مدينة الملك عبدالعزيز
للعلوم والتقنية KACST

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

[11] رقم البراءة: ٢٩١٠
[45] تاريخ المنح: ١٤٣٣/٠٦/٢٥ هـ
الموافـــق: ٢٠١٢/٠٥/١٦ م

[12] براءة اختراع

[72] اسم المخترع: ويليام سي. بروكس، روجر ال. روندي، كريستوفر تي. ريفيس، اولان اس. فروشي، ادموند جيه. يانج

[73] مالك البراءة : اركيما انك.
عنوانه: ٢٠٠٠ ماركت ستريت، فيلادلفيا، بنسلفانيا ١٩١٠٣، امريكا
جنسيته: أمريكية

[74] الوكيل: سعود محمد الشواف

[21] رقم الطلب: ٠٨٢٩٠٤٩٢

[22] تاريخ الإيداع : ١٤٢٩/٠٨/٠٨ هـ
الموافق : ٢٠٠٨/٠٨/١٠ م

[30] بيانات الأسبقية:
US ٦٠/٩٦٩,٢١٥ ٢٠٠٧/٠٨/٣١م

[51] التصنيف الدولي (IPC[8]) : C07C 51/50, 51/38

[56] المراجع:
EP ٠٦٨٥٤٤٧ ١٩٩٥/٠٦/١٢م
EP ١٣٤٤٧٦٤ ٢٠٠٣/٠٩/١٧م

اسم الفاحص: عبدالله بن سعد العبدالجبار

[54] اسم الاختراع: طريقة لتثبيط البلمرة والتوسيخ في عمليات معالجة حمض الأكريليك والأكريلات

Method of inhibiting polymerization and fouling in acrylic acid and acrylate processes

[57] الملخص: يتعلق الاختراع الراهن بطرقة لتثبيط بلمرة حمض acid، أنهيدريد anhydride، إستر ester أو ملح متعادل أو متعادل جزئياً من كربوكسيليك غير مشبع أحادي الإثيلين mono-ethylenically unsaturated carboxylic، مثلاً، حمض أو إستر أكريليك acrylic acid or ester، في محلول مائي بوجود الأكسجين oxygen، وتتضمن الطريقة خطوة خلط المحلول المائي مع مثبط inhibitor يشتمل على (i) 50 جزء في المليون على الأقل من مركب N-أكسيل N-oxyl، مثلاً، ٤- هيدروكسي-TEMPO 4-hydroxy-TEMPO، و (ii) أيون منغنيز manganese ion، ويتواجد مركب N-أكسيل N-oxyl وأيون المنغنيز manganese ion بنسبة وزنية لمركب N- أكسيل N-oxyl إلى أيون المنغنيز manganese ion تتراوح من ١:٥٠ إلى نسبة تقل عن ١:١٠٠ على أساس حمض، أنهيدريد anhydride، إستر ester أو ملح كربوكسيليك غير مشبع أحادي الإثيلين mono-ethylenically unsaturated carboxylic

عدد عناصر الحماية (١٢)

طريقة لتثبيط البلمرة والتوسيخ في عمليات معالجة حمض الأكريليك والأكريلات

Method of Inhibiting Polymerization and Fouling in Acrylic Acid and Acrylate Processes

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

ويتعلق هذا الاختراع بعمليات لمعالجة حمض الأكريليك acrylic acid والأكريلات acrylate. في أحد الأوجه، يتعلق الاختراع بتثبيط عملية بلمرة غير مرغوبة للأكريليك acrylic والأكريلات acrylate وتوسيخ معدات العملية الناتج في حين في وجه آخر، يتعلق الاختراع باستخدام مثبط inhibitor يشتمل على مركب N-أكسيل N-oxyl وأيون منغنيز manganese ion في عمليات معالجة الأكريليك acrylic والأكريلات acrylate. وفي وجه آخر أيضاً، يتعلق الاختراع الراهن بمثبط يشتمل على نسبة مرتفعة لمركب N-أكسيل N-oxyl إلى أيون منغنيز manganese ion.

وفي عملية تصنيع بخارية الطور لحمض الأكريليك acrylic acid من بروبيلين propylene وهواء air، يسقى تيار المنتج الغازي بسوائل عملية باردة قبل إخضاعه لعملية تنقية. وينتج عن التسقية تيار سائل يحتوي على حمض أكريليك acrylic acid سائل بنسبة تبلغ ٢٥% وزناً على الأقل، ماء بنسبة تبلغ ٧٥% وزناً على الأكثر، ومقادير ضئيلة من منتجات جانبية سائلة مختلفة. وعادة ما تشتمل معظم سوائل العملية الباردة على حمض أكريليك acrylic acid سائل مأخوذ من الجزء السفلي لبرج التسقية ويضخ إلى أعلى البرج. وبما أن حمض الأكريليك acrylic acid السائل يكون عرضة بدرجة أكبر لبلمرة غير مرغوبة للفينيل vinyl مقارنة بحمض أكريليك acrylic acid غازي، فإنه عادة ما يتم إضافة مثبط لعملية البلمرة إلى التيار في حلقة تدوير الضخ pump-around loop هذه.

وتضم إحدى عائلات المثبطات المستخدمة عادة هيدروكينون hydroquinone إما بمفرده أو في توليفة مع أيون فلزي مثل أيون المنغنيز manganese أو النحاس copper. وفي حين أن هذه المثبطات تكون فعالة، إلا أنها يمكن أيضاً أن تؤدي إلى توسيخ معدات العملية، وعادة معدات التنقية مثل مولدات البخار، إذا تم تدوير ماء التفاعل إلى المفاعلات. فعلى سبيل المثال، سيتفاعل الهيدروكينون hydroquinone مع الفورمالدهيد formaldehyde، وهو عبارة عن منتج جانبي لعملية معالجة حمض الأكريليك acrylic acid، لتشكيل بوليمر من نوع نوفولاك novolak-type polymer سوف يعلق بالجدران الجانبية للمعدات وبالصمامات. ومن ثم تتداخل مادة التوسيخ البوليمرية هذه مع التبادل الحراري عبر الجدران الجانبية للمعدات وتشغيل الصمامات. وهذا بدوره يمكن أن يتطلب تنظيف متكرر وتخفيض وقت المعدات.

