثم يمرر من خلال المبادل الحراري (٥٥) إلى خط رقم (١٩).

ويتم إمداد عمود الفصل (٥٧) بهواء الفصل في خط رقم (٦٧). ويقوم خط رقم (٦٨) بنقل الهواء المستخدم للفصل (حيث يحمل حينئذ ببخار داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate) وذلك من أسطوانة التكثيف condensate drum (٦٢) إلى الجزء السفلي (القاعي) للقطاع السفلي (٧) الأكثر انخفاضاً من العمود (٥).

وعند الطلب، يمكن استخدام تيار من النيتروجين niteogen أو أي غاز خامل آخر غير قابل للتكثيف (على سبيل المثال الغاز الموجود في خط رقم (١٠)) وذلك بدلاً من الهواء ليكون بمثابة غاز الفصل في خط رقم (٦٧).

وبدلاً من استخدام داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate ، di-n-butyl phthalate في المصنع الموضح في [شكل رقم (١)]، فإنه لمن الممكن بدلاً منهما استخدام زوجاً من المذيبات المدونة فيما بعد في [جدول رقم (١)].

[جدول رقم (١)]

المذيب الثاني ذا درجة الغليان العالية	المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية
di-n-butyl dodecanedioate	dimethyl dodecanedioate
di-n-butyl sebacate	dimethyl sebacate
di-n-butyl isophthalate	dimethyl isophthalate
29n-butyl stearate	methyl stearate
n-butyl linoleate	methyl linoleate
n-butyl oleate	methyl oleate
n-butyl naphthalene-2-carboxylate	methyl naphthalene-2-carboxylate
di-n-butyl naphthalene-2,6-dicarboxylate	dimethyl naphthalene-2,6-dicarboxylate
tri-n-butyl benzene-1,2,4-tricarboxylate	trimethyl benzene-1,2,4-tricarboxylate
di-n-butyl cyclohexane-1,4-dicarboxylate	dimethyl cyclohexane-1,4-dicarboxylate
di-n-butyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate	dimethyl cyclohexane-1,2-dicarboxylate

يوضح [شكل رقم (٢)] مصنعاً لإنتاج بيوتان -١ ،٤- ديـــول butane-1,4-diol، وكـــذلك أيضاً لإنتاج بعض γ – بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran ، وذلك بواسطة هدرجة أنهيدريد حمض الماليك maleic acid . وفي هذا المصنع ، تستخدم نفس الأرقام المرجعية السابق ذكرها تشير وتوضح الأجزاء المماثلـــة أو المـــشابهة لتلـــك الأجـــزاء الموجودة على الطبيعة في المصنع الموضح في [شكل رقم (١)]. لهذا يتم الإمداد بـــ n-butane في خط رقم (١) تحت ضغط يتراوح من (١) بار إلى (٣) بار وعند درجـــة حـــرارة تـــساوي (٤٠٠ م) إلى حيث مصنع الأكسدة الجزيئية العادية المألوفة (٢) والذي يتم إمداده أيضاً بـــالهواء في خط رقم (٣). وتتم استعادة التيار البخاري لناتج الأكسدة الجزئيـــة partial oxidation مـــن المصنع (٢) في خط رقم (٤). وهذا يتم دفعه (التيار البخاري السابق) إلى القطاع السفلي الأكثر انخفاضاً (٧) للعمود (٥)، الذي يمر أعلاه في مقابل الرش المتـــدفق لأســـفل لـــــ داي ميثيـــل دوديكانديوات الذي يتم الإمداد به عند درجة حرارة (٦٨ م) تقريباً من خط رقم (١٠). ويكـــون تشغيل كل من العمود (٥) وعمود فصل الهواء (٥٧) هو بصفة أساسية نفس التشغيل الذي تـــم وصفه بالاستعانة بالمصنع الموضح في [شكل رقم (١)]. علاوة على ذلك، يكون السائل الذي يتم الإمداد به بواسطة الخط رقم (١٩) ودفعه إلى الجزء الأعلى من القطاع العلوي (٨) للعمود (٥) عبارة عن سائل di-n-butyl dodecanedioate .

