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

[11] رقم البراءة: ١٦٧٢
[45] **تاريخ المنح**: ١٤٢٨/٠١/٠١هـ
الموافق: ٢٠٠٧/٠١/٢٠م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع**: جواكيم هينريك تيلز، الوين ريهفنجر، آن بيرج، بيتر رودولف، نوربرت ريبر، بيتر بابلير

[73] **مالك البراءة**: بي ايه اس اف اكتنجسلشافت
عنوانه: لودويجشافين، ٧٠٥٦، المانيا

[74] **الوكيل**: ناصر علي كدسة

[21] **رقم الطلب**: ٠٢٢٢٠٦٦٦

[22] **تاريخ الإيداع**: ١٤٢٢/١١/٢٣ هـ
الموافق: ٢٠٠٢/٠٢/٠٦ م

[51] **التصنيف الدولي**[٧]:
Int. Cl.[7]:C07D 301/12

[56] **المراجع**:

براءة أمريكية	٣٩٤٧٥٠١	١٩٧٦/٠٣/٣٠م
براءة أمريكية	٥٢٨٨٨٨٢	١٩٩٤/٠٢/٢٢م

اسم الفاحص: محمد بن علي محزري

[54] **اسم الاختراع**: طريقة لتصنيع إيبوكسيد epoxide

[57] **الملخص**: يتم التحويل إلى إيبوكسيد epoxide لمركب عضوي ذو رابطة مزدوجة واحدة على الأقل C-C بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب نشط حفزياً catalytically active واحد على الأقل ومذيب واحد على الأقل، وفيه يتم إختزال خليط منتج يشتمل على الفا - هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols باستخدام عامل إختزال واحد على الأقل. تشتمل الطريقة على الأقل على المراحل التالية:

(i) تفاعل مركب عضوي به رابطة مزدوجة واحدة على الأقل C-C مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب واحد على الأقل نشط حفزياً catalytically active ومذيب واحد علي الأقل حتى يتم الحصول على خليط منتج P1 يشتمل على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols؛

(ii) فصل إيبوكسيد epoxide المتكون في التفاعل في المرحلة (i) والمركب العضوي الغير متفاعل ذو رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل من P1 أو P1' حتى يتم الحصول على خليط المنتج P2 أو P2'، وفيه يشتمل P2 على مركبات ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols المتكونة كمنتج ثانوي في التفاعل في المرحلة (i) ويكون P2 خالي بدرجة كبيرة من الفا- هيدرو بيروكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols ؛

(iii) معالجة P1 و/أو P2 بواسطة عامل إختزال واحد على الأقل بحيث يتم تحويل ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols إلى جليكولات glycols مناظرة حتى يتم الحصول على خليط منتج P1 أو P3.

٦ عناصر حماية

طريقة لتصنيع إيبوكسيد epoxide

الوصف الكامل

خلفية الإختراع:-

يتعلق هذا الإختراع بطريقة لتحضير إيبوكسيد epoxide (التحويل إلى الايبوكسيد epoxide). وفي طريقة هذا الإختراع، فإن خليط التفاعل الذي تم الحصول عليه في تفاعل مركب عضوي به رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل بين ذرتي كربون مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب واحد على الأقل نشط حفزياً catalytically active ومذيب واحد على الأقل يتم بالطريقة التي بها تظل مركبات ألفا-هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols كمنتج ثانوي في عملية التحويل إلى الإيبوكسيد epoxide غير متحللة بدرجة كبيرة أو تتحول إلى الجليكولات glycols المناظرة.

والمصطلح إيبوكسيد epoxide يستخدم للإشارة إلى المركبات التي تتكون بإضافة ذرة أكسجين oxygen إلى ذرتي كربون كان بينهما رابطة مزدوجة.

في الطرق التقليدية السابقة الذكر، فإنه يتم تفاعل المركب المراد تحويله إلى إيبوكسيد epoxide، وهو على وجه العموم المركب الذي به رابطة مزدوجة واحدة على الأقل بين ذرتي كربون مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في مذيب، مثل الميثانول methanol ، وفي وجود عامل حفاز في مفاعل ملائم. يتم وصف القواعد العامة لهذا التفاعل في البراءات الألمانية أرقام DE 198 35 907.1، 10032885.7 و 10015246.5.

يتم فصل الإيبوكسيد epoxide المتكون عند القمة مع المركب الغير متفاعل المراد تحويله إلى إيبوكسيد epoxide، والأكسجين oxygen والنواتج الثانوية الأخرى منخفضة الغليان ونسبة صغيرة من المذيب أثناء العمل بالتقطير. والأجزاء السفلية الناتجة من التقطير تتكون من خليط يشتمل أساساً على مذيب، ماء، فوق أكسيد هيدروجين hydrogen peroxide غير متفاعل ونواتج ثانوية عالية الغليان. يمكن أن يتم تفاعل تلك المركبات مرة أخرى مع المركب المراد تحويله إلى إيبوكسيد epoxide في جزء يلي

المفاعل. وينتج عن ذلك تيار منتج يشتمل أساساً على مذيب، ماء، إيبوكسيد epoxide ونواتج ثانوية.

ولفصل الإيبوكسيد epoxide المرغوب في صورة نقية، فإنه يتم تنفيذ أعمال أخرى على التيار الناتج من قمة عمود التقطير والخارج من الجزء الذي يلي المفاعل.

والنواتج الثانوية الأكثر أهمية التي تم الحصول عليها في عمليات تكوين الإيبوكسيد epoxide تشتمل على الأكسجين oxygen والنواتج التي يمكن أن تتكون بتفاعلات إضافية للمذيب، الماء أو فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide مع الإيبوكسيد epoxide المتكون. والأمثلة التي يمكن أن تذكر في تلك الحالة تشتمل على الكوكسي كحولات alkoxyalcohols، جليكولات glycols وألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols.

وإذا كان المذيب المستخدم، على سبيل المثال، ميثانول methanol والمركب المراد تحويله إلى إيبوكسيد epoxidized هو بروبين propene، فإن أكثر النواتج الثانوية أهمية من النوع السابق الذكر هي ٢- ميثوكسي-١- بروبانول 2-methoxy-1-propanol و١- ميثوكسي-٢- بروبانول 1-methoxy-2-propanol، بروبيلين جليكول propylene glycol، ٢- هيدرو فوق أوكسي-١- بروبانول 2-hydroperoxy-1-propanol و١- هيدرو فوق أوكسي-٢- بروبانول 1-hydroperoxy-2-propanol.

وعلى الرغم من أن مركبات ميثوكسي بروبانولات methoxypropanols وبروبيلين جليكول propylene glycol عبارة عن جزيئات عالية الثبات، فإن مركبات هيدرو فوق أوكسي بروبانولات hydroperoxypropanols تكون جزيئات حساسة للحرارة والتي تميل إلى أن تتحلل لتكوين نواتج ثانوية أخرى، على سبيل المثال: فورمالدهيد formaldehyde، أسيتالدهيد acetaldehyde، بروبيلين جليكول propylene glycol وهيدروكسي أسيتون hydroxyacetone. وبعضاً من تلك النواتج الثانوية بدورها تميل إلى أن تتحول إلى نواتج ثانوية أخرى. وتشتمل الأمثلة على ذلك على فورمالدهيد ثاني مثيل اسيتال formaldehyde dimethyl acetal، حمض فورميك formic acid وفورمات مثيل methyl formate من فورمالدهيد formaldehyde أو أسيتالدهيد ثاني مثيل أسيتال

acetaldehyde dimethyl acetal، حمض خليك acetic acid وخلات مثيل من أسيتالدهيد acetaldehyde.

تسبب بعضاً من تلك النواتج الثانوية على الأخص المشاكل الخطيرة عند العمل في خليط المنتج. فمثلاً، يمكن فصل مواد مثل أسيتالدهيد acetaldehyde وفورمات مثيل methyl formate بالتقطير عن الخليط المحتوي على إيبوكسيد epoxide فقط بصعوبة بالغة.

ولذلك، تصف البراءة الأمريكية رقم US 6,024,840 طريقة معقدة لفصل أسيتالدهيد acetaldehyde من أكسيد بروبيلين propylene oxide بواسطة عدد من أعمدة التقطير بالاستخلاص أو بالتجزيئ المتصلة على التوالي.

وبسبب إقتراب فورمات المثيل methyl formate وأكسيد البروبيلين propylene oxide من درجات الغليان، فإن جهاز فصلهما عن بعضهما يتكلف مبالغ كبيرة. وعلى ذلك، تصف البراءة الأمريكية US 5,170,002 عملية إزالة فورمات مثيل methyl formate بواسطة راتنجات تبادل أيوني ion exchange قاعدية ملائمة حيث يتم تفاعل الفورمات formate فقط وعلى ذلك يزال.

إن عملية استخلاص وإعادة معالجة المواد ذات القيمة الاقتصادية من خليط المنتج وإعادة استخدامها في عملية تكوين الإيبوكسيد epoxide تحتاج إلى جهاز معقد نسبياً بسبب وجود تلك النواتج الثانوية.

فمثلاً، يفضل استخدام ميثانول methanol كمذيب في تفاعلات تكوين إيبوكسيد epoxide. ولأسباب اقتصادية، فقد كانت هناك جهود لاستخلاص الميثانول methanol من خليط المنتج الخام، ولتنقيته ولإعادته إلى دائرة التفاعل. وهناك مشاكل ترتبط بطريقة إعادة التدوير تلك، والتي تشتمل بالأخص، على وجود النواتج الثانوية الأخرى الموجودة في خليط المنتج، على سبيل المثال: أسيتالدهيد acetaldehyde، أسيتالدهيد ثاني مثيل أسيتال وفورمات مثيل methyl formate. وعلى ذلك فإنه من الضروري استخدام أجهزة معقدة لتحقيق إزالة الكاملة لتلك المواد المتداخلة.