ويمكن التخلص من هذا التوسيخ للبوليمر من نوع نوفالك عن طريق الاستعاضة عن مثبط الهيدروكينون hydroquinone بمثبط آخر قابل للذوبان في الماء لا يتفاعل مع الفورمالدهيد formaldehyde. فعلى سبيل المثال، تصف براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥٥٠٤٢٤٣ طريقة لتثبيط بلمرة حمض واسترات (مث) أكريليك (meth)acrylic acid and esters باستخدام مثبط يشتمل على مركب N-أكسيل N-oxyl، مثل، ٤-هيدروكسي TEMPO 4-hydroxy TEMPO (4-HT)، في توليفة مع اثنين على الأقل من ملح المنغنيز manganese، النحاس copper، ٢، ٢، ٦، ٦-رباعي مثيل بيبريدين 2,2,6,6-tetramethylpiperidine ومركب نتروزو nitroso. وتصف براءة الاختراع الأوروبية التي تكافئ براءة الاختراع هذه، أي، براءة الاختراع الأوروبية ٤٤٧ ٦٨٥ ٠، مثبط مماثل، لكنه يشتمل على مركب N-أكسيل N-oxyl في توليفة مع واحد أو أكثر من ملح المنغنيز manganese، النحاس copper، ٢، ٢، ٦، ٦-رباعي مثيل بيبريدين 2,2,6,6-tetramethylpiperidine ومركب نتروزو nitroso. بيد أنه، في هذه البراءة المكافئة وفرت التوليفة المكونة من 4-HT وملح المنغنيز manganese تثبيط لمدة ٤ ساعات فقط عند ١٠٠°م عند تواجد 4-HT والمنغنيز manganese بنسبة وزنية تتراوح من ١:١,٣٣ إلى ١:١. وعلاوة على ذلك، استخدم مقدار صغير جداً فقط من المثبط (حوالي ١٠ جزء في المليون من كل مكون)، وبشكل نموذجي يلزم ١٠٠ جزء في المليون على الأقل من كامل المثبط في برج تقطير تجاري للحصول على توزيع جيد للمثبط على صواني البرج. وفضلاً عن ذلك، يصبح مقدار أيون المنغنيز manganese (الفلز) الكبير نسبياً مساهماً غير مرغوب فيه في إنتاج الرماد الناتج من المحرقات حيث يتم التخلص من تيار مخلفات العملية

(المستودع الأخير the ultimat repository للمثبط). وعلاوة على ذلك، يخلو هذا المرجع من أية تعاليم تفيد بأن الأكسجين oxygen يمثل مكوناً أساسياً لحزمة المثبط.

الوصف العام للاختراع

في أحد التجسيدات، يتعلق الاختراع بطريقة لتثبيط بلمرة حمض، إستر ester أو ملح متعادل أو متعادل جزئياً من كربوكسيليك غير مشبع أحادي الإثيلين mono-ethylenically unsaturated carboxylic، يفضل حمض أو إستر (مث) أكريليك (meth)acrylic acid or ester، في محلول مائي، وتتضمن الطريقة خطوة خلط المحلول المائي مع مثبط يشتمل على (i) ٥٠ جزء في المليون على الأقل من مركب N–أكسيل N-oxyl، و (ii) أيون منغنيز manganese ion، ويتواجد مركب N–أكسيل N-oxyl وأيون المنغنيز manganese ion بنسبة وزنية لمركب N–أكسيل N-oxyl إلى أيون المنغنيز manganese ion تتراوح من ١:٥٠ إلى نسبة تقل عن ١:١٠٠ على أساس حمض، أنهيدريد anhydride، إستر ester أو ملح كربوكسيليك غير مشبع أحادي الإثيلين mono-ethylenically unsaturated carboxylic، بوجود الأكسجين oxygen، تغذى عادة في صورة هواء. ويكون مقدار الهواء المغذى إلى البرج بحيث يشكل الأكسجين oxygen ما نسبته ٠,١% مول على الأقل من الغاز الموجود داخل البرج.

وفي تجسيد آخر، يتعلق الاختراع بمثبط لتثبيت محلول مائي من حمض، إستر ester أو ملح متعادل أو متعادل جزئياً من كربوكسيليك غير مشبع أحادي الإثيلين mono-ethylenically unsaturated carboxylic ضد البلمرة، ويشتمل المثبط على مركب N–أكسيل N-oxyl وأيون منغنيز manganese بنسبة وزنية تتراوح من ١:٥٠ إلى نسبة تقل عن ١:١٠٠ بوجود الأكسجين oxygen.

وفي تجسيد آخر، يتعلق الاختراع بمحلول مائي مثبت من حمض، إستر ester أو ملح متعادل أو متعادل جزئياً من كربوكسيليك غير مشبع أحادي الإثيلين mono-ethylenically unsaturated carboxylic، ويشتمل المحلول على (i) حمض، أنهيدريد anhydride، إستر ester أو ملح متعادل أو متعادل جزئياً من كربوكسيليك غير مشبع أحادي الإثيلين mono-ethylenically unsaturated carboxylic، (ii) ماء، و (iii) مثبط يشتمل على مركب N–أكسيل N-oxyl وأيون منغنيز manganese بنسبة وزنية تتراوح من ١:٥٠ إلى نسبة تقل عن ١:١٠٠ بوجود الأكسجين oxygen.

وفي تجسيد آخر، يتحلل جزيء من حمض الماليك maleic acid، منتج جانبي لعملية إنتاج حمض الأكريليك acrylic acid عن طريق أكسدة البروبين propene، (أو يتم نزع مجموعة الكربوكسيل carboxyl) للحصول على جزيء واحد من حمض الأكريليك acrylic acid عند درجة حرارة مرتفعة وبوجود، أي، محفز بـ، ٤-هيدروكسي-4-hydroxy- TEMPO TEMPO. ويمكن أن يحدث هذا التحلل لحمض الماليك maleic acid عادة في مرجل إعادة الغلي reboiler أو جهاز تكسير الديمر dimer cracker الخاص بتسلسل معدات معالجة حمض الأكريليك acrylic acid، وعند درجة حرارة تبلغ عادة ١٢٠°م على الأقل.

الوصف التفصيلي

تشمل الأمداء العددية في هذه المواصفة جميع القيم من القيم الدنيا إلى القيم العليا التي تكون متضمنة، بزيادة مقدارها وحدة واحدة، شريطة أن يكون هنالك فرق بمقدار وحدتين على الأقل بين أي قيمة دنيا وأي قيمة عليا. وكمثال، إذا تراوحت قيمة خاصية تركيبية، فيزيائية أو خاصية أخرى، مثل، الوزن الجزيئي، اللزوجة viscosity، دليل الصهارة melt index، إلخ.، من ١٠٠ إلى ١٠٠٠، فإنه يقصد من ذلك أن جميع القيم المفردة مثل ١٠٠، ١٠١، ١٠٢، إلخ.، والأمداء الفرعية، مثل ١٠٠ إلى ١٤٤، ١٥٥ إلى ١٧٠، ١٩٧ إلى ٢٠٠، إلخ.، يكون معبر عنها عددياً. وبالنسبة للأمداء التي تحتوي قيماً تقل عن ١ أو تحتوي على أعداد كسرية أكبر من ١ (مثل، ١,١، ١,٥، إلخ)، تبلغ الوحدة الواحدة ٠,٠٠٠١، ٠,٠٠١، ٠,٠١ أو ٠,١ كما هو مناسب. وبالنسبة لأمداء تشتمل على أعداد رقمية مفردة تقل عن ١٠ (مثل، ١ إلى ٥)، تبلغ عادةً الوحدة الواحدة ٠,١. وتعتبر هذه فقط أمثلة على ما يقصد بصفة خاصة، وتذكر جميع توليفات القيم العددية المحتملة بين أدنى قيمة وأعلى قيمة في هذه المواصفة. وتزود أمداء عددية ضمن هذه المواصفة لـ، من بين أمور أخرى، نسبة مركب N-أكسيل N-oxyl إلى أيون المنغنيز manganese، مقدار حمض أو إستر (مث) أكريليك acrylic acid (meth) في محلول، ووسائط أخرى للعملية، مثلاً، درجة الحرارة، الضغط وما أشبه.