ومن قع العمود (٥) تتم استعادة تيار السائل الموجود في خط رقم (٧٠) والمـــشتمل علـــى محلول مكون من حوالي (١٥٪) وزن/وزن من أنهيدريد حمض الماليـــك maleic anhydride، (٠,٠٤٪) وزن/وزن من حمض أكريليك acrylic acid في داي ميثيل دوديكانـــديوات dimethyl dodecanedioate وهذا يتم دفعه إلى القرب من أعلى قمة عمود الفصل (٣٨) الذي يعمل بأسلوب مماثل للعمود (٣٨) الخاص بالمصنع الموضح في [شكل رقم (١)] وعند درجـــة حـــرارة تبلـــغ (١٨٠ م) وضغط يساوي (٥٨٠) بسكال (٤٠ بار). وللعمود (٣٨)عدد من صواني التقطير (٣٩) فوق نقطة أو موضع حقن محلول أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride من خـــط رقـــم

(٧٠) إلى داخل العمود (٣٨) وذلك لخفض وتقليل الحمل الواقع من داي ميثيل دوديكانديوات dimethyl dodecanedioate في التيار العلوي القادم من العمود (٣٨)، ويتدفق محلول أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الموجود في داي ميثيل دوديكانديوات dimethyl dodecanedioate لأسفل عمود الفصل (٣٨) في مقابل تيار التدفق لأعلى للهيدروجين hydrogenolysis القادم من خط رقم (٣٩) . ويتم تدوير داي ميثيل دوديكانديوات dimethyl dodecanedioate المنفصل من قاع عمود الفصل (٣٨) وذلك عن طريق الخطوط أرقام (٤١)، (٤٢)، (١٠) إلى حيث قمة القطاع السفلي الأكثر انخفاضاً (٧) للعمود (٥). ومن قمة عمود الفصل (٣٨) توجد انبثاقات في خط رقم (٤٥) بالقرب من تيار الخليط البخاري المشبع المشتمل على أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في هيدروجين ، مع هيدروجين: أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بنسبة مولارية تساوي (٤٠٠: ١) تقريباً. ويكون تيار هذا الخليط البخاري عند درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (١٨٠ °م) إلى (٢٠٠ °م) تقريباً وضغط يبلغ (٤٠) بار تقريباً. ثم يخفف بمزيد من الهيدروجين الساخن من خط رقم (٤٦) وعند درجة حرارة تتراوح فيما بين حوالي (١٨٠ °م) إلى (٢٢٠ °م) تقريباً وذلك للحصول على تيار بخاري مع هيدروجين hydrogen: أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بنسبة مولارية تساوي (٤٥٠: ١) تقريباً ، وفي حالة حرارة أعلى بمقدار (٥ °م) عن نقطة الندى الخاصة به .

ويمر هذا الخليط البخاري مندفعاً أو موجهاً للأمام في خط رقم (٤٧) إلى مصنع الهدرجة (٤٨) الذي يحتوي على مفاعل أديباتي محشو بمادة محفزة مكونة أساساً من النحاس (على سبيل المثال مادة محفزة منشطة من النحاس) ويتم تشغيل هذا المفاعل عند درجة حرارة خاملة تبلغ (١٨٠ °م) ، وضغط خامل يبلغ (٥٦٥) بسكال (٣٩) بار، وتكون درجة حرارة الخروج أو المخرج (٢٠٠ °م) ويتوافق معدل التغذية بأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride مع السرعة الفراغية للسائل بالساعة حيث تكون مساوية (١,٠) ساعة $^{-1}$. كما يشتمل المصنع أيضاً على قطاع تنقية والذي يتم فيه تقطير خليط ناتج الهدرجة الخام في عدة مراحل للحصول على

بيوتان -١ ،٤- ديول butane-1,4-diol نقي في خط رقم (٤٩). لقد تم توضيح خطي استعادة كل من γ - بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran بالرقمين (٥٠) ، (٥١) على الترتيب .