وعلى ذلك، فإن البراءة الأمريكية رقم US 5,863,391 تذكر أن هناك نتيجة مرضية في عملية فصل الألدهيد aldehyde عن الميثانول methanol يمكن تحقيقها

بالتقطير بالاستخلاص والذي يتم في مجموعة من أعمدة التقطير التي ترتبط مع بعضها البعض على التوالي. والطريقة الموصوفة في البراءة الألمانية رقم DE 10032885.7 لفصل فورمات مثيل methyl formate عن ميثانول methanol هي طريقة معقدة أيضاً.

الوصف العام للاختراع:-

إن غرض هذا الإختراع هو إعداد طريقة والتي بها يتم تجنب أو تقليل تكوين النواتج الثانوية والتي من الصعب أن يتم العمل عليها في تفاعلات إضافة إيبوكسيد epoxide وكذلك يتم تجنب المشاكل السابقة الذكر في وصف المجال السابق على نحو كبير.

لقد وجدنا أنه يتم الوصول إلى هذا الهدف بطريقة تكوين إيبوكسيد epoxidation في مركب عضوي ذو رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل بين ذرتي كربون بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب نشط حفزياً catalytically active واحد على الأقل ومذيب واحد على الأقل، وفيه يتم إختزال خليط المنتج المحتوي على ألفا- هيدروكسي بيروكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols باستخدام عامل إختزال واحد على الأقل.

ولأغراض هذا الإختراع، فإن المركبات العضوية ذات رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون C-C كلها مركبات عضوية تحتوي على مجموعة C=C واحدة على الأقل.

وفي طريقة هذا الإختراع، يفضل استخدام مركبات عضوية يتم اختيارها من مجموعة الكينات alkenes، والتي تحتوي على مجموعة واحدة على الأقل من تلك الألكينات alkenes.

في طريقة هذا الإختراع، يفضل استخدام البروبين propene كألكين alkene.

والأمثلة على الالكينات alkenes، تشتمل على المركبات التالية:

إيثين ethene، بروبين propene، ١- بيوتين butene -1، ٢- بيوتين 2-butene، أيزوبيوتين isobutene، بيوتاداين butadiene، بنتينات pentenes، بيبريلين piperylene، هكسينات hexenes، هكساداينات hexadienes، هبتينات heptenes، أوكتينات octenes، ثاني أيزوبيوتينات diisobutene، ثالث مثيل بنتين trimethylpentene، نونينات nonenes، دوديسين dodecene، ثاني ديسين tridecene، رابع ديسين tetradecene إلى إيكوزين

eicosene، ثالث بروبين tripropene ورابع بروبين tetrapropene، بـــولي بيوتاداييـنـــات polybutadienes، بولي أيزوبيوتينات polyisobutenes، أيزوبرينات isoprenes، تربينات terpenes، جرانيول geraniol، لينالول linalool، لينالیل خلات linalyl acetate، مثيلـين بروبان حلقي methylenecyclopropane، بنتين حلقي cyclopentene، هكـسين حلقـي cyclohexene، نوربورنين norbornene، هبتين حلقي cycloheptene، فينيـل هكـسان حلقي vinylcyclohexane، فينيـل أوكـسيران vinyloxirane، فينيـل هكـسين حلقـي vinylcyclohexene، ستيرين styrene، أوكتين حلقي cyclooctene، أوكتـاداييـن حلقـي cyclooctadiene، فينيل نوربورنين vinylnorbornene، إندين indene، رابع هيدرواندين tetrahydroindene، مثيـل ســتيرين methylstyrene، ثـاني خـامس دايـين حلقـي dicyclopentadiene، ثـاني فينيـل بنـزين divinylbenzene، دوديـسين حلقـي cyclododecene، دوديكاترايين حلقي cyclododecatriene، ستلبين stilbene، ثاني فنيـل بيوتاداييـن diphenylbutadiene، فيتامين أ vitamin A، بيتا- كـاروتين beta-carotene، فينيليدين فلوريد vinylidene fluoride، هاليدات الأيل allyl halides، كلوريـد كروتيـل crotyl chloride، كلوريـد ميثالايـل methallyl chloride، ثـاني كلـورو بيـوتين dichlorobutene، كحول الايل allyl alcohol، كحـول ميثالايـل methallyl alcohol، بيوتينـولات butenols، بيـوتين دايـولات butenediols، بنتـين حلقـي دايـولات cyclopentenediols، بنتينـولات pentenols، أوكتـاداييـنولات octadienols، ثالـث ديسينولات tridecenols، ستيرويدات غير مشبعة unsaturated steroids، إيثوكسي إثيلين ethoxyethene، أيزو يوجينول isoeugenol، أنيثول anethol، الأحماض الكربوكـسيلية الغير مشبعة unsaturated carboxylic acids مثل حمض أكريليك acrylic acid، حمض ميثاكريليك methacrylic acid، حمـض كروتونيـك crotonic acid، حمـض ماليـيـك maleic acid، حمض فينيل خليك vinylacetic acid، أحماض دهنيـة fatty acids غيـر مشبعة مثل حمض أوليك oleic acid، حمض لينوليك linoleic acid، حمـض بالميتيـك palmitic acid، الدهون fats والزيوت oils الطبيعية.

في طريقة هذا الإختراع، يفضل استخدام الكينات alkenes تحتـوي علـى عـدد يتراوح من ٢ إلى ١٨ ذرة كربون.

ووفقاً لهذا الإختراع، فإن تكوين إيبوكسيد epoxide من المركبات العضوية السابقة الذكر والتي لها رابطة مزدوجة C-C بين ذرتي كربون يتم تنفيذها باستخدام فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide.

لتحضير فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide المستخدم، فإنه من الممكن عمل إعادة توجيه، على سبيل المثال، لعملية أنثراكينون anthraquinone بواسطة تلك العملية التي فيها يتم انتاج كل كمية فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide التي تنتج في الوقت الحالي. وتكون تلك الطريقة على أساس الهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation لمركب انثراكينون anthraquinone لتكوين مركب الانثراكينون anthraquinone المناظر، وتفاعل هذا المركب مع أكسجين oxygen لتكوين فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide ثم بعد ذلك يتم استخلاص فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide المتكون. تكتمل دورة الحفز بإعادة هدرجة مركب انثراكينون anthraquinone الذي تكون مرة أخرى في عملية الأكسدة oxidation.

يمكن الرجوع إلى طريقة انثراكينون anthraquinone في "Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry" الطبعة الخامسة، المجلد ١٣، الصفحات ٤٤٧ إلى ٤٥٦.

بالمثل فإنه يمكن الحصول على فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide بواسطة التأكسد الانودي anodic oxidation لحمض كبريتيك sulfuric acid عن طريق تصاعد الهيدروجين hydrogen عند الكاثود cathode لانتاج حمض فوق اوكسو ثاني حمض كبريتيك peroxodisulfuric acid. والتحلل المائي لمركب فوق أوكسو ثاني حمض كبريتيك peroxodisulfuric acid يكون أولاً فوق أوكسو حمض كبريتيك peroxosulfuric acid وبعد ذلك فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide وحمض كبريتيك sulfuric acid، والذي يستخلص بعد ذلك.

من الممكن بالطبع تحضير فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide من العناصر.

وقبل استخدام فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في طريقة هذا الإختراع، فإنه من الممكن تحرير، على سبيل المثال، محلول فوق أكسيد هيدروجين

hydrogen peroxide متاح تجارياً من أيونات غير مرغوبة. والطرق الممكنة لتنفيذ ذلك تشتمل، على سبيل المثال، على تلك الطرق الموصوفة في البراءة الدولية WO 98/54086، البراءة الألمانية DE-A 42 22 109 أو البراءة الدولية WO 92/06918. بالمثل فإن من الممكن لملح واحد على الأقل موجود في محلول فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide بأن يزال من محلول فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide بواسطة التبادل الايوني في جهاز والذي يشتمل على طبقة سفلية واحدة على الأقل غير حامضية يكون لها مساحة قطاع مستعرض يحدث خلالها التدفق F وارتفاع H بحيث أن الارتفاع H للطبقة السفلية بالتبادل الأيوني تكون أقل من أو تساوي $2.5^{\bullet}F^{1/2}$، وعلى وجه الخصوص أقل من أو تساوي $1.5^{\bullet}F^{1/2}$. ولأغراض هذا الإختراع، فإن كل الطبقات السفلية للتبادل الأيوني الغير حامضية تشتمل على مبادلات كاتيونية و/أو مبادلات أنيونية يمكن أن تستخدم أساساً. ومن الممكن أيضاً أن يتم استخدام المبادلات الكاتيونية والانيونية كطبقات سفلية مختلطة في داخل طبقة سفلية واحدة للتبادل الايوني. وفي تجسيم مفضل لهذا الإختراع، فإنه يتم استخدام نوع واحد فقط من المبادلات الايونية ويفضل أيضاً استخدام مبادلات أيونية قاعدية، ويفضل على وجه الخصوص مبادلات أنيونية قاعدية ويفضل على وجه الخصوص مبادلات أنيونية ضعيفة القاعدية.

يتم التفاعل وفقاً لهذا الإختراع للمركبات العضوية ذات رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل بين ذرتي كربون مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب نشط حفزياً catalytically active واحد على الأقل.

على وجه العموم، فإن كل عوامل الحفز المعروفة لذوي الخبرة في هذا المجال ملائمة لأغراض هذا الإختراع. وعلى أي حال، فإنه يفضل استخدام الزيوليتات الحفازة zeolite catalysts.

ووفقاً لذلك، فإن هذا الإختراع أيضاً يعمل على إعداد طريقة من النوع السابق الذكر وفيها المركب أو المركبات النشطة حفزياً تشتمل على زيوليت حفاز zeolite catalyst.

ويمكن أن تستخدم حفاز من الزيوليت zeolite في طريقة هذا الإختراع لا تعرض لتقييدات خاصة.