ويقصد بالمصطلح "بوليمر polymer" مركب بوليمري محضر عن طريق بلمرة مونمرات، سواء أكانت من نفس النوع أو من أنواع مختلفة. وبذلك يشمل المصطلح العام بوليمر المصطلح بوليمر متجانس homopolymer، المستخدم عادة للإشارة إلى بوليمرات محضرة من نوع واحد فقط من المونمر، ويكون المصطلحان بوليمر إسهامي copolymer وبوليمر بيني interpolymer كما حددا أدناه.

ويقصد بالمصطلحين "بوليمر إسهامي copolymer"، "بوليمر بيني interpolymer" وما أشبههما من المصطلحات بوليمر محضر عن طريق بلمرة نوعان مختلفان على الأقل من المونمرات. ويشمل هذان المصطلحان العامان التعريف التقليدي للبوليمرات الإسهامية، أي، بوليمرات محضرة من نوعين مختلفين من المونمرات، والتعريف الأكثر شمولاً للبوليمرات الإسهامية، مثلاً، بوليمرات محضرة من أكثر من نوعين مختلفين من المونمرات، أي، البوليمرات الثلاثية terpolymers، والبوليمرات الرباعية tetrapolymers، إلخ.

وتوسّع البادئة "(مث meth)" مع مصطلحات عامة، مثل، "حمض الأكريليك acrylic acid" أو "الأكريلات acrylate" المصطلحات الأساسية أو الجذرية لتشمل كل من جزيئات الأكريليك acrylic والمثاكريليك methacrylic، والأكريلات acrylate ومثاكريلات methacrylate. وبالتالي، يشمل المصطلح "حمض (مث) أكريليك (meth)acrylic acid" حمض أكريليك acrylic acid وحمض مثاكريليك methacrylic acid، ويشمل مصطلح "(مث) أكريلات (meth)acrylate" جزيئات أكريلات acrylate ومثاكريلات methacrylate.

ويقصد بالمصطلح "بلمرة polymerization" وما أشبه من المصطلحات تفاعل كيميائي يتم فيه دمج عدد كبير من الجزيئات البسيطة نسبياً لتشكيل جزيء عملاق يشبه السلسة chain-like macromolecule، أي، بوليمر. وتعرف الوحدات المندمجة بمونمرات.

ويقصد بالمصطلحات "مثبط inhibitor"، "مثبط لعملية البلمرة polymerization inhibitor"، "مثبت stabilizer"، "مثبت لعملية البلمرة polymerization stabilizer" وما أشبه مواد ستعمل على منع أو إعاقة بلمرة مونمرات الفينيل vinyl تحت ظروف يخلافها تتبلمر المونمرات. ولا يمثل تفاعل إضافة ميكائيل Michael addition لجزيء حمض أو إستر أكريليك acrylic acid or ester إلى جزيء آخر بلمرة لجزيئات حمض أو إستر أكريليك acrylic acid or ester.

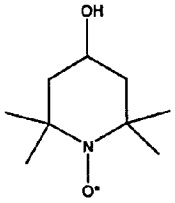
ويقصد بالمصطلح "محلول" وما أشبه من المصطلحات خليط مشتت بشكل منتظم عند مستوى جزيئي أو أيوني لمادة واحدة أو أكثر (المادة المذابة) في مادة واحدة أو أكثر أخرى (المذيب). وفي سياق محلول مائي من حمض أو إستر الأكريليك acrylic acid or ester، يمثل حمض الأكريليك acrylic acid المادة المذابة ويمثل الماء المذيب، ويمكن أن يتواجد الماء بمقادير تصل إلى وتتخطى نسبة تبلغ ٧٥% وزناً على أساس وزن المحلول. وكما استخدم في هذه المواصفة، يشمل المحلول أيضاً تراكيب مائية يتواجد فيها الماء فقط بمقادير ضئيلة، مثلاً، بمقدار يقل عن ٠,٠١% وزناً على أساس وزن المحلول.

وبالرغم من أنه يوصف الاختراع في سياق حمض وإسترات (مث) أكريليك (meth)acrylic acid and esters)، إلا أنه يعد قابلاً للتطبيق على أحماض كربوكسيليك غير مشبعة أحادية الإثيلين mono-ethylenically unsaturated carboxylic acids أخرى وأنهيدريداتها anhydrides، إستراتها esters، وأملاحها المتعادلة والمتعادلة جزئياً. وتشمل أمثلة على أحماض وإسترات كربوكسيليك تحتوي على رابطة غير مشبعة أحادية عند الموقعين ألفا، بيتا (α، β) alpha, beta (α, β)-mono-unsaturated carboxylic acids and esters تكون ثابتة ضد عملية البلمرة بواسطة هذا الاختراع حمض أكريليك acrylic acid، حمض مثاكريليك methacrylic acid، حمض ماليك maleic acid، أنهيدريد الماليك maleic anhydride، حمض إتاكونيك itaconic acid، حمض إيثاكريليك ethacrylic acid، حمض ألفا-كلوروأكريليك alpha-chloroacrylic acid، حمض ألفا-سيانو أكريليك alpha-cyano acrylic acid، حمض بيتا-مثيل-أكريليك beta-methyl-acrylic acid (حمض كروتونيك crotonic acid)، حمض ألفا-فنيل أكريليك alpha-phenyl acrylic acid، حمض بيتا-أكريلويلوكسي بروبيونيك beta-acryloyloxy propionic acid، حمض أنجيليك angelic acid، حمض سينامك cinnamic acid، حمض بارا-كلوروسينامك p-chloro cinnamic acid، حمض سيتراكونيك citraconic acid، حمض ميزاكونيك mesaconic acid، حمض غلوتاكونيك glutaconic acid، حمض فوماريك fumaric acid، أنهيدريد حمض الماليك maleic acid anhydride، أنهيدريد إيتاكونيك itaconic anhydride، إسترات نصفية half esters أو أميدات نصفية half amides لحمض الماليك maleic، الفوماريك fumaric والإيتاكونيك itaconic، حمض كروتونيك crotonic acid، أكريلامید acrylamide، مثاكريلامید methacrylamide ومشتقات N-ألكيل و N-ثنائي ألكيل N and N, N dialkyl derivatives الخاصة بها والتي تحتوي على مجموعات ألكيل alkyl بها عدد من ذرات الكربون carbon يتراوح من ذرة واحدة إلى ١٨ ذرة، مركبات أكريلات ألكيل alkyl acrylates ومركبات مثاكريلات methacrylates تحتوي على مجموعات ألكيل alkyl بها عدد من ذرات الكربون carbon يتراوح من ذرة واحدة إلى ١٨ ذرة (مثل، أكريلات acrylate ومثاكريلات methacrylate المثيل methyl، الإثيل ethyl، البروبيل propyl)، وما أشبه.