ويمكن استبدال المذيبين داي ميثيل دوديكانديوات dimethyl dodecanedioate ، di-n-butyl dodecanedioate والمستخدمين في المصنع الموضح في [شكل رقم (٢)] وذلك بأي زوج آخر من المذيبات الموضحة في [جدول رقم (١)] السابق ذكره .

عناصر الحماية

١ – عبارة عن عملية لإنتاج مركب واحد على الأقل به (٤) ذرات كربون (C_4) يتم
٢ اختياره من بيوتان – ١ ، ٤ – ديول butane-1,4-diol ، γ – بيوتيرولاكتون
٣ γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran ، وهي العملية التي
٤ تتضمن خطوة هدرجة لمشتق لحمض كربوكسيلي carboxylic acid له (٤) ذرات
٥ كربون (C_4) وهو في الطور البخاري (في الحالة البخارية) وفي وجود مادة محفزة
٦ هيدروجينية hydrogenation catalyst (مهدرجة) غير متجانسة، ويتم اختيار مشتق
٧ الحمض الكربوكسيلي carboxylic acid الذي له (٤) ذرات كربون (C_4) السالف
٨ الذكر من أنهيدريد حمض الماليك maleic acid . ومن di-(C_1 to C_4 alkyl) esters
٩ لحمض C_1 to C_4 dicarboxylic acid ، حيث تشتمل هذه العملية على الخطوات
١٠ التالية :

١١ أ) ملامسة تيار بخاري يحتوي على بخار أنهيدريد حمض الماليك maleic
١٢ anhydride، بخار الماء، و أكاسيد الكربون carbon oxides وفي منطقة امتصاص
١٣ وذلك بمذيب عضوي أول له درجة غليان عالية والذي تكون درجة غليانه في ضغط
١٤ مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار حوالي (٣٠ م°) على الأقل من درجة غليان
١٥ أنهيدريد حمض الماليك maleic acid ، وذلك لكي يتم بالتالي تكوين محلول من
١٦ أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في المذيب العضوي الأول ذا درجة
١٧ الغليان عالية :

١٨ (ب) من منطقة الامتصاص ، تتم استعادة تيار من غاز عادم يكون محتوياً على
١٩ كمية ضئيلة جداً من المذيب العضوي الأول السالف الذكر وذا درجة الغليان العالية؛
٢٠ (ج) ملامسة تيار غاز العادم الناتج في الخطوة (ب) في منطقة غسل وتنظيف
٢١ "الغاز" بمذيب عضوي ثاني له درجة غليان عالية بحيث تكون درجة غليانه في
٢٢ ضغط مساوي للضغط الجوي أعلى بمقدار (٣٠ م°) على الأقل من درجة غليان

المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية، وبالتالي لكي يتم تكوين محلول من المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان العالية في المذيب العضوي الثاني ذا درجة الغليان العالية، وذلك للحصول على غاز عادم مغسول ونظيف ؛

(د) استعادة المذيب "العضوي" الأول ذا درجة الغليان العالية من محلول الخطوة (جـ) وذلك لتدويره أو إعادة دورته إلى الخطوة (أ) ؛

(هـ) تدوير أو إعادة دورة الجزء المتبقي من المذيب "العضوي" الثاني ذا درجة الغليان العالية من الخطوة (د) إلى الخطوة (ب) ؛

(و) غسل وتطهير الغاز العادم الذي تم غسله وتنظيفه في الخطوة (جـ) ؛

(ز) تحويل أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الموجود في المحلول السالف الذكر للخطوة (أ) "من منطقة الامتصاص" ، إذا دعت الضرورة ، وذلك إلى مشتق حمض داي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) .