والزيوليتات Zeolites، كما هو معروف، تكون عبارة عن مركبات الومينو سليكات بلورية crystalline aluminosilicates يكون لها تركيبات من قنوات وأقفاص وتحتوي على مسام دقيقة والتي يفضل أن تكون أصغر من حوالي ٠,٩ نانومتر. وشبكة تلك الزيوليتات تتكون من تركيبات رباعية الأوجه من AlO_4 SiO_4 والتي ترتبط مع بعضها البعض عن طريق قناطر أكسجين oxygen. يمكن مشاهدة تركيب عام للتركيبات المعروفة على سبيل المثال، في و

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

والزيوليتات Zeolites التي لا تحتوي على ألومنيوم aluminum والتي فيها يتم استبدال Si(IV) في شبكة السليكات silicate جزئياً بواسطة تيتانيوم titanium في صورة Ti(IV) معروفة أيضاً يتم وصف زيوليتات تيتانيوم titanium zeolites تلك. وعلى الأخص تلك التي لها تركيب بلوري من النوع MFI، والطرق الممكنة لتحضيرها، على سبيل المثال في البراءة الاوربية -أ EP-A 0 311 983. أو البراءة الأوربية EP-A 405 978. وبعيداً عن السليكون silicon والتيتانيوم titanium، فإن تلك المواد يمكن أن تشتمل أيضاً على عناصر إضافية مثل الومنيوم aluminum، زركونيوم zirconium، قصدير tin، حديد iron، كوبلت cobalt، نيكل nickel، جاليوم gallium، بورون boron أو كميات صغيرة من الفلور fluorine. وفي عوامل الحفز الزيوليتية zeolite catalysts المعاد توليدها المستخدمة في طريقة هذا الإختراع، فإن التيتانيوم titanium الخاص بالزيوليت zeolite يمكن أن يستبدل جزئياً أو كلياً بالفاناديوم vanadium، الزركونيوم zirconium، الكروم chromium، النيوبيوم niobium أو خليط من إثنين أو أكثر منهما. وتكون النسبة المولارية لتيتانيوم titanium و/أو فاناديوم vanadium، زركونيوم zirconium، كروم chromium أو نيوبيوم niobium إلى مجموع سليكون silicon وتيتانيوم titanium و/أو فاناديوم vanadium و/أو زركونيوم zirconium و/أو كروم chromium و/أو نيوبيوم niobium تكون عامة في حدود تتراوح من ٠,٠١: ١ إلى ٠,١: ١.

يتم وصف زيوليتات التيتانيوم Titanium zeolites، وعلى الأخص تلك التي لهـا تركيب بلوري من النوع MF1 والطرق الممكنة لتحضيرها على سبيل المثال في البراءات الدولية أرقام WO 98/55228، WO 98/03394، WO 98/03395 والبرائتين الأوربيتـين EP-A 0 311 983 و EP-A 0 405 978. وهي مذكورة بالكامل على سبيل المرجـع فـي هذا الطلب.

من المعروف أن زيوليتات التيتانيوم titanium zeolites التي يكون لهـا تركيـب MFI يمكن أن تعرف بواسطة نسق حيود الأشعة السينية وأيضاً بواسطة طيـف اهتـزاز الشبكية في منطقة الأشعة تحت الحمراء عند حوالي ٩٦٠ سم$^{-1}$ ويمكن بتلـك الطريقـة أن تميز عن تيتانـات titanates المعـادن القلويـة أو أطـوار Tio_2 البلوريـة والأمورفيـة amorphous (الغير بللورية).

يمكن ذكر زيوليتات التيتانيوم، الجرمانيوم germanium، التيلوريـوم tellurium، الفانـاديوم vanadium، الكـروم chromium، النيوبيـوم niobium- والزركونيـوم zirconium والتي يكون لها تركيب زيوليتي بنتـازيلي pentasil zeolite، وعلـى وجـه الخصوص تلك الأنواع المبينة في التصوير البلوري بالأشعة السينية والتي تـسمى ABW، ACO، AEI، AEN، AET، AFG، AFI، AFN، AFO، AFR، AES، AFT، AFX، AFY، AHT، ANA، APC، APD، AST، ATN، ATO، ATS، ATT، ATV، AWO، AWW، BEA، BIK، BOG، BPH، BRE، CAN، CAS، CFI، CGF، CGS، CHA، CHI، CLO، CON، CZP، DAC، DDR، DFO، DFT، DOH، DON، EAB، EDI، EMT، EPI، ERI، ESV، EUO، FAU، FER، GIS، GME، GOO، HEU، IFR، ISV، ITE، JBW، KFI، LAU، LEV، LIO، LOS، LOV، LTA، LTL، LTN، MAZ، MEI، MEL، MEP، MER، MFI، MFS، MON، MOR، MSO، MTF، MTN، MTT، MTW، MWW، NAT، NES، NON، OFF، OSI، PAR، PAU، PHF، RHO، RON، RSW، RTE، RTH، RUT، SAO، SAT، SBE، SBS، SBT، SFF، SGT، SOD، STF، STI، STT، TER، THO، TON، TSC، VET، VFI، VNI، VSV، WIE، WEN، PUG، ZON تعتبـر أيـضاً تركيبات مختلطة تشتمل على اثنين أو أكثر من التركيبات السابقة الذكر، علاوة على ذلـك،

فإن الزيوليتات zeolites التي تحتوي على تيتانيوم titanium والتي تكون بالتركيب ITO4، SSZ-24، TIM-1، UTD-1، CIT-1 أو CIT-5 يمكن أن تستخدم أيضاً في طريقة هذا الإختراع. والزيوليتات zeolites الأخرى التي تحتوي على تيتانيوم titanium والتي يمكن أن تذكر هي تلك التي تكون بالتركيب ZSM-48 أو ZSM-12.

ولأغراض هذا الإختراع، فإنه يفضل استخدام زيوليتات التيتانيوم التي لها تركيب MFI، تركيب MEL أو التركيبات المختلطة MFI/MEL. والأمثلة المعينة الأخرى لعوامل الحفز المفضلة تشتمل على عوامل الحفز الزيوليتية التي تحتوي على تيتانيوم والتي تسمى "TS-1"، "TS-2"، "TS-3" وأيضاً زيوليتات التيتانيوم التي يكون لها تركيب شبكي مشابه للزيوليت بيتا β-zeolite.

الوصف التفصيلي:-

ووفقاً لذلك، فإن هذا الإختراع يعمل أيضاً على إعداد طريقة كما سبق أن وصف وفيها العامل الحفاز يكون عبارة عن سليكات تيتانيوم titanium silicalite ذات تركيب TS-1.

والمذيبات الملائمة للاستخدام في عمليات إضافة الإيبوكسيد epoxide تشتمل على كل المذيبات المعروفة لهذا الغرض لذوي الخبرة في هذا المجال. ويفضل استخدام مذيبات عضوية مثل كحولات alcohols، إما كل كحول على حدة أو كخليط من نوعي كحول أو أكثر. يمكن ايضاً استخدام مخاليط من الكحول Alcohol/ ماء. وفي طريقة هذا الإختراع، فإنه يفضل استخدام ميثانول methanol كمذيب في عملية تحضير إيبوكسيد epoxide.

يمكن أن تختلف كميات المذيب المستخدمة في داخل حدود واسعة. والكميات التي يمكن أن تستخدم من المذيب لغرض هذا الإختراع تتراوح من ٥ إلى ٢٥ جم من الميثانول methanol لكل كجم من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide المستخدم. ويفضل أن يتم استخدام المذيب بكمية تتراوح من ٨ إلى ١٦ جم من الميثانول methanol لكل جم من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide المستخدم، ويفضل على وجه الخصوص من ١٠ إلى ١٤ جم من الميثانول methanol لكل جم من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide المستخدم.

يكون تفاعل تكوين إيبوكسيد epoxide، الذي يدور حوله الإهتمام، خليط منتج والذي يشتمل على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols. وهذا الخليط المنتج يتم إختزاله. وفي عملية الإختزال تلك، يتم إختزال مركبات ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات hydroperoxyalcohols انتقائياً إلى الجليكولات glycols المناظرة (١، ٢- دايولات 1,2-diols) وذلك لمنع تكوين النواتج الثانوية السابقة الذكر، وذلك بالتحلل الغير محدد حيث يمكن أن تسبب تلك النواتج الثانوية أو البدائية المشاكل السابقة الذكر عند التعامل مع خليط المنتج. وعلى ذلك فإنه يجرى التعامل مع خليط المنتج بدون مشاكل كبيرة باستخدام جهاز مقلل للتعقيد مقارنة بالمجال السابق.

يمكن تنفيذ عملية الإختزال باستخدام كل عوامل الإختزال الموصوفة لهذا الغرض في المراجع السابقة. ولكن على أي حال، فإنه يفضل عوامل الإختزال التي يمكن أن تستخدم في محلول مائي ميثانولي. يمكن استخدام عوامل الإختزال كل على حدة أو في صورة مخاليط من اثنين أو أكثر منها.

يتم وصف بعضاً من عوامل الإختزال وبعض طرق الإختزال الملائمة لتلك الأغراض عن طريق الأمثلة فيما بعد. يمكن استخدام كل ظروف الإختزال المعروفة لذوي الخبرة في هذا المجال لعملية الإختزال باستخدام عامل الإختزال الذي يتم اختياره في كل حالة. ويمكن تنفيذ عملية الإختزال بصورة مستمرة أو في على دفعات.

وعلى ذلك، على سبيل المثال، فإنه يمكن إختزال المنتج المحتوي على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات hydroperoxyalcohols باستخدام مركبات الفوسفور phosphorus الثلاثية (III) مثل PCl_3، فوسفينات phosphines (على سبيل المثال: ثالث فنيل فوسفين triphenylphosphine، ثالث بيوتيل فوسفين tributylphosphine)، حمض فوسفوري phosphorous acid أو أملاحه its salts أو هيبوفوسفيت الصوديوم sodium hypophosphite (NaH_2PO_2).