وتعتمد عائلة مثبطات البلمرة الخالية من الجذور المستخدمة في تطبيق هذا الاختراع على ٤-هيدروكسي-٢، ٢، ٦، ٦-رباعي مثيل بيبريدين-١-أكسيل 4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-l-oxyl يعرف أيضاً بنتروكسيل ٢ nitroxyl 2، أو NR 1، أو ٤-أكسي بيبريدول 4-oxypiperidol، أو تانول tanol، أو تمبول tempol، أو تمبن tmpn، أو الأكثر

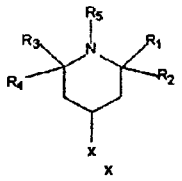
شيوعاً، ٤-هيدروكسي 4-hydroxy-TEMPO TEMPO، أو h-TEMPO أو ببساطة بدرجة أكبر، 4-HT. وتعرف مركبات TEMPO هذه أيضاً بـ N-أكسيل N-oxyl، أو الأكثر بساطة، مركبات أو مثبتات أكسيل oxyl، أو مركبات HART (مصائد من جذور أمينية معاقة hindered amine radical traps) أو HALS (مثبتات ضوئية أمينية معاقة hindered amine light stabilizers). وتتميز أعضاء عائلة TEMPO بمجموعات مختلفة موجودة عند الموقع ٤ في الحلقة. ويتمثل العضو المعروف الأكثر شيوعاً لهذه العائلة في ٤-هيدروكسي 4- TEMPO hydroxy TEMPO (4-HT)، وهو عبارة عن مركب N-أكسيل N-oxyl مفضل يستخدم في هذا الاختراع، تقع فيه مجموعة الهيدروكسيل hydroxyl عند الموقع ٤ في الحلقة (انظر الصيغة (I)):

(I)



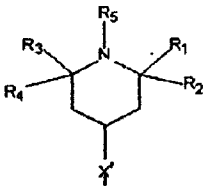
وتكون مركبات TEMPO التي يمكن منها تحضير مشتقة، وبخاصة مشتقات الإيثر ether، الإستر ester واليوريثان urethane بالصيغة (II):

(II)



ويكون لمشتقات الإيثر ether، الإستر ester واليوريثان urethane للمركب TEMPO التي يمكن استخدامها كمكون لمثبطات البلمرة في تطبيق هذا الاختراع الصيغة البنيوية الكيميائية (III):

(III)



حيث

X وفقاً للصيغة II يمثل أية مجموعة يمكن أن تتفاعل مع مركب آخر، مثلاً، كحول alcohol، حمض كربوكسيليك carboxylic acid، كبريتات ألكيل alkyl sulfate، أيزوسيانات isocyanate، إلخ.، لتشكيل مجموعة الإيثر ether، الإستر ester أو اليوريثان urethane (أو مشتقة كبريت sulfur، فسفور phosphorus أو أمين amine) مقابلة بالصيغة III، ويفضل أن يمثل X هيدروكسيل hydroxyl، أمين amine، مركبتان mercaptan، فوسفينو phosphino (-H_2P)، فوسفينيل phosphinyl (-$H_2P(O)$) أو سليل silyl (-H_3Si)، والأفضل أن يمثل X هيدروكسيل hydroxyl؛ 'X وفقاً للصيغة III يمثل ذرة ثنائية التكافؤ واحدة على الأقل، ويفضل ذرة أكسجين oxygen، كبريت sulfur، نتروجين nitrogen، فوسفور phosphorus أو سليكون silicon، والأفضل ذرة أكسجين oxygen أو كبريت sulfur والأكثر تفضيلاً ذرة أكسجين oxygen؛

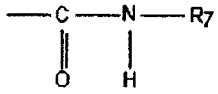
وفيما يتعلق بكلا الصيغتين II وIII

R_1-R_4 يمثل كل منها على حدة مجموعة هيدروكربيل C_{1-12} hydrocarbyl C_{1-12}، أو يمكن لأي من مجموعات R_1-R_4 أو أن ترتبط مع مجموعة واحدة أو أكثر من مجموعات R_1-R_4 الأخرى لتشكيل حلقة هيدروكربيل hydrocarbyl واحدة أو أكثر، يفضل أن تحتوي على ٥ ذرات كربون carbon على الأقل؛

R_5 يمثل جذر أكسيل (O•) (O•)oxyl؛

R_6 يمثل هيدروجين hydrogen أو مجموعة هيدروكربيل C_{1-12} hydrocarbyl C_{1-12} أو كربوكسيل carboxyl، أو مجموعة يوريثان urethane بالصيغة

(IV)



شريطة أنه إذا كانت مجموعات R_1-R_4 عبارة عن مثيل methyl، فإن R_6 لا يمثل هيدروجين hydrogen؛ و R_7 يمثل مجموعة هيدروكربيل C_{2-30} hydrocarbyl C_{2-30}.

وكما استخدم هنا، تكون "مشتقات الإيثر ether، الإستر ester واليوريثان urethane" عبارة عن المركبات بالصيغة III حيث يمثل 'X جذر أكسجين oxygen ثنائي التكافؤ. وتشمل مجموعات R_1-R_7 الهيدروكربيلية، على سبيل المثال لا الحصر، ألكيل alkyl، أريل aryl، أرالكيل aralkyl، ألكيل حلقي cycloalkyl، ألكينيل alkenyl، وما أشبه. وبشكل مفضل، تمثل كل مجموعة من مجموعات R_1-R_4 على حدة مجموعة ألكيل C_{1-4} alkyl C_{1-4} والأفضل، أن تمثل كل مجموعة من مجموعات R_1-R_4 على حدة مجموعات مثيل methyl. وبشكل مفضل

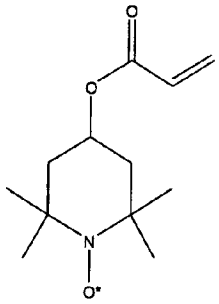
يمثل R_6 ألكيل C_{1-12} alkyl، أو ألكيل كربوكسيل C_{1-12} alkyl carboxyl أو مجموعة أريل كربوكسيل aryl carboxyl، أو مجموعة يوريثان urethane، والأفضل مجموعة ألكيل C_{1-8} alkyl، أو مجموعة حمض بنزويك benzoic acid، أو مجموعة يوريثان urethane. وبشكل مفضل يمثل R_7 مجموعة ألكيل C_{5-30} alkyl، والأفضل ألكيل C_{5-20} alkyl. وتشمل مشتقات إيثر ether ويوريثان urethane تمثيلية لـ ٤-هيدروكسي-TEMPO 4-hydroxy-TEMPO مثيل إيثر methyl ether TEMPO، بيوتيل إيثر butyl ether TEMPO، هكسيل إيثر hexyl ether TEMPO، أليل إيثر allyl ether TEMPO وستياريل يوريثان stearyl urethane TEMPO.