(ح) ملامسة محلول مشتق لحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر الموجود في المذيب العضوي الأول ذا درجة الغليان وذلك بتيار غازي يكون محتوياً على الهيدروجين وبالتالي لكي يتم فصل مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر عن هذا المذيب ولكي يتم تكوين تيار بخاري يشتمل على هيدروجين وعلى مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر؛

(ط) ملامسة مادة التيار البخاري للخطوة (ح) في منطقة الهدرجة hydrogenation zone وفي ظروف الهدرجة وذلك بمادة محفزة هيدروجينية hydrogenation catalyst (مهدرجة) غير متجانسة وبالتالي لكي يتم تحويل مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر بواسطة الهدرجة إلى مركب واحد على الأقل من المركبات المحتوية على أربع ذرات كربون (C_4) والذي يتم اختياره من كل من بيوتان - ١ ، ٤ - ديول butane-1,4-diol ، γ -

بيوتيرولاكتون γ - butyrolactone ، تتراهيدروفيوران tetrahydrofuran .

(ي) تتم من منطقة الهدرجة hydrogenation zone استعادة تيار المنتج المحتوي على مركب واحد على الأقل من المركبات المحتوية على أربع ذرات كربون (C_4) السالف الذكر .

٢- وفقاً لعنصر الحماية رقم (١) ، فهي عبارة عن عملية ، حيث يتم فيها إنتاج التيار البخاري للخطوة (أ) بواسطة الأكسدة الجزئية partial oxidation لمادة الهيدروكربون hydrocarbon الأساسية الخام في وجود مادة محفزة للأكسدة الجزئية وباستخدام أكسجين جزئي (جزيئات من الأكسجين molecular oxygen).

٣- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٢)، فهي عبارة عن عملية ، حيث تكون فيها مادة الهيدروكربون hydrocarbon الأساسية الخام عبارة عن n - butane .

٤- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٣)، فهي عبارة عن عملية حيث تشتمل فيها المادة المحفزة للأكسدة الجزئية على خامس أكسيد الفاناديوم vanadium pentoxide والتي تضمن فيها ظروف الأكسدة الجزئية partial oxidation استخدام درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (٣٥٠ °م) إلى (٤٥٠ °م) تقريباً، وضغط يتراوح من حوالي (١) بار bar إلى (٣) بار bar تقريباً ، ونسبة هواء إلى n - butane – فيما بين من حوالي (١٥: ١) إلى (٥٠: ١) تقريباً، وفترة تلامس زمنية تتراوح من حوالي (٠,٠١) ثانية إلى (٠,٥) ثانية تقريباً.

٥- وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة من رقم (١) إلى رقن (٤)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يتم فيها عند تنفيذ الخطوة (أ) إجراء تلامس للتيار البخاري

لأنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بالمذيب الأول دا درجة الغليان العالية عند درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (٦٠ م) إلى (١٦٠ م) تقريباً وعند ضغط يتراوح فيما بين من حوالي (١) بار bar إلى (٣) بار تقريباً وذلك لتكوين محلول يشتمل على مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) السالف الذكر في المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية .

٦- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٥) ، فهي عبارة عن عملية، حيث يتم فيها تنفيذ خطوة الملامسة في أداة أو وسيلة ملامسة للتيار في الاتجاه المعاكس حيث تتم ملامسة التيار البخاري الصاعد بواسطة التيار الهابط للمذيب الأول ذا درجة الغليان العالية في أداة (وسيلة) ملامسة "غاز – سائل" .

٧- وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة ، فهي عبارة عن عملية، حيث يكون فيها المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية عبارة عن ميثيل إستر methyl ester .

٨- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٧)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يكون فيها methyl ester عبارة عن داي ميثيل فيثالات dimethyl phthalate .

٩- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٧)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يكون فيها الميثيل إستر methyl ester عبارة عن إستر ميثيل methyl ester أو خليط من إسترات الميثيل methyl esters لحمض دهني fatty acid أو لأحماض دهنية طويلة السلسلة acids containing تحتوي على عدد من ذرات الكربون يتراوح من (١٤) ذرة كربون carbon atoms إلى (٣٠) ذرة كربون carbon atoms .