وعملية الإختزال باستخدام مركبات الكبريت sulfur (II)، على سبيل المثال كبريتيد الهيدروجين أو أملاحها، مثل بولي كبريتيدات الصوديوم sodium polysulfides (Na_2S_x,x >١)، ثاني مثيل كبريتيد dimethyl sulfide، رابع هيدروثيوفين tetrahydrothiophene، مكرر (هيدروكسي اثيل) كبريتيد bis(hydroxyethyl) sulfide أو

ثيوكبريتات الصوديوم sodium thiosulfate ($Na_2S_2O_3$)، أو باستخدام مركبات كبريت sulfur (IV)، على سبيل المثال حمض كبريتوز sulfurous acid (H_2SO_3) وأملاحه، مكرر كبريتيت الصوديوم sodium bisulfite ($Na_2S_2O_5$) أو ثيويوريا S- أكسيد thiourea S-oxide، يؤدي أيضاً للوصول إلى النتيجة المرغوبة، وهي إختزال المركب ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols إلى الجيكولات glycols المناظرة.

وأيضاً، يمكن إختزال الفا هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols إلى الجليكولات glycols المناظرة بإختزال خليط الذي فيه توجد مع نيتريتات nitrites، على سبيل المثال نيتريت صوديوم sodium nitrite أو نيتريت أيزواميل isoamyl nitrite، أو بواسطة التفاعل مع مركبات ألفا- هيدروكسي كربونيل ahydroxycarbonyl، على سبيل المثال: هيدروكسي أسيتون hydroxyacetone، ثاني هيدروكسي أسيتون dihydroxyacetone، ٢- هيدروكسي بنتانون حلقي (جلوتاروين) (glutaroin) 2hydroxycyclopentanone، ٢- هيدروكسي هكسانون حلقي (أديبوين) (adipoin) 2-hydroxycyclohexanone، جلوكوز glucose والسكريات الأخرى القابلة للإختزال.

وعوامل الإختزال الأخرى التي يمكن أن تستخدم تشتمل على إنيديولات enediols، على سبيل المثال حمض أسكوربيك ascorbic acid، أو المركبات التي لها رابطة B-H، على سبيل المثال بورو هيدريد صوديوم sodium borohydride أو سيانو بوروهيدريد صوديوم sodium cyanoborohydride.

في طريقة هذا الإختراع، يفضل إختزال مخاليط المنتجات التي تحتوي على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols بواسطة الهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation.

ووفقاً لذلك، فإن هذا الإختراع يعمل أيضاً على إعداد طريقة لإضافة إيبوكسيد epoxide من النوع السابق الذكر، وفيه عامل الإختزال أو عوامل الإختزال تشتمل على مركب واحد على الأقل عامل ملائم للهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation.

والمثال على المركب الملائم هو الهيدروجين في وجود عامل ملائم للهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation.

ولأغراض هذا الإختراع، فإن الهدرجة الحفزية هي على ذلك تفاعل خليط منتج يحتوي على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols مع الهيدروجين hydrogen في وجود عامل ملائم للهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation.

والعامل الحفاز المستخدم للهدرجة يمكن أن يكون متجانس أو غير متجانس. ولأغراض هذا الإختراع، فإنه يفضل أن يتم تنفيذ عملية الهدرجة الحفزية في وجود عامل حفاز غير متجانس.

يشتمل العامل الحفاز المستخدم للهدرجة على معدن نشط واحد على الأقل ينتمي للمجموعات VIIb، VIII، Ia أو Ib في الجدول الدوري للعناصر، إما كل عنصر على حدة أو في صورة خليط من اثنين أو أكثر منها.

في طريقة هذا الإختراع، يتم استخدام بلاديوم palladium (Pd)، بلاتين platinum (Pt)، روديوم rhodium (Rh)، روثينيوم ruthenium (Ru)، إريديوم iridium (Ir)، أوزميوم osmium (OS)، حديد iron (Fe)، كوبلت cobalt (CO)، نيكل nickel (Ni)، ونحاس copper (Cu)، ويفضل بلاديوم palladium، بلاتين platinum، روديوم rhodium، روثينيوم ruthenium وإريديوم iridium، ويفضل على وجه الخصوص البلاديوم palladium.

يمكن استخدام تلك العناصر أيضاً في صورة مسحوق. يمكن تحضير مسحوق المعدن النشط بطرق مختلفة. والطرق التقليدية، تشتمل، على سبيل المثال، على التحلل الحراري لأملاح المعادن النشطة، وإختزال ملح المعدن النشط المائي أو الغير مائي باستخدام، على سبيل المثال: هيدرازين hydrazine، فورمالدهيد formaldehyde، هيدروجين hydrogen أو عوامل الإختزال الأخرى. يمكن أن تشتمل المساحيق المعدنية النشطة على معدن واحد نشط أو خليط من اثنين أو أكثر منها.

يمكن أيضاً استخدام الأجسام المعدنية النشطة في عملية الهدرجة. وفي تلك الحالة، فإنه يمكن استخدام الرقاقات، الأسلاك، الشبكات (والتي يمكن أن تحضر بالغزل والحياكة)، الحبيبات والمساحيق البلورية الناتجة من معدن نشط واحد أو خليط من معدنين أو أكثر.

وعلاوة على ذلك، فإنه من الممكن أيضاً استخدام أكاسيد معدنية نشطة، على سبيل المثال كمعلق يشتمل على معدن نشط واحد أو خليط من معدنين أو أكثر، وذلك للهدرجة الحفزية.

في طريقة هذا الإختراع، يفضل استخدام عوامل حفز هدرجة والتي تشتمل على تركيبة من معدن نشط أو خليط من معدنين أو أكثر منها ومادة تدعيم واحدة على الأقل.

يكون محتوى المعدن النشط كما يلي، إذا تم اختيار المعدن النشط من المجموعة التي تتكون من بلاديوم palladium، بلاتين platinum، روديوم rhodium، إريديوم iridium، روثينيوم ruthenium وأوزميوم osmium، ويفضل على وجه الخصوص البلاديوم palladium.

على وجه العموم من ٠,٠١ إلى ٠,١٠ % بالوزن. وإذا كان المعدن النشط الذي يتم اختياره من المجموعة المشتملة على الحديد، الكوبلت، النيكل nickel والنحاس موجود، فإن المحتوى يكون عامة في حدود تتراوح من ١ إلى ٨٠% بالوزن.

ومواد التدعيم التي يمكن أن تستخدم تشتمل على كل المواد المعروفة لهذا الغرض لذوي الخبرة في هذا المجال ويكون لها مستوى ثبات كيميائي وحراري للاستخدام. وتشتمل الأمثلة على الأكاسيد المسامية porous oxides مثل أكسيد الومنيوم aluminum oxide، ثاني أكسيد سليكون silicon dioxide، ألومينو سليكات aluminosilicates، زيوليتات zeolites، أكسيد تيتانيوم titanium oxide، أكسيد زركونيوم zirconium oxide، أكسيد كروم chromium oxide، أكسيد زنك zinc oxide، أكسيد ماغنسيوم magnesium oxide، الأكاسيد الارضية earth oxides النادرة، وأيضاً الكربون المنشط أو مخاليط من اثنين أو أكثر من المركبات المذكورة. علاوة على ذلك، يمكن استخدام كل أنواع مواد التدعيم الموصوفة في البراءة الأوربية EP 0 827 944 A1.

والتركيبات التي يمكن أن تنتج من معدن نشط أو خليط من معدنين أو أكثر ودعامة واحدة على الأقل، والمعروفة كعوامل حفز مدعمة، يمكن أن تنتج بطرق معروفة لذوي الخبرة في هذا المجال.

فمثلاً، يمكن الحصول على عوامل الحفز المدعمة تلك بتشريب الدعامة أو الدعامات بواسطة محلول من المعدن النشط أو خليط من اثنين أو أكثر منهما؛ وفي حالة

مجموعة من المعادن النشطة، فإنه يمكن اضافتها في نفس الوقت أو على التوالي. ومن الممكن أيضاً تشريب الدعامة بالكامل أو جزئياً فقط بواسطة هذا المحلول.

بالطبع، فإنه من الممكن أيضاً رش المحلول المحتوي على المعادن النشطة الملائمة على الدعامة بالطرق المعروفة أو يمكن استخدام المعادن النشطة على الدعامة بواسطة الترسيب في الحالة البخارية أو الترسيب الكهروكيميائي electrochemical. يمكن أيضاً استخدام المعدن النشط أو خليط من معدنين أو أكثر بالأسلوب الموصوف في البراءة الأوربية EP 0 827 944 A1.

وفي كل من الطريقتين، فإن عمل المعدن القلوي المرغوب للدعامة يتم ضبطه عن طريق تركيز محلول المعدن النشط الذي يتم اختياره في كل حالة.

في المواد المكونة لعوامل الحفز الناتجة بتلك الطريقة، فإن المعدن النشط أو الخليط المكون من معدنين أو أكثر يمكن أن يوزع بصورة متجانسة على نصف القطر أو يمكن أن يكون موجود بتركيز أعلى في غلاف. وفي تلك الحالة، فإن ذلك الغلاف تكون عبارة عن منطقة شعاعية خارجية من المركب المكون للعامل الحفاز (الدعامة) وفيه يوجد المعدن النشط بتركيز أعلى من المناطق الأخرى للبادئ الحفاز (الدعامة).

يمكن اتباع عملية التشريب أو الرش على وجه العموم بمراحل أخرى مثل خطوة تجفيف و/أو بالمعالجة الحرارية وأيضاً مرحلة تحميص.

يمكن أيضاً الحصول على عوامل الحفز المدعمة على وجه العموم بترسيب مركب بادئ واحد على الأقل من المعدن النشط في وجود مادة تدعيم ملائمة واحدة على الأقل بواسطة مادة قلوية أو عامل إختزال. البوادئ الحفزية التي تم الحصول عليها بتلك الطريقة يمكن أن يتم تشكيلها بشكل ملائم للتطبيق المستهدف، مثل نواتج بثق أو كريات مضغوطة. ويمكن أن يتبع ذلك على وجه العموم بمراحل أخرى مثل التجفيف، المعالجة الحرارية أو التحميص.