وكما استخدم في هذا الاختراع، يضاف 4-HT و Mn(II) لتيارات تحتوي على حمض أكريليك acrylic acid. وتحت الظروف الخاصة بنظام تقطير، يتفاعل 4-HT مع حمض الأكريليك acrylic acid مما يؤدي إلى تشكيل إما إستر أكريلات 4-HT acrylate ester 4-HT (بالصيغة V أدناه، أي، الإستر ester المتشكل من مجموعة الكحول الوظيفية من 4-HT مع مجموعة حمض الكربوكسيليك carboxylic acid الوظيفية من حمض الأكريليك acrylic acid) أو ناتج إضافة ميكائيل Michael adduct حمض بيتا-(٤-أكسي TEMPO) بروبيونيك Beta-propionic acid (4-oxy TEMPO) (الصيغة VI أدناه، أي، ناتج إضافة ميكائيل المشكل عند إضافة مجموعة الكحول الوظيفية من 4-HT عبر الرابطة الثنائية لحمض الأكريليك acrylic acid). ويشكل هذان المركبان المنتجين الرئيسيين اللذين يتم تشكيلهما، وفي كل حالة لا تزال تحتوي المشتقات على جذر النتروكسيل nitroxyl الفعال. وهذا يعني أنها ما تزال تشكل مثبطات فعالة.

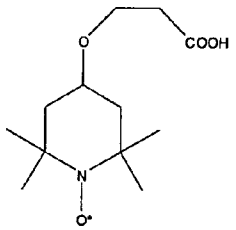
وفضلاً عن ذلك، يمكن أن يتفاعل 4-HT إلى مدى أقل (بسبب التركيز المنخفض لهذه الجزيئات الموجودة في الخليط) بحيث يشكل حمض الأسيتيك acetic acid إستر أسيتات 4-HT 4-HT acetate ester (المركب بالصيغة VII أدناه) وبحيث يشكل ديمر حمض الأكريليك acrylic acid dimmer الإستر ester المقابل (المركب بالصيغة VIII أدناه) ونواتج إضافة ميكائيل (المركب الصيغة IX أدناه). وبالتالي بالنسبة لكافة أغراض الاستخدام، يتمثل نظام المثبط الحقيقي في تقطير حمض الأكريليك acrylic acid في مشتقات 4-HT تلك بالاقتران مع أيون Mn(II). وبالرغم من أن تحليل الاستشراب الغازي chromatography (GC) والاستشراب بسائل عالي الضغط high pressure liquid chromotography (HPLC) لتيارات التقطير لن يظهرا وجود مركب 4-HT، إلا أنه يمكن إيجاد هذه المشتقات ومشتقات ممكنة أخرى. وهذا

يعني أن حزمة المثبط (أي، مشتق النتروكسيل nitroxyl الفعال بالاقتران مع أيون المنغنيز manganese) يمكن أن تتشكل في الموضع عن طريق الإضافة المباشرة لـ 4-HT وأيون المنغنيز manganese إلى العملية، أو يمكن تشكيلها عن طريق التفاعل الخارجي مع حمض الأكريليك acrylic acid ومن ثم تضاف إلى العملية إلى جانب أيون المنغنيز manganese.

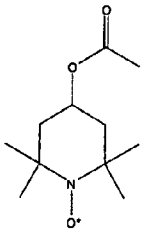
(V)



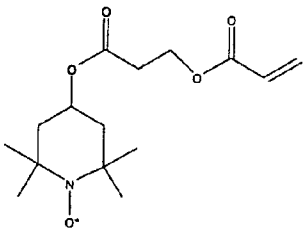
(VI)



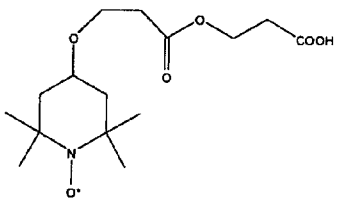
(VII)



(VIII)



(IX)



وبشكل مفضل يكون لأيون المنغنيز manganese المستخدم في تطبيق هذا الاختراع عدد من التكافؤات يبلغ +٢، ويشتق عادة من ملح منغنيز manganese salt على سبيل المثال، ثنائي ألكيل ثنائي ثيوكربامات المنغنيز manganese dialkyldithiocarbamate (تختار مجموعات الألكيل alkyl من مثيل methyl، إثيل ethyl، بروبيل propyl وبيوتيل butyl وقد تكون متماثلة أو مختلفة عن بعضها البعض)، ثنائي فنيل ثنائي ثيوكربامات المنغنيز manganese diphenyldithiocarbamate، فورمات المنغنيز manganese formate، أسيتات المنغنيز manganese acetate، أوكتانات المنغنيز manganese octanate، نفثينات المنغنيز manganese naphthenate، إثيلين ثنائي أمين رباعي أسيتات المنغنيز manganese ethylenediaminetetraacetate، وما أشبه. وقد يستخدم نوع واحد أو أكثر منها.

وتتراوح النسبة الوزنية لمركب N-أكسيل N-oxyl إلى أيون المنغنيز manganese من ١:٥٠ إلى أقل من ١:١٠٠، ويفضل إلى أقل من ١:٧٥ والأفضل إلى أقل من ١:٦٠، على أساس المحلول المائي لحمض أو إستر (مث) أكريليك (meth)acrylic acid or ester وماء. وعند تلك النسب وباستخدام 4-HT بمقدار يبلغ كحد أدنى ٥٠ جزء في المليون، يتم إضفاء تأثير فائق التثبيت للمحلول المائي المكون من حمض (مث) أكريليك (meth)acrylic acid، أي، سيتم تحويل معظم حمض (مث) أكريليك (meth)acrylic acid (مثلاً، نسبة تزيد عن ٥٠%) إلى ديمر من خلال إضافة ميكائيل قبل إمكانية حدوث بلمرة الفينيل vinyl. وإذا حوفظ على حمض أكريليك acrylic acid سائل عند درجة حرارة مرتفعة (مثلاً، ١١٣°م لمدة ٧٢ ساعة)، يتحول معظم حمض الأكريليك acrylic acid إلى ديمر ويبقى مقدار قليل (مثلاً، نسبة تقل عن ١٠%) من حمض أكريليك acrylic acid حر. ولا يؤدي مركب N-أكسيل N-oxyl أو أيون المنغنيز manganese بمفردهما إلى هذه النتيجة، ويؤدي استخدام مقدار إضافي من أيون المنغنيز manganese، مثلاً، بنسبة لمركب N-أكسيل N-oxyl إلى أيون المنغنيز manganese تبلغ ١:١ مذكورة في التقنية، إلى زيادة محتوى الفلز في التيارات المنصرفة التي يتم حرقها في النهاية. وينتج عن الاحتراق رماد ذو محتوى فلزي يلزم التخلص منه بكيفية ملائمة للبيئة عادة ما تكون مكلفة.