١٠- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٧)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يكون فيها المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية عبارة عن dimethyl naphthalene-2,6-dicarboxylate.

١١- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٧)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يكون فيها المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية عبارة عن trimethyl benzene-1,2,4-tricarboxylate.

١٢- وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة من رقم (٧) إلى رقم (١١)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يكون فيها المذيب الثاني ذا درجة الغليان العالية عبارة عن بيوتيل إستر butyl ester.

١٣- وفقاً لعنصر الحماية رقم (١٢)، فهي عبارة عن عملية، حيث يكون فيها البيوتيل إستر butyl ester عبارة عن di-n-butyl phthalate.

١٤- وفقاً لعنصر الحماية رقم (١٢)، هي عبارة عن عملية، حيث يكون فيها البيوتيل إستر butyl ester عبارة عن إستر بيوتيل butyl ester أو خليط من إسترات البيوتيل butyl esters لحمض دهني أو لأحماض دهنية طويلة السلسلة تحتوي على عدد من ذرات الكربون يتراوح من (١٤) ذرة كربون إلى (٣٠) ذرة كربون .

١٥- وفقاً لعنصر الحماية رقم (١٢)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يكون فيها المذيب الثاني ذا درجة الغليان العالية عبارة عن di-n-butyl naphthalene-2,6-dicarboxylate.

١٦- وفقاً لعنصر الحماية رقم (١٢)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يكون فيها المذيب الثاني ذا درجة الغليان العالية عبارة عن tri-n-butyl benzene-1,2,4-tricarboxylate.

١٧- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابقة من رقم (١) إلى رقم (١٦)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يتم فيها تنفيذ خطوة الهيدروجين hydrogen عند الضغط الخامل بصفة أساسية إلى حيث منطقة الهدرجة hydrogenation zone.

١٨- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابقة من رقم (١) إلى رقم (١٧)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يتم فيها تنفيذ خطوة فصل الهيدروجين hydrogen في درجة حرارة تتراوح فيما بين من درجة الحرارة الخاملة إلى منطقة الهدرجة hydrogenation zone إلى حوالي درجة حرارة تقل بمقدار (٢٠ ْم) تقريباً عن درجة الحرارة الخاملة إلى منطقة الهدرجة hydrogenation zone .

١٩- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابقة من رقم (١) إلى رقم (١٨)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يكون فيها مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) عبارة عن أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride.

٢٠- وفقاً لعنصر الحماية رقم (١٩) ، فهي عبارة عن عملية ، حيث يتم فيها تنفيذ خطوة الهدرجة hydrogenation step في الطور البخاري vapour phase باستخدام مادة محفزة catalyst منشطة من النحاس عند درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (١٥٠ ْم) إلى (٣٠٠ ْم) تقريباً وضغط يتراوح من حوالي (٥) بار إلى (١٠٠) بار تقريباً .

٢١- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابقة من رقم (١) إلى رقم (٢٠)، فهي عبارة عن عملية ، حيث يشتمل فيها مشتق الحمض الداي كربوكسيلي dicarboxylic acid (C_4) على di-(C_1 to C_4 alkyl) ester لحمض الماليك maleic acid ، أو لحمض الفيوماريك fumaric acid ، أو لخليط منهما .

٢٢- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٢١)، فهي عبارة عن عملية، حيث تشتمل فيها الخطوة (ز) على تفاعل أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride الموجود في محلول أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride للخطوة (أ) وفي ظروف الأسترة esterification الموجودة في أي منطقة أسترة esterification zone وذلك مع ألكانول alkanol (C_1- C_4) لتكوين مركب di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate المقابل.