وكمواد بدائية للمعادن النشطة active metals، فإنه من الممكن استخدام كل المركبات المعدنية النشطة القابلة للذوبان في الماء، مثل الأملاح salts القابلة للذوبان في الماء بسهولة أو مركبات معقدة من المعادن النشطة، على سبيل المثال، نيترات nitrates،

نيتروزيل nitrosyl ، نيترات nitrates، كلوريدات chlorides، خلات acetates، فورمات formates وكبريتات sulfates وأيضاً كلورومعادن chlorometalates.

يمكن تنفيذ عملية تجفيف المركبات البدائية الحفزية بواسطة كل طرق التجفيف المعروفة لذوي الخبرة في هذا المجال. ولأغراض هذا الإختراع، فإنه يفضل أن يتم تنفيذ عملية التجفيف عند درجة حرارة تتراوح من ٨٠ إلى ١٥٠°م، ويفضل على وجه الخصوص من ٨٠ إلى ١٢٠°م.

يمكن تنفيذ عملية تحميص المركبات البدائية catalyst precursors الحفزية بأي طريقة معروفة لذوي الخبرة في هذا المجال. ولأغراض هذا الإختراع، فإنه يفضل تعريض المركبات البدائية الحفزية التي يتم الحصول عليها لتيار غازي يشتمل على الهواء أو النيتروجين nitrogen عند درجة حرارة تتراوح من ١٥٠ إلى ٥٠٠°م، ويفضل على وجه الخصوص من ٢٠٠ إلى ٤٥٠°م.

وعلى وجه العموم، فإنه يمكن إتباع عملية التحميص بعملية تنشيط للمركبات الحفزية البدائية التي يتم الحصول عليها بتلك الطريقة.

يمكن تنفيذ عملية التنشيط بواسطة كل الطرق المعروفة لهذا الغرض بواسطة ذوي الخبرة في هذا المجال والتي فيها يتم تعريض المركبات الحفزية البدائية لجو إختزال، على سبيل المثال جو يحتوي على هيدروجين hydrogen في درجة حرارة الغرفة أو في درجة حرارة مرتفعة.

ولأغراض هذا الإختراع، فإن المركبات الحفزية البدائية التي تشتمل على معدن نشط يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من بلاديوم palladium، بلاتين platinum، روثينيوم ruthenium، إريديوم iridium وروديوم rhodium وأوزميوم osmium يمكن أن تعالج بالهيدروجين عند درجة حرارة تتراوح من ٨٠ إلى ٢٥٠°م، ويفضل من ٨٠ إلى ١٨٠°م. ويفضل أن يتم معالجة المركبات البدائية الحفزية التي تشتمل على معدن نشط يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من حديد، كوبلت Co نيكل Ni ونحاس Cu بالهيدروجين hydrogen عند درجة حرارة تتراوح من ١٥٠ إلى ٥٠٠°م، ويفضل على وجه الخصوص من ٢٠٠ إلى ٤٥٠°م.

وفترة المعالجة بالهيدروجين hydrogen في درجة حرارة الغرفة أو في درجة حرارة مرتفعة تعتمد على تركيز المعدن النشط أو خليط من اثنين أو أكثر منهما.

ولأغراض هذا الإختراع، فإن فترة المعالجة يفضل أن تتراوح من ٠,٥ إلى ٢٤ ساعة، ويفضل على وجه الخصوص من ١ إلى ٥ ساعات، في حالة المركب الحفزي البدائي المشتمل على معدن نشط يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من بلاديوم palladium، بلاتين platinum، روثينيوم ruthenium، إريديوم iridium روديوم rhodium وأوزميوم osmium. وفي حالة المركبات الحفزية البدائية التي تتكون من معدن نشط يتم اختياره من الحديد، الكوبلت، النيكل nickel والنحاس، فإنه يفضل أن تكون فترة المعالجة من ١٢ إلى ١٢٠ ساعة، ويفضل على وجه الخصوص من ٢٤ إلى ٧٢ ساعة.

تكون السرعة الفراغية للهيدروجين في عملية التنشيط التي يتم تنفيذها لأغراض هذا الإختراع على وجه العموم من ١ إلى ١٠٠ لتر كجم$^{-1}$ (عامل حفاز) ساعة$^{-1}$، ولكن يفضل من ١٠ إلى ٥٠ لتر كجم$^{-1}$ (عامل حفاز) ساعة$^{-1}$.

وعوامل تحفيز الهدرجة التي يتم تحضيرها بالطريقة السابقة الذكر تجعل من الممكن تنفيذ عمليات الهدرجة بأي طريقة من الطرق المعروفة لذوي الخبرة في هذا المجال، فعلى سبيل المثال في الطور السائل، في طبقة سفلية ثابتة أو في معلق في نموذج تدفق علوي أو في نموذج تدفق سفلي. ولكن على أي حال، فإن الهدرجة في طريقة هذا الإختراع يفضل أن تنفذ في طبقة سفلية ثابتة.

يتم اختيار حدود الضغط ودرجة حرارة في عملية الهدرجة كدالة للمادة أو الخليط المراد هدرجته. وفي طريقة هذا الإختراع، فإنه يفضل تنفيذ عملية الهدرجة في حدود ضغط تتراوح من ١ إلى ١٠٠ بار مطلق، ويفضل على وجه الخصوص من ١ إلى ١٠ بار مطلق، ويفضل عند درجة حرارة في حدود تتراوح من صفر إلى ١٨٠°م، والأفضل من ٢٥ إلى ١٢٠°م وعلى الأخص من ٤٠ إلى ٨٠°م.

وفي عمليات الهدرجة التي يتم تنفيذها في طبقة سفلية ثابتة، فإن فترة بقاء السائل تكون من ثانية واحدة (s) إلى ساعة واحدة (h)، ويفضل من ١٠ ثواني (s) إلى ٢٠ دقيقة min، وعلى الأخص من ٣٠ ثانية إلى ٥ دقائق.

ووفقاً لذلك، فإن العامل الحفاز المستخدم في عملية الهدرجة الحفزية لخليط منتج ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول المتكون في عملية تكوين الإيبوكسيد epoxide وفقاً لهذا الإختراع يتم اختياره من المجموعة التي تتكون من عوامل حفز مخلطة يشتمل على روديوم rhodium، نيكل nickel، بلاديوم palladium وبلاتين platinum، إما كل على حدة أو كخليط من اثنين أو أكثر منهما، كمعدن نشط على مادة تدعيم ملائمة.

يفضل استخدام عوامل حفز مدعمة والتي يتم انتاجها بواسطة واحدة من الطرق السابقة الذكر والتي تستخدم لهدرجة خليط المنتج المحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α- hydroperoxyalcohol.

يمكن تنفيذ عملية هدرجة خليط المنتج المحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α-hydroperoxyalcohol خلال العديد من مراحل عملية تكوين الإيبوكسيد epoxide وفقاً لهذا الإختراع.

وعلى ذلك فإن هذا الإختراع يعمل على إعداد طريقة لتكوين الإيبوكسيد epoxide من مركب عضوي ذو رابطة مزدوجة C-C بين ذرتي كربون وذلك بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب واحد على الأقل نشط حفزياً catalytically active ومذيب واحد على الأقل، تشتمل تلك الطريقة على المراحل التالية على الأقل:

(i) تفاعل مركب عضوي به رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل بين ذرتي كربون مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب واحد على الأقل نشط حفزياً catalytically active ومذيب واحد على الأقل للحصول على خليط منتج P1 يشتمل على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols؛

(ii) فصل إيبوكسيد epoxide المتكون في التفاعل في المرحلة (i) والمركب العضوي الغير متفاعل المحتوي على رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل بين ذرتي الكربون من P1 أو P1' للحصول على خليط المنتج P2، P2'، حيث تشتمل P2 على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols المتكونة كمنتج ثانوي في التفاعل في المرحلة (i) وتكون P2' غير محتوية على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات hydroperoxyalcohols؛

(iii) معالجة P1 و/أو P2 بواسطة عامل إختزال واحد على الأقل بحيث يتم تحويل ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols إلى الجليكولات glycols المناظرة للحصول على خليط منتج P1' أو P3.

يمكن أن يتم تنفيذ التفاعل في المرحلة (١) في مفاعل، ويفضل أن يتم التنفيذ في مفاعل هيكلي وأنبوبي متساوي الحرارة، حيث يتم تنفيذ التفاعل تحت ضغط أعلى من الضغط الجوي بدون وجود طور غازي.

يشتمل خليط المنتج P1 المتكون على وجه العموم على المنتج الثانوي ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α-hydroperoxyalcohol، المذيب المستخدم، الماء، مركب الإيبوكسيد epoxide المرغوب، نسب من المركب العضوي الغير متفاعل ذو رابطة مزدوجة C-C بين ذرتي كربون مع نواتج ثانوية أخرى، على سبيل المثال الأكسجين oxygen والمنتجات التي تتكون بتفاعل إضافة المذيب أو الماء مع إيبوكسيد epoxide.

وبعد تلك المرحلة ١، فإنه من الممكن إختزال خليط المنتج المحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول P1 α- hydroperoxyalcohol بالأسلوب السابق الذكر بتنفيذ المرحلة (٣) والتي فيها يتم تحويل ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols إلى الجليكولات glycols المناظرة للحصول على خليط منتج آخر P1'.

ولكن على أي حال، فإنه يمكن تجاهل تلك المرحلة أيضاً.

إذا تم استخدام المرحلة (iii) بعد المرحلة (i) مباشرة، فإن خليط المنتج P1' المستخدم في المرحلة (ii) يكون غير محتوي على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols. وإذا لم تتبع المرحلة (iii) المرحلة (i) مباشرة، فإن P1 لا تزال محتوية على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols.

في المرحلة (ii)، فإن الإيبوكسيد epoxide المرغوب والمركب العضوي الغير متفاعل ذو رابطة مزدوجة واحدة على الأقل بين ذرتي كربون يمكن أن يفصل من خليط المنتج P1. أو P1'. وعملية الفصل تلك في المرحلة (ii) تعطي خليط المنتج P2 أو P2'.