ويتم خلط مكونات المثبط، أي، مركب N-أكسيل N-oxyl ومصدر لأيون المنغنيز manganese (مثلاً، ملح)، مسبقاً أو يتم إضافتها على حدة إلى المحلول المائي المكون من حمض أو إستر (مث) أكريليك (meth)acrylic acid or ester. ويضاف المثبط (المكون من مركب N-أكسيل N-oxyl زائد مصدر لأيون المنغنيز manganese) إما للماء المستخدم

لتحضير المحلول المائي المكون من حمض أو إستر (مث) أكريليك (meth)acrylic acid or ester، أو للمحلول بحد ذاته، بمقدار يبلغ ٥٠ جزء في المليون على الأقل، يفضل ١٠٠ جزء في المليون على الأقل، والأفضل ٢٠٠ جزء في المليون على الأقل. وفي سياق عملية غازية الطور لتصنيع حمض أو إستر (مث) أكريليك (meth)acrylic acid or ester الغازي، عادة ما يتم إضافة المثبط عند مرحلة التسقية في العملية. وإذ تم خلط المثبط مسبقاً، عندما يضاف بشكل نموذجي إلى سوائل العملية الباردة قبل أو عند زمن دخول تلك السوائل إلى أعلى البرج حيث يتم تسقية حمض أو إستر (مث) أكريليك (meth)acrylic acid or ester). وعادة ما تتراوح درجة حرارة هذه العملية بين ١٥ و ٣٠°م. وإذا أضيفت مكونات المثبط إلى العملية على حدة، فإنه يتم إضافتها بشكل نموذجي إلى سوائل التسقية قبل دخول السوائل إلى برج التسقية، ويمكن إضافة مقادير إضافية من المكونات إلى أقسام مختلفة من برج التسقية لضمان تداخل مؤازر للمكونات خلال عملية التنقية.

ويتم بسهولة تحضير محلول مثبط عن طريق إضافة مواد صلبة أو محلول من أسيتات المنغنيز manganese acetate إلى ١٠% من محلول مائي متوفر تجارياً يحتوي على ٤-هيدروكسي-4-hydroxy-TEMPO TEMPO. وفي تجسيد مفضل، يتم لاحقاً تغذية هذا المحلول لاحقاً مباشرة إلى حلقة تدوير الضخ الخاصة ببرج الامتصاص (التسقية) أو يغذى إلى برج تقطير عن طريق تيار الترجيع، أي، جزء بخار المنتجات العلوية المكثف الذي يتم إرجاعه إلى الصينية العلوية. كما يمكن إضافة محلول المثبط إلى مكثف برجي tower condenser، مثلاً، مكثف تسقية quench condenser، و/أو ومّاض flasher بسيط، أي، وحدة تقطير أحادية المرحلة.

وفي أحد تجسيدات هذا الاختراع، يستخدم المثبط المكون من مركب N-أكسيل N-oxyl وأيون المنغنيز manganese في توليفة مع مثبط يكون قابل للذوبان في وسط عضوي. ويكون كل من مركب N-أكسيل N-oxyl، وبخاصة ٤-هيدروكسي TEMPO 4-hydorxy TEMPO، وملح المنغنيز manganese salt قابلين للذوبان في الماء وعلى هذا النحو، يجزأ جزئياً فقط إلى الطور العضوي داخل برجي الاستخلاص و/أو التقطير. وهذا بدورة يزود فقط تثبيت جزئي ضد بلمرة الفينيل vinyl لأي حمض أو إستر (ثث) أكريليك (meth)acrylic acid or ester متضمن مع الطور العضوي. وللحصول على وقاية من بلمرة الفينيل vinyl في الطور العضوي، يمكن أن يشمل المثبط مكون إضافي واحد أو أكثر يوفر هذه الوظيفة، مثلاً، فنوثيازين phenothiazine. وعادة ما يتواجد هذا المكون الإضافي أو توليفة المكونات، إن وجد،

بمقدار يبلغ ٥٠ جزء في المليون، يفضل ١٠٠ جزء في المليون، والأفضل ٢٠٠ جزء في المليون.

ويستهلك ٤-هيدروكسي 4-Hydroxy-TEMPO TEMPO بحد ذاته بكيفية منضبطة التركيب في صورة مثبط، ولا يتطلب وجود أكسجين oxygen ليعمل كمثبط. ويتيح وجود Mn(II) والأكسجين oxygen إعادة توليد مركبات ٤-هيدروكسي 4-hydroxy- TEMPO TEMPO تلك التي تحتجز جذور، مما يجعلها مثبط حفزي. ويزود الأكسجين oxygen إلى الأبراج عن طريق حقن الهواء إلى مرجل إعادة الغلي أو قاعدة البرج. ويؤدي Mn(II) غرضين اثنين. ويتمثل الغرض الأول في العمل كحفاز أكسدة لإعادة توليد مركبات ٤-هيدروكسي 4-Hydroxy-TEMPO TEMPO التي تحتجز جذر. ويتمثل غرض آخر في أنه عندما يؤكسد إلى Mn(III)، يمكن أن يعمل كمثبط من خلال انتقال إلكترون واحد من جذر يحتوي على ذرة كربون carbon مركزية مما يؤدي إلى تشكيل كاتيون كربوني carbo-cation و Mn(II)، وبالتالي الحيلولة دون حدوث عملية البلمرة.

وعند المستويات والنسب الملائمة، يمكن أن يزود 4-HT بالاقتران مع Mn(II) تثبيت فائق لحمض الأكريليك acrylic acid عند ١١٣°م. وتبلغ نسب المثبط المفضلة لتقطير حمض الأكريليك acrylic acid لخليط المثبط المؤازر هذا ١/١٠٠ (Mn(II))/4-HT بحيث تبلغ النسبة الأكثر تفضيلاً ١/٥٠. وفي برج التقطير يجب أن يبلغ تركيز المثبط على كل صينية ٥٠ جزء في المليون من 1/4-HT جزء في المليون من Mn(II) على الأقل، ويبلغ المستوى الأكثر تفضيلاً ١٠٠ جزء في المليون من 2/4-HT جزء في المليون من Mn(II) على الأقل ويبلغ التركيز المفضل بدرجة أكبر أيضاً ٢٠٠ جزء في المليون من 4/4-HT جزء في المليون من Mn(II). وعند مستويات منخفضة يمكن أن يكون توزيع المثبط على الصواني مبعثاً على القلق ويمكن أن يؤدي إلى توسيخ بسبب التوزيع الضعيف في معدات تستخدم على نطاق تجاري. وستوفر نسب مرتفعة من Mn(II) في خليط المثبط التثبيط لكن ستؤدي إلى مشاكل تتعلق بالتخلص منه. وبعبارة أخرى عند نسبة تبلغ ١/١ لـ [Mn(II)/4-HT] وعند مقدار يبلغ ٥٠ جزء في المليون لـ 4-HT، سيؤدي مقدار الرماد المتولد في المحرقة المستخدمة للتخلص من نواتج العملية الثقيلة إلى مشاكل تتعلق بالبيئة. وهذا لا يمثل مشكلة عند نسبة تبلغ ١/٥٠.