٢٣- وفقا لعنصر الحماية رقم (٢٢)، فهي عبارة عن عملية، حيث تشتمل فيها منطقة الأسترة esterification على مفاعل غير محفز non-catalytic وهو المفاعل الذي فيه يخضع أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride في المحلول وفي الأستر ester ذا درجة الغليان العالية للتفاعل مع الـ ألكانول alkanol (C_1- C_4) في عدم وجود مادة محفزة مضافة وذلك لتكوين mono-(C_1 to C_4 alkyl) maleate المقابل .

٢٤- وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة من رقم (١) إلى رقم (٢٣) ، فهي عبارة عن عملية، حيث تشتمل فيها مرحلة الأسترة المحفزة catalytic esterification على مفاعل العمود المزود بصواني أسترة حيث تحتوي كل منها على شحنة من المادة الصلبة المحفزة للأسترة catalytic esterification ، ويكون لكل منها أداة أو وسيلة لدخول البخار واتجاهه لأعلى وذلك لتسمح للبخار بالدخول إلى الصينية من أسفل

وذلك لرج وهز الخليط السائل والمادة الصلبة المحفزة للأسترة catalytic esterification في منطقة اضطراب على الصينية وللمحافظة على بقاء حبيبات المادة المحفزة في صورة معلق ، كما يكون لكل منها أيضاً أداة أو وسيلة لدخول البخار واتجاهه لأسفل والتي تسمح للسائل ، ولكن ليس لحبيبات المادة المحفزة catalytic، بأن يتدفق لأسفل من تلك الصينية إلى الصينية التالية لها الأكثر انخفاضاً عنها، ويتم إمداد المفاعل العمود من أسفل صينية الأسترة esterification الأكثر انخفاضاً وذلك بتيار من بخار ألكانول alkanol (C_1- C_4) إلى حيث صينية الأسترة esterification الأعلى منها وذلك بمحلول في الأستر ذا درجة الغليان العالية المشتمل على مادة يتم اختيارها من أنهيدريد حمض الماليك maleic acid ، mono-(C_1 to C_4 alkyl) maleate، حيث تكون مجموعة alkyl (C_1- C_4) مشتقة من الـ ألكانول alkanol (C_1- C_4)، وخليط منه .

٢٥- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٢٤)، فهي عبارة عن عملية، حيث تكون فيها ميول أرضية كل صينية من هذه الصواني منحدرة باتجاه منطقة الاضطراب ويميل تكون زاويته أكبر من زاوية استرخاء أو إتكاء حبيبات المادة المحفزة أو ارتكازها تحت السائل .

٢٦- وفقاً لأي من عناصر الحماية السابقة من رقم (٢٢) إلى رقم (٢٥) ، فهي عبارة عن عملية، حيث تشتمل فيها مرحلة الأسترة esterification على منطقة الأسترة المحفزة catalytic esterification ألياً حيث تشتمل فيها ظروف الأسترة esterification على استخدام درجة حرارة تتراوح فيما بين حوالي (٧٠ م°) إلى (٢٥٠ م°) تقريباً، وضغط يتراوح من حوالي (١) بار إلى (٥٠) بار تقريباً، وحيث يتحول فيها أنهيدريد حمض الماليك maleic anhydride بالتفاعل مع ألكانول

٧ alkanol (C_1- C_4) تحولاً جزئياً على الأقل إلى مركب mono-(C_1 to C_4 alkyl)
٨ maleate المقابل أو المتوافق معه .

١ ٢٧- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابق من رقم (٢٢) إلى رقم
٢ (٢٦)، فهي عبارة عن عملية، حيث تشتمل فيها منطقة الأسترة
٣ esterification zone على منطقة أسترة محفزة esterification
٤ zone وحيث تشتمل فيها ظروف الأسترة esterification على استخدام درجة
٥ حرارة تتراوح من حوالي (٦٥ م) إلى (١٣٥ م) تقريباً ومادة صلبة محفزة للأسترة
٦ تشتمل على راتنج تبادل أيوني ion exchange resin يحتوي على مجموعات حمض
٧ سلفونيك sulphonic acid مدلاه (متفرغة أو متشبعة) .