يمكن تنفيذ عملية الفصل بأي طريقة من الطرق المعروفة لذوي الخبرة في هذا المجال، على سبيل المثال، بالتقطير، تفاعلات الترسيب الملائمة، الإستخلاص وأيضاً النفاذية الغشائية.

ولأغراض هذا الإختراع، فإنه يفضل أن يتم تنفيذ عملية الفصل بالتقطير.

ووفقاً لذلك، فإن هذا الإختراع يعمل أيضاً على اعداد طريقة وفقاً لهذا الإختراع والتي فيها يتم فصل الإيبوكسيد epoxide المتكون في المرحلة (i) والمركب العضوي الغير متفاعل ذو رابطة مزدوجة C-C بين ذرتي كربون في المرحلة (ii) بالتقطير.

يمكن تنفيذ عملية الفصل بالتقطير باستخدام جهاز التقطير المعروف لذوي الخبرة في هذا المجال لهذا الهدف. يمكن تنفيذ تلك الطريقة اما باستمرار أو على دفعات.

لا يجب تنفيذ عملية تقطير المخاليط الغير محتوية على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول مثل P1' تحت أي ظروف معينة. ويمكن تنفيذها تحت ظروف التقطير العامة والتي تشتمل على الضغط، درجة الحرارة وفترة البقاء في الطور السائل وهي تلك الوسيلة المعروفة لذوي الخبرة في هذا المجال.

وعلى أي حال، فإنه إذا تم تقطير مخاليط المنتج المحتوية على ألفا- هيدروكسي بيروكسي كحول مثل P1، فإن هناك ظروف معينة ضرورية يجب تنفيذ العملية فيها. ويتم تنفيذ عملية التقطير بالطريقة التي يتم بها التأكد من أن مركب ألفا- هيدروكسي بيروكسي كحول α-hydroperoxyalcohol لا يتحلل حيث يتم الاحتفاظ بنسبة من المركب أعلى من ٨٠%، ويفضل على وجه الخصوص أعلى من ٩٠%، أو يفضل ألا يتم تحللها على الاطلاق.

وعلى ذلك فإن هذا الإختراع يعمل على إعداد طريقة والتي فيها يتم تقطير الإيبوكسيد epoxide المتكون في المرحلة (i) والمركب العضوي الغير متفاعل ذو رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل بين ذرتي كربون في المرحلة (ii) عند درجة حرارة أقل من ٨٠°م، حيث يتم قياس درجة الحرارة تلك في قاع الجهاز المستخدم في عملية التقطير، وبفترة بقاء أقل من ٤ ساعات في قاع هذا الجهاز.

يفضل أن تكون فترة البقاء في جهاز التقطير أقل من ساعتين، ويفضل على وجه الخصوص أقل من ساعة، وتكون درجة الحرارة في قاع جهاز التقطير أقل من ٧٥°م، ويفضل أقل من ٧٠°م.

وعلى وجه العموم، فإنه يتم تنفيذ التقطير عند درجة الحرارة التي يتم الحصول عليها عند التقطير تحت ظروف الضغط الجوي.

يفضل أن يتم تنفيذ عملية التقطير على وجه الخصوص عند درجة حرارة ٦٥ ± ٢°م عند قاع جهاز التقطير حيث تكون فترة البقاء حوالي ساعتين.

وبعيداً عن الإيبوكسيد epoxide المرغوب والمركب العضوي الغير متفاعل ذو رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل بين ذرتي كربون، يتم أخذ الأكسجين oxygen الذي قد يكون موجود في P1 أو 'P1، والنواتج الثانوية الأخرى منخفضة الغليان ونسبة قليلة من المذيب عند قمة عمود التقطير. والمنتج السفلي لهذا العمود هو خليط المنتج P2. ويشتمل P2 أساساً على مذيب، ماء، فوق أكسيد هيدروجين hydrogen peroxide غير متفاعل ومركبات عالية الغليان ونواتج ثانوية أخرى. وتكون مركبات ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols موجودة أيضاً في P2.

يمكن إختزال خليط المنتج المحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α-hydroperoxyalcohol بواسطة التفاعل الموصوف في المرحلة (iii) للحصول على منتج خليط آخر P3، مع إمكانية تحويل ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols إلى مركبات جليكولات glycols مناظرة في هذا التفاعل.

ولأغراض إقتصادية، فإنه يفضل استخلاص المذيب من خليط المنتج الخام، ثم تنقيته ثم إعادته إلى الطريقة. ولتجنب المشاكل الموصوفة عند الخروج والتي تحدث عندما يتم استخلاص المذيب في وجود ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols، فإنه يتم استخلاص المذيب على وجه العموم من خليط المنتج الذي تم إختزاله فعلاً، أي الغير محتوي على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols.

ويحتوي خليط المنتج P2 على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols. ولهذا السبب، فإنه يفضل أولاً أن يتم الإختزال كما سبق أن

وصف للحصول على الخليط المنتج P3 بحيث يتم فصل المذيب عن P3، ثم ينقى ثم يعاد إلى الطريقة.

ويكون خليط المنتج 'P2 غير محتوي على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols. وعلى ذلك يمكن فصل المذيب بصورة مباشرة ويمكن معالجته بصورة معينة لإعادة الاستخدام.

وعلى ذلك فإن هذا الإختراع يعمل على اعداد طريقة وفقاً لهذا الإختراع والتي فيها يتم فصل المذيب الموجود في خليط المنتج بعد المرحلة (iii) بالكامل أو جزئياً، وإذا كانت هناك رغبة، فإنه يعاد التدوير إلى المرحلة (i). ويفضل أعادة دورة المذيب.

وفي عملية إختزال مخاليط المنتج التي تحتوي على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات hydroperoxyalcohols، فإنه من المميز أيضاً ألا يتم إختزال ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols فقط ولكن أيضاً أي كمية متبقية من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide الموجودة في خليط المنتج إلى ماء. ويعمل ذلك على التقليل من احتمال وجود خطورة عن طريق تحلل غير متحكم فيه لفوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide لتكوين أكسجين oxygen.

ويكون ذلك مميز على وجه الخصوص عندما يتم تنفيذ عملية الإختزال في المرحلة (iii) بعد فصل المرحلة (ii) فقط.

عند التعامل مع النواتج الثانوية المتكونة في عملية تكوين إيبوكسيد epoxide فإنه يجب الوضع في الاعتبار العوامل الاقتصادية والبيئية. وحيث أنه في الطريقة الحديثة الحالية، الجليكولات glycols (١، ٢ دايولات 1,2- diols) المتكونة بإختزال خليط المنتج المحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α- hydroperoxyalcohol يمكن أن تفصل كمنتجات مفيدة ويمكن أن تمرر إلى الطرق الأخرى، على سبيل المثال كمواد أولية أو مذيبات.

ووفقاً لذلك، فإن هذا الإختراع أيضاً يعمل على إعداد طريقة وفقاً لهذا الإختراع والتي بها يمكن فصل الجليكولات glycols التي تم الحصول عليها في إختزال خليط المنتج المحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α- hydroperoxyalcohol كنواتج مفيدة أخرى.

ويمكن فصل الجليكولات glycols بأي طريقة معروفة لهذا الغرض لذوي الخبرة في هذا المجال، وذلك على سبيل المثال بالتقطير، بالاستخلاص أو بالنفاذية الغشائية.

ومركبات الجليكولات glycols التي تم فصلها يكون لها العديد من الإستخدامات. فعلى سبيل المثال أن تستخدم كمواد أولية للصناعات البلاستيكية أو لتخليق المركبات الطبيعية وأيضاً كمذيبات في الكثير من الصناعات.

وعلى ذلك فإن هذا الإختراع يعمل على إعداد طريقة لاستخدام الجليكولات glycols المفصولة كنواتج مفيدة أخرى في طريقة هذا الإختراع للتطبيق في جميع المجالات المعروفة لذوي الخبرة في هذا المجال.

يفضل أيضاً استخدام طريقة هذا الإختراع لتكوين الإيبوكسيد epoxide للبروبين إلي أكسيد البروبين propene oxide بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في محلول ميثانولي methanolic solution في وجود سليكات تيتانيوم titanium silicalite بتركيب MFI. يتم وصف تلك التجسيمات لطريقة هذا الإختراع بالتفصيل فيما بعد.

ومركبات ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols المتكونة كنواتج ثانوية في هذا التفاعل عبارة عن ١- هيدرو فوق أوكسي-١- بروبانول و ٢- هيدرو فوق أوكسي-١- بروبانول 2-hydroperoxy-1-propanol. يمكن إختزال تلك المركبات بالإختزال وفقاً لهذا الإختراع إلى بروبيلين جليكول propylene glycol (١، ٢- بروبان دايول 2propanediol) ويمكن أن يتم الفصل كمنتج مفيد آخر.

يكون لمركب بروبيلين جليكول propylene glycol العديد من الاستخدامات، على سبيل المثال كمركب مضاد للتجمد، مائع للفرامل، لانتاج راتنجات الكيل وبولي استر، أو كمركبات تلدين لبوليمرات الفينيل، أو كمذيب للدهون، للزيوت، للراتنجات، للشموع، للأصباغ، الخ. ويستخدم بروبيلين جليكول propylene glycol أيضاً، في الصناعات الغذائية، على سبيل المثال، كمذيب للأصباغ ومكسبات الطعم. يمكن أن يستخدم هذا المركب أيضاً كمركب ترطيب لمنتجات التبغ وفي مستحضرات التجميل، وأيضاً كعامل للعديد من أنواع المراهم، الكريمات والمستحضرات الصيدلية. وإذا تم فصل الصورة النشطة بصرياً، فإنها يمكن أن تستخدم كوحدات بناء مستقطبة للعديد من عمليات تخليق المواد العضوية.