وتتمثل ميزة مثيرة للدهشة لـ 4-HT في تنقية حمض الأكريليك acrylic acid في قدرته على تحفيز تفكك حمض الماليك maleic acid في القسم السفلي لعمود التهذيب finishing column و/أو مرجل إعادة الغلي ويكون فعالاً بدرجة أكبر، في جهاز تكسير الديمر. ويعمل 4-

HT كحفاز لتفكيك حمض الماليك maleic acid عن طريق عملية نزع الكربوكسيل carboxyl مما يؤدي إلى إنتاج حمض الأكريليك acrylic acid. ويفضل أن تكون درجة حرارة جهاز تكسير الديمر مرتفعة (عادة فوق ١٥٠°م) لهذا التفاعل بالرغم من أن هذا التفاعل يتم بشكل جيد عند درجات حرارة منخفضة تماثل ١٢٠°م. ولا تلاحظ هذه الميزة لـ 4-HT مع مثبطات حمض أكريليكي من غير TEMPO، مثلاً، PTZ أو HQ. وهذا يعني أن 4-HT لا يمنع توسيخ نظام التنقية فحسب لكن أيضاً يحول منتج المفاعل الجانبي إلى منتج في نظام التنقية وبالتالي زيادة معدلات الإنتاج إلى الحد الأقصى. ويبلغ التركيز النموذجي لـ 4-HT في مرجل إعادة الغلي في عمود التهذيب أو جهاز تكسير الديمر ٥٠٠ جزء في المليون على الأقل، يفضل ١٠٠٠ جزء في المليون على الأقل والأفضل ٢٠٠٠ جزء في المليون على الأقل. وبسبب أن لـ 4-HT درجة غليان مرتفعة، فإنه يميل لأن يتركز في مرجل إعادة الغلي الخاص ببرج الصقل الذي يمكن أن يجهز بجهاز لتكسير الديمر. وتبلغ درجة الحرارة النموذجية لتكسير الديمر بوجود 4-HT ١٥٠°م على الأقل، ويفضل ١٧٠°م على الأقل والأفضل ٢٠٠°م على الأقل.

وتوضح الأمثلة التالية الاختراع بشكل إضافي. وما لم يذكر خلاف ذلك، تكون جميع الأجزاء والنسب المئوية بالوزن.

تجسيدات خاصة

الإجراء التجريبي

قياس زمن الحث القياسي Standard Induction Time Measurement:

يتم وضع عينات تحتوي على ١٠ ملم من حمض أكريليك acrylic acid نقي (يحتوي على مقادير معروفة من مثبط) في أنابيب DOT (وزارة النقل Department of Transportation). وأنابيب DOT عبارة عن أمبولات زجاجية سعتها ١٠ مل مجهزة بأعناق زجاجية طولها ١٥,٢٤ سم (٦ بوصات) وقطرها ٠,٦٣٥ سم (١/٤ بوصة)، توافق أغطية من نيلون سواغلوك (علامة تجارية) Swagelok^{tm} nylon يبلغ قطرها ٠,٦٣٥ سم (١/٤ بوصة). وتستخدم الأغطية لدعم الأنابيب التي تمتد عبر ١٢ ثقباً قطر كل منها ٠,٩٥ سم (٣/٨ بوصة) في كتلة بلاستيكية دائرية يبلغ قطرها ١٥,٢٤ سم (٦ بوصات) وبسماكة تبلغ حوالي ٢,٥٤ سم (١ بوصة). وتتصل الكتلة بواسطة قضيب دعم مزاح المركز offset center support rod بأداة تقليب علوية. ومن ثم يتم غمر الجزء المنتفخ من الأنابيب في حمام زيت من السليكون silicon ذو درجة حرارة ثابتة ويحافظ عليه عند ١١٣°م لمدة ٧٢ ساعة أثناء دورانه (بواسطة أداة التقليب العلوية) بسرعة تبلغ حوالي ٥٠ دورة في الدقيقة. ويتم مراقبة الأنابيب

بصرياً أثناء ذلك لملاحظة إشارات تدل على تشكل بوليمر (أي، الضبابية، وجود مواد صلبة أو اللزوجة المتزايدة). ويعرف الزمن اللازم لظهور الإشارة الأولى لتشكل بوليمر على أنه زمن الحث (زمن البدء). وتجرى كل تجربة في ٦ أنابيب DOT، ويكون زمن الحث عبارة عن المتوسط الناتج من هذه الأنابيب الستة.

اختبار أنبوب ضغطي من نوع فيشر آند بورتر Fischer & Porter:

يتم شحن أنبوبين زجاجيين من نوع فيشر آند بورتر Fischer & Porter (يبلغ حجمها ٨٠ مل) بـ ٥٠ مل من المحاليل المائية التالية:

(أ) ١٠% من حمض الأسيتيك acetic acid/٥% من حمض الأكريليك acrylic acid/١٠٠٠ جزء في المليون من HQ/١٠ جزء في المليون من Mn(II)/ماء متعادل

(ب) ١٠% من حمض الأسيتيك acetic acid/٥% من حمض الأكريليك acrylic acid/٥٠٠ جزء في المليون من 4-HT/١٠ جزء في المليون من Mn(II)/ماء متعادل

ويتم إحكام سد الأنابيب الضغطية باستخدام أجزاء رأسية ضغطية مجهزة بمقياس للضغط. وبعد إحكام سد الأجزاء الرأسية، يتم غمر الأنابيب (بحيث تغطي فقط مستوى السائل للأنابيب) في حمام زيتي ذو درجة حرارة ثابتة عند ١٤٩°م لمدة ٤ ساعات بضغط ذاتي المنشأ يبلغ ١٧٢,٤ كيلوباسكال (٢٥ رطل/بوصة^{٢} قياسي). وتراقب الأنابيب بصرياً أثناء ذلك لتحديد وجود بوليمر.