١ ٢٨- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابق من رقم (٢٢) إلى رقم
٢ (٢٧)، فهي عبارة عن عملية، حيث يكون فيها الـ "ألكانول alkanol " (C_1- C_4)
٣ عبارة عن ميثانول methanol ويكون الـ di-(C_1 to C_4 alkyl)
٤ maleate عبارة عن داي ميثيل ماليات dimethyl maleate .
٥ ٢٩- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابق من رقم (٢٢) إلى رقم
٦ (٢٧)، فهي عبارة عن عملية، حيث يكون فيها المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية
٧ عبارة عن ألكيل إستر alkyl ester الذي يكون شقه الألكيل alkyl
٨ moiety مشتقاً من نفس الـ "ألكانول alkanol " مثل الـ "ألكانول alkanol " (C_1-
٩ C_4) المستخدم في خطوة الأسترة esterification .

١ ٣٠- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابق من رقم (٢٢) إلى رقم
٢ (٢٩)، فهي عبارة عن عملية، حيث يكون فيها الـ "ألكانول alkanol " (C_1- C_4)

عبارة عن ميثانول methanol ويكون الـ di-(C_1 to C_4 alkyl) maleate عبارة عن داي ميثيل ماليات dimethyl maleate ، ويكون المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية أيضاً عبارة عن ميثيل إستر methyl ester .

٣١- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابق من رقم (٢٢) إلى رقم (٣٠)، فهي عبارة عن عملية، حيث يتم فيها تنفيذ خطوة الهدرجة في الطور البخاري باستخدام مادة محفزة مختزلة منشطة من النحاس في درجة حرارة تتراوح فيما بين من حوالي (١٥٠ °م) إلى (٢٤٠ °م) تقريباً وعند ضغط يتراوح فيما بين من حوالي (٥) بار bar إلى (١٠٠) بار bar تقريباً .

٣٢- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابق من رقم (٢٢) إلى رقم (٣١)، فهي عبارة عن عملية، حيث يتم فيها تنفيذ خطوة استعادة المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية من محلول الخطوة (جـ) إجراء الفصل بالهواء أو بأي غاز gas آخر غير قابل للتكثيف non-condensable.

٣٣- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابق من رقم (٢٢) إلى رقم (٣١)، فهي عبارة عن عملية، حيث يتم فيها تنفيذ خطوة استعادة المذيب الأول ذا درجة الغليان العالية من محلول الخطوة (جـ) بإجراء التقطير distillation.

٣٤- وفقاً لأي عنصر حماية من عناصر الحماية السابق من رقم (١) إلى رقم (٣٣)، فهي عبارة عن عملية، حيث يتم فيها من منطقة الهدرجة hydrogenation zone استعادة خليط ناتج الهدرجة الذي يحتوي بالإضافة لمركب "بيوتان -١ ، ٤- ديول butane-1,4-diol " ، أيضاً على كميات صغيرة من تتراهيدروفيوران

٥ tetrahydrofuran ، γ – بيوتيرولاكتون γ – butyrolactone .

١ ٣٥- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٣٤)، فهي عبارة عن عملية، حيث تتم فيها عملية
٢ تنقية خليط ناتج الهدرجة بواسطة التقطير في مرحلة واحدة أو أكثر من المراحل
٣ وفي "نهايات الأطراف الخفيفة" للعمود وذلك لفصل المكونات العلوية للخليط القابلة
٤ للتطاير المحتوية على تتراهيدرفيوان tetrahydrofuran ، n-butanol .

١ ٣٦- وفقاً لعنصر الحماية رقم (٣٥)، فهي عبارة عن عملية، حيث يتم فيها إجراء
٢ المزيد من التنقية لناتج القيعان في "نهايات الأطراف الخفيفة" بواسطة التقطير في
٣ مرحلة واحدة أو أكثر من المراحل وذلك للحصول على "بيوتان -١، ٤- ديول
٤ butane-1,4-diol".