ومركب بروبيلين جليكول propylene glycol أيضاً، على وجه العموم، مركب يستخدم كثيراً كمادة أولية في عملية تخليق المواد الإضافية أو المواد الكيميائية الأساسية في الصناعات الكيميائية. وعلى ذلك فإنه بعد استرة (تكوين استر) أو اثيرة (تكوين اثير) لواحدة أو كل مجموعات الهيدروكسيل، فإن ناتج التفاعل يستخدم كثيراً كمذيب، كمركب تلدين أو مركب لزيادة السمك وأيضاً كمركب استحلاب. وعملية الإضافة المتعددة لبروبيلين جليكول propylene glycol يؤدي أيضاً إلى الحصول على بوليمرات أخرى هامة في العمليات الصناعية.

وفي تجسيم مفصل لطريقة هذا الإختراع في إضافة الإيبوكسيد epoxide لبروبين propene لتكوين أكسيد بروبين propene oxide، يتم تفاعل بروبين propene مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في ميثانول methanol على عامل حفاز TS-1 في صورة نواتج بثق في مفاعل رئيسي (تقريباً ومفاعل أنبوبي وهيكلي متساوي الحرارة تحت ضغط أعلى من الضغط الجوي، بدون طور غازي)، (تؤدي المرحلة (i)؛ إلى خليط منتج P1). وفي هذا التفاعل، يتم تفاعل نسبة من ٧٥ إلى ٩٥% من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide.

وبعد مرحلة المفاعل الرئيسي، فإنه يتم فصل أكسيد بروبيلين propylene oxide الناتج مع البروبين propene الغير متفاعل، والأكسجين oxygen والنواتج الثانوية الأخرى منخفضة الغليان ونسبة قليلة من الميثانول methanol عند قمة عمود التقطير (المرحلة (ii)) حيث يؤدي ذلك إلى خليط منتج P2، وهو الأجزاء السفلية للتقطير).

يشتمل الجزء السفلي من هذا العمود (P2) على ميثانول methanol أساساً، ماء وفوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide الغير متفاعل على النواتج الثانوية عالية الغليان. ويتم نقل خليط المنتج إلى مفاعل آخر واحد على الأقل، وهو الذي يسمى الجزء الذي بعد المفاعل. ويفضل أن يكون الجزء الذي يلي المفاعل مكظوم الحرارة والذي يعمل تحت ضغط فوق الضغط الجوي وبدون وجود طور غازى. وفي تلك الحالة، فإنه يتم تفاعل الأجزاء السفلية (P2) مع بروبين مرة أخرى (تناظر المرحلة (i) التي يتم تنفيذها مرة أخرى).

ينتج في تلك المرحلة خليط منتج آخر (P1) والذي يشتمل أساساً على ميثانول methanol ، ماء، أكسيد بروبيلين propylene oxide ونواتج ثانوية، والتي تشتمل على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols مثل ١- هيدرو فوق أوكسي-٢- بروبانول 1-hydroperoxy-2-propanol و٢- هيدرو فوق أوكسي-١- بروبانول 2-hydroperoxy-1-propanol. وبالإضافة إلى ذلك، فإن خليط المنتج يشتمل على وجه العموم على أقل من ٠,١% بالوزن من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide الغير متفاعل.

وبعد التفاعل في الجزء الذي يلي المفاعل، فإنه يتم العمل على خليط المنتج الناتج أيضاً لفصل أكسيد بروبيلين propylene oxide، وإذا كانت هناك رغبة، البروبيلين جليكول propylene glycol.

هناك احتمال أن يتم إختزال خليط المنتج أولاً (المرحلة (iii)) لتحويل المنتجات الثانوية التي تسبب مشاكل (ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات hydroperoxyalcohols)، إلى بروبيلين جليكول. ويمكن فصل أكسيد البروبيلين propylene oxide والبروبين propene الغير متفاعل، بالتقطير (المرحلة (ii)) وذلك لعمل عمليات أخرى. ويتم اتباع ذلك باستخلاص الميثانول methanol المذيب ثم فصل المنتج المفيد الآخر بروبيلين جليكول propylene glycol من أجزاء التقطير السفلية المتبقية.

هناك احتمال آخر وهو أولاً إزالة أكسيد البروبيلين propylene oxide والبروبين propene الغير متفاعل من خليط المنتج من الجزء الذي يلي المفاعل بالتقطير تحت الظروف السابقة الذكر لتقطير المنتج المحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول (المرحلة (ii)) ثم بعد ذلك يتم إختزال الجزء السفلي للتقطير (المرحلة (iii)) ثم يتم فصل كل من بروبيلين جليكول propylene glycol المتكون بتلك الطريقة والميثانول methanol المذيب من الأجزاء السفلية المختزلة.

من الممكن أيضاً اتحاد مخاليط المنتج التي يتم الحصول عليها بعد تنفيذ المرحلة (iii) والتي تكون غير محتوية على ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات hydroperoxyalcohols. يمكن بالمثل فصل البروبيلين جليكول propylene glycol والميثانول methanol من خليط المنتج.

بالطبع، فإن كل مرحلة من المراحل التي يتم تنفيذها يمكن أن تكون عدة مرات على التوالي، مع تجميع خليط المنتج المتكون في كل حالة ثم يتم امرار المخاليط الناتجة إلى المرحلة التالية.

إذا كان هناك أكثر من ٠,١% بالوزن من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في الجزء الخارج بعد المفاعل، فإنه من الممكن بالنسبة للأجزاء السفلية التي يتم الحصول عليها في عملية التقطير (المرحلة (ii)) أن تتفاعل مرة واحدة أخرى مع البروبين propene في الجزء الذي يلي المفاعل في مراحل المتتابعة السابقة الذكر، وبذلك يتم تكوين سلسلة تفاعل.

ولأغراض هذا الإختراع، يفضل استخدام تتابع التفاعل التالي (أ):

١- يتفاعل مركب عضوي ذو رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون C-C مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب واحد نشط حفزياً catalytically active على الأقل ومذيب واحد على الأقل في المرحلة (i) لتكوين خليط منتج P1 (يحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α- hydroperoxyalcohols)؛

٢- خليط المنتج P1 يعالج مع عامل إختزال واحد على الأقل في المرحلة (iii) لتحويل ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات hydroperoxyalcohols إلى الجليكولات glycols المناظرة للحصول على خليط منتج آخر P1' (لا يحتوي على ألفا هيدرو فوق أوكسي كحول α- hydroperoxyalcohols)؛

٣- يتم فصل إيبوكسيد epoxide الذي يتكون في التفاعل في ١ (المرحلة i) والمركب العضوي الغير متفاعل ذو رابطة مزدوجة بين ذرتي كربون عن P1' في المرحلة (ii)، بحيث يتم الحصول على خليط المنتج P2'؛

٤- يمكن فصل الجليكولات glycols التي تناظر ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات hydroperoxyalcohols وأيضاً المذيب عن P2' بالاسلوب السابق الذكر.

ولكن على أي حال، فإنه يفضل على وجه الخصوص استخدام تتابع التفاعل التالي (ب):

١- يتفاعل مركب عضوي ذو رابطة مزدوجة واحدة على الأقل بين ذرتي كربون مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب واحد على الأقل نشط حفزياً

catalytically active ومذيب واحد على الأقل في المرحلة (i) لتكوين خليط منتج P1 (يحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α-hydroperoxyalcohols)؛

٢- يتم فصل إيبوكسيد epoxide يتكون في التفاعل في ١ (المرحلة (i)) والمركب العضوي الغير متفاعل ذو رابطة مزدوجة واحدة على الأقل بين ذرتي كربون عن P1 في المرحلة (٢) حيث يتم الحصول على خليط المنتج P2؛

٣- يتم معالجة خليط المنتج P2 بواسطة عامل إختزال واحد على الأقل في المرحلة (iii) لتحويل ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols إلى الجليكولات glycols المناظرة بحيث يتم الحصول على خليط منتج آخر P3 (لا يحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α-hydroperoxyalcohols)؛

٤- يمكن فصل الجليكولات glycols التي تناظر ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols وأيضاً المذيب عن P3 بالأسلوب السابق الذكر.

يتم توضيح هذا الإختراع عن طريق الأمثلة التالية:

مثال (ب١)

تفاعل البروبين propene مع فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide

تم إعداد مفاعل أنبوبي (بطول: ٢ م، قطر: ٤٥ مليمتر) يحتوي على غلاف تبريد ومنظم للضغط بواسطة ٦٢٠ جم من العامل الحفاز TS-1 في صورة نواتج بثق (الناتجة كما وصف في البراءة الدولية WO 98/55229).

تم إمرار خليط من ميثانول methanol (١٥٦٠ جم/ ساعة)، محلول مائي من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide (٣٣٠ جم/ ساعة) حوالي ٤٠% بالوزن في الماء) وبروبيلين (٢٤٥ جم/ ساعة) خلال هذا المفاعل عند ضغط ٢٠ بار.

تم ضبط درجة حرارة وسط التبريد في غلاف المفاعل على حسب نشاط العامل الحفاز، من ٢٠ إلى ٥٠°م) بحيث تم تفاعل حوالي ٩٠% من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في الخارج من المفاعل. ولقد تم تحديد عملية التحول بقياس تركيز فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide الخارج باستخدام طريقة تيتانيل كبريتات titanyl sulfate. أزيل الضغط من الجزء الخارج من المفاعل ثم تم العمل في عمود تقطير مستمر في الضغط الجوي. ولقد تم اختيار ظروف التقطير بحيث تم تقطير الكمية الكلية من

البروبيلين propylene وأكسيد بروبيلين propylene oxide الغير متفاعل عن طريق القمة. ولقد تحركت نسبة معينة من الميثانول methanol فوق القمة (تقريباً نفس كمية أكسيد بروبيلين propylene oxide). لقد كانت درجة الحرارة عند قاع المفاعل حوالي ٦٧°م وفترة البقاء عند القاع حوالي ساعة واحدة.

لقد كان المنتج الذي تم الحصول عليه من القاع عبارة عن خليط له متوسط التركيب التالي كنسبة مئوية بالوزن):

ميثانول methanol (٨١)، ماء (١٧)، فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide (٠,٩)، هيدرو فوق أوكسي بروبانولات hydroperoxypropanols (مجموع نوعين من الأيزوميرات isomers، ٠,٤)، ١- ميثوكسي-٢- بروبانول 1-methoxy-2-propanol (٠,٣)، ٢- ميثوكسي-١- بروبانول 2-methoxy-1propanol (٠,٢)، بروبيلين جليكول propylene glycol (٠,١).

مثال مقارن (ج١)

تم شحن الخارج من المفاعل في ب١ بدون أي عملية معالجة تالية في عمود تقطير مستمر ثاني يعمل عند الضغط الجوي.

في هذا العمود، فقد تم فصل الخليط إلى جزء ميثانول methanol لا يحتوي على ماء (المنتج العلوي) وجزء مائي لا يحتوي على ميثانول methanol (المنتج السفلي). لقد كانت درجة الحرارة عند الحرارة عند القاع حوالي ٩٩°م وكانت فترة البقاء عند القاع حوالي ساعة.

وبسبب درجة الحرارة المرتفعة في هذا العمود، فقد حدث تحلل لكل من فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide وألفا- هيدرو فوق أوكسي بروبانولات α- hydroperoxypropanols.

لقد كان جزء الميثانول methanol الذي تم الحصول عليه عند القمة يحتوي على الشوائب التالية (% بالوزن):

أسيتالدهيد acetaldehyde (٠,١)، ١، ١- ثاني ميثوكسي إيثان 1,1-dimethoxyethane (٠,٢) فورمات مثيل methyl formate (٠,٠٠٢).

وبالإضافة إلى ذلك، فإن الغاز الخارج عند قمة العمود كان محتوي على كميات معقولة من الأكسجين oxygen ويجب أن يجعل خاملاً بالنيتروجين nitrogen. ولا يمكن إعادة إستخدام تيار الميثانول methanol ذلك لإضافة الإيبوكسيد epoxide للبروبيلين propylene بدون عمليات معالجة تالية.

لم يتفاعل أسيتالدهيد acetaldehyde أو ١، ١- ثاني ميثوكسي أيثان l,l-dimethoxyethane أو فورمات المثيل methyl formate في مفاعلات إضافة الإيبوكسيد epoxide . وعلى ذلك فإن أسيتالدهيد acetaldehyde و١، ١- ثاني ميثوكسي إيثان l,l-dimethoxyethane يمكن أن يتراكم في تيار الميثانول methanol مع مرور الوقت. ومن ناحية أخرى، فإن فورمات المثيل methyl formate لن يتراكم ولكن سوف يظهر، (بسبب درجات الغليان المتماثلة جداً) في أكسيد بروبيلين propylene oxide كشوائب والتي من الصعب إزالتها.

لقد كان الجزء المائي عند قاع العمود يحتوي على الشوائب التالية (% بالوزن).

١- ميثوكسي-٢- بروبانول l-methoxy-2-propanol (١,٥)، ٢- ميثوكسي-١- بروبانول 2-methoxy-l-propanol (١,٣)، بروبيلين جليكول propylene glycol (٠,٩)، حمض فورميك formic acid (٠,٥)، فورمالدهيد formaldehyde (٠,٢)، وهيدروكسي أسيتون hydroxyacetone (٠,٢). وعلى الرغم من أن البروبيلين جليكول propylene glycol يعتبر كمنتج مفيد مدعم، فإن التركيز يعتبر منخفض بحيث لا يمكن استخلاصه اقتصادياً من هذا التيار.

مثال (هـ ٢)

تم تجميع المخلوط الناتج من هـ ١ وتمت هدرجة حوالي ٥ كجم منها عند درجة حرارة ٥٠°م وضغط هيدروجين hydrogen ١٠ بار في المحم الموصد حتى توقف أخذ الهيدروجين hydrogen (حوالي ساعة). ولقد كان العامل الحفاز المستخدم للهدرجة عبارة عن عامل حفاز مدعم يشتمل على ٥% بالوزن من البلاديوم Pd على كربون منشط (١٠ جم).

لقد كان المنتج الخام الناتج من الهدرجة غير محتوي على فوق أكاسيد وبعد إزالة العامل الحفاز بالترشيح، فقد تم فصله بالتقطير على دفعات عند ضغط جوي في جزء

ميثانول methanol غير محتوي على ماء (المنتج العلوي) وجزء ماء غير محتوي على ميثانول methanol (المنتج السفلي). ولقد كانت درجة الحرارة عند الجزء السفلي حوالي ٩٩°م في نهاية التقطير وكانت فترة التقطير حوالي ٨ ساعات.

لم يكن جزء الميثانول methanol الناتج عن الجزء العلوي محتوي على أي شوائب ملحوظة غير الماء (حوالي ١٠٠ جزء في المليون). وعلى ذلك يمكن إعادة تدوير تيار الميثانول methanol بدون أي عمليات معالجة تالية في طريقة إضافة الإيبوكسيد epoxide للبروبيلين propylene.

والجزء المائي الذي ظل في القاع محتوي على الشوائب التالية فقط (% بالوزن):

١- ميثوكسي-٢- بروبانول 1-methoxy-2-propanol (١,٥)، ٢- ميثوكسي-١- بروبانول 2-methoxy-1-propanol (١,٢)، بروبيلين جليكول propylene glycol (٢,٥)، وثاني بروبيلين جليكول أحادي مثيل إثير dipropylene glycol monomethyl ether (خليط من أيزوميرات isomers بنسبة ضئيلة).

لم يكن هناك قدرة على كشف حمض فورميك formic acid أو فورمالدهيد formaldehyde أو هيدروكسي أسيتون hydroxyacetone.

وبسبب التركيز العالي جداً لبروبيلين جليكول propylene glycol في الجزء المائي، فإنه يمكن أن يفصل كمنتج مفيد ويمكن أن يستخدم بأسلوب اقتصادي.

توضح الأمثلة على ذلك أن طريقة هذا الإختراع تتجنب العيوب التي تحدث في المجال السابق بسبب مركبات ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols المتكونة كنواتج ثانوية. وهي على ذلك تمثل طريقة صناعية ذات قيمة عالية في تكوين الإيبوكسيد epoxide من مركبات ذات رابطة مزدوجة واحدة C-C على الأقل بين ذرتي كربون، حيث، أنه نتيجة الطريقة التي بها يتم التنفيذ وفقاً لهذا الإختراع، فإنه يمكن فصل إيبوكسيد epoxide في صورة نقية، ويمكن الحصول على منتجات مفيدة أخرى (مثل الجليكولات glycols التي تناظر مركبات ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols) ويمكن استخلاص المذيب المستخدم بأسلوب بسيط باستخدام الجهاز الأقل تعقيداً من حالة المجال السابق.

عناصر الحماية

١ ١- طريقة لتكوين إيبوكسيد epoxide من مركب عضوي ذو رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل
٢ بين ذرتي كربون بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب واحد
٣ على الأقل نشط حفزياً catalytically active ومذيب واحد على الأقل، وتشتمل تلك الطريقة على
٤ المراحل التالية:
٥ (i) تفاعل مركب عضوي به رابطة مزدوجة C-C واحدة بين ذرتي كربون مع فوق أكسيد
٦ الهيدروجين hydrogen peroxide في وجود مركب نشط حفزياً catalytically active واحد على
٧ الأقل ومذيب واحد على الأقل للحصول على خليط منتج P1 يشتمل على ألفا- هيدروفوق أوكسي
٨ كحولات α-hydroperoxyalcohols؛
٩ (ii) فصل إيبوكسيد epoxide المتكون في التفاعل المرحلة (i) والمركب العضوي الغير متفاعل ذو
١٠ رابطة مزدوجة واحدة C-C عن P1 للحصول على خليط منتج P2 حيث يشتمل P2 على مركبات
١١ ألفا- هيدروفوق أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols المتكونة كمنتج ثانوي في التفاعل في
١٢ المرحلة (i)؛
١٣ (iii) معالجة P2 بواسطة عامل إختزال واحد على الأقل بحيث يتم تحويل مركبات ألفا- هيدروفوق
١٤ أوكسي كحولات α-hydroperoxyalcohols إلى الجليكولات glycols المناظرة للحصول على خليط
١٥ المنتج أو P3.
١٦ وفيها يتم فصل الإيبوكسيد epoxide المتكون في المرحلة (i) والمركب العضوي الغير متفاعل بهما
١٧ رابطة مزدوجة C-C واحدة على الأقل في المرحلة (ii) بالتقطير وتحت درجة حرارة أقل من
١٨ ٨٠°م، وتقاس عند قاع الجهاز المستخدم للتقطير، ويكون زمن البقاء عند قاع جهاز التقطير أقل من
١٩ ٤ ساعات.

٢- الطريقة وفقاً للعنصر ١، وفيها يتم فصل المذيب الموجود ضمن المخلوط الناتج P3 بعد المرحلة (iii) كلياً أو جزئياً و، لو مناسب، تعاد الدورة إلى المرحلة (i).

٣- الطريقة وفقاً للعنصر ١ أو ٢، وفيها عامل الإختزال أو عوامل الإختزال تتضمن مركب واحد على الأقل والذي يكون مناسب للهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation.

٤- الطريقة وفقاً للعنصر ٣، وفيها يتم إختيار العامل الحفاز الذي يكون مناسب للهدرجة الحفزية catalytic hydrogenation من المجموعة المشتملة على العوامل الحفازة المخلطة المتضمنة Ru، Ni، Pd، Pt، إما كلاً على حدة أو كمخلوط لأثنين أو أكثر منها، كمعدن نشط على مادة دعامية مناسبة.

٥- الطريقة وفقاً لأي من العناصر ١ إلى ٤، وفيها يتم فصل الجليكولات glycols المتكونة في إختزال مخلوط المنتج المحتوي على ألفا- هيدرو فوق أوكسي كحول α- hydroperoxyalcohol كمنتجات مفيدة أخرى.

٦- الطريقة وفقاً لأي من العناصر ١ إلى ٥، وفيها يحول البروبين إلى أكسيد بروبين بواسطة فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide في محلول ميثانولي methanolic solution في وجود سيليكاليت silicalite ذو تركيب MIF.