تنقية حمض الأكريليك acrylic acid عن طريق بلورة الصهارة:

يتم وضع ٣ لتر من حمض أكريليك acrylic acid جليدي من شركة ألدريتش Aldrich (مثبط باستخدام ٢٠٠ جزء في المليون من MeHQ، أحادي مثيل إيثر لهيدروكينون monomethyl ether of hydroquinone) في دورق بلاستيكي ومن ثم يترك ليتجمد في الثلاجة عند ٦°م طوال الليل. وفي اليوم التالي يزال حمض الأكريليك acrylic acid المتجمد من الثلاجة ويقطع قلب مركزي يحتوي على حوالي ربع حجم المادة ويزال من الدورق. وتسخن المحتويات المتبقية في الدورق في حمام مائي بدرجة حرارة تبلغ ٢٠°م لإذابة المادة المتجمدة. وبعد ذوبان المحتويات تدوَّم لخلط المثبط المتبقي بشكل متساو ومن ثم توضع مرة أخرى في الثلاجة لبلورتها مرة ثانية. وتكرر هذه العملية لما مجموعه ٣ عمليات بلورة، مما يؤدي إلى إنتاج حوالي ١ كغم من حمض أكريليك acrylic acid نقي يحتوي على حوالي ٥٠ جزء في المليون من مثبط MeHQ. وتستخدم هذه المادة لجزء من دراسات زمن الحث.

تنقية حمض الأكريليك acrylic acid بواسطة مبخر دوَّار:

يتم شحن قارورة مستديرة القاع سعتها ١ لتر بحوالي ٤٠٠ مل من حمض أكريليك acrylic acid جليدي من شركة ألدريتش Aldrich (مثبط باستخدام ٢٠٠ جزء في المليون من MeHQ). ويتم وصل القارورة بمبخر دوار مجهز بحمام مائي بدرجة حرارة تبلغ ٥٠°م ويتم تفريغها إلى ضغط يبلغ (حوالي ٢٠ ملم زئبق مطلق). ويتم جمع ٢٥٠ مل من حمض أكريليك acrylic acid مقطر في مستقبل مبرد بماء ثلجي. ويذاب هذا الحمض ومن ثم يتم إخضاعه لمبخر دوار مرة ثانية لإنتاج مادة تحتوي على MeHQ بمقدار يقل عن ١ جزء في المليون وتستخدم لباقي دراسات زمن الحث.

المواد الكيميائية المستخدمة:

تستخدم المواد التالية، يحصل عليها جميعها من ألدريتش كيميكال كو. Aldrich Chemical Co.

حمض أكريليك acrylic acid (٩٩%)

أسيتات النحاس (II) copper (II) acetate (٩٧%)

هيدروكينون hydroquinone (HQ) (٩٩%)

أسيتات المنغنيز (II) manganese (II) acetate (رباعي هيدرات tetrahydrate)

فنوثيازين phenothiazine (PTZ) (نسبة تزيد عن ٩٨%)

٤-هيدروكسي 4-Hydroxy TEMPO TEMPO (4-HT) (مادة صلبة)

النتائج والمناقشة :-

نتائج اختبار زمن حث قياسي Standard Induction Time Test Results:

يتم اختبار 4-HT لتحديد فعاليته كمثبط لعملية بلمرة حمض الأكريليك acrylic acid. كما يتم تقييم تداخلات التثبيط السلبية الممكنة لـ 4-HT مع المثبطات الأخرى. وتدرج النتائج التي يحصل عليها من اختبارات زمن الحث المخبرية القياسية في الجدول I. وتجرى كافة التجارب عند ١١٣°م، هي أقصى درجة حرارة متوقعة لجدران مرجل إعادة الغلي في برج إزالة المذيب. كما تجرى جميع الاختبارات في فسحة علوية مملوءة بالهواء.

الجدول I

أزمان حث المثبط Inhibitor Induction Times

HT-4 (جزء في المليون)	HQ (جزء في المليون)	PTZ (جزء في المليون)	MeHQ (جزء في المليون)	Mn^{+2} (II) (جزء في المليون)	Cu^{+2} (II) (جزء في المليون)	درجة الحرارة (°م)	زمن الحث (ساعة)
٥٠	صفر	صفر	صفر	صفر	صفر	١١٣	٣٠-٤٦ب
٥٠	صفر	صفر	صفر	١	صفر	١١٣	<٧٢أ
٥٠	صفر	صفر	٥٠	صفر	صفر	١١٣	٣٠-٤٦ب
٥٠	صفر	صفر	٥٠	١	صفر	١١٣	<٧٢أ
٥٠	صفر	صفر	٠	١	١	١١٣	<٧٢أ
٥٠	صفر	صفر	٥٠	١	١	١١٣	<٧٢أ
٥٠	صفر	صفر	٥٠	صفر	١	١١٣	٣٠
٥٠	١٠٠	صفر	٥٠	١٠	صفر	١١٣	<٧٢أ
٥٠	١٠٠	١٠٠	٥٠	١	صفر	١١٣	<٧٢أ
١٠٠	صفر	صفر	٥٠	صفر	صفر	١١٣	٥٤
صفر	١٠٠	صفر	٥٠	صفر	صفر	١١٣	١,٥
صفر	صفر	١٠٠	٥٠	صفر	صفر	١١٣	٣٠-٤٦ب
١٠٠	صفر	١٠٠	٥٠	صفر	صفر	١١٣	٥١
١٠٠	١٠٠	صفر	٥٠	صفر	صفر	١١٣	٥٥-٧٠ج
١٠٠	صفر	صفر	٥٠	١٠	صفر	١١٣	<٧٢أ
١٠٠	١٠٠	١٠٠٠	٥٠	صفر	صفر	١١٣	٥٥-٧٠ج
٠	١٠٠	صفر	٥٠	١٠	صفر	١١٣	<٧٢أ
٣٠٠٠	٣٠٠٠	صفر	٥٠	صفر	صفر	١١٣	<٧٢أ
صفر	صفر	صفر	٠	١	صفر	١١٣	٤,٥

أ) تثبيت فائق، خضعت نسبة تزيد عن ٩٠٪ من حمض الأكريليك acrylic acid لتفاعلات إضافة ميكائيل

ب) تمت بلمرة كافة العينات طوال الليل بين ٣٠ إلى ٤٦ ساعة

جـ) تمت بلمرة كافة العينات طوال الليل بين ٥٥ إلى ٧٠ ساعة

د) تركيز أيون Mn(II) في محلول (أضيف في صورة أسيتات المنغنيز manganese acetate)

هـ) تركيز أيون Cu(II) في محلول (أضيف في صورة أسيتات السوبريك cupric acetate)

ترتبط أزمان الحث مباشرة بفعالية المثبط (أي، يلاحظ زمن حث أطول للمثبطات الجيدة). وتبين البيانات الموجودة في الجدول I بوضوح أنه على أساس رطل واحد، يكون 4-HT أفضل بكثير من HQ. وفي الواقع، يعد 4-HT أفضل من HQ بمقدار رتبة واحدة على الأقل. وأيضاً، يظهر أن 4-HT أفضل من PTZ (وهو عبارة عن مثبط لمعالجة حمض أكريليك acrylic acid يستخدم بشكل شائع). وعلى نحو مثير للدهشة، يظهر تأثير مؤازر بين 4-HT و Mn(II) بوجود الأكسجين oxygen. ولم يسجل هذا التأثير في النشرة المكشوف عنها. وتزود حزمة مثبط مكونة من ٥٠ جزء في المليون من 4-HT و ١ جزء في المليون من Mn(II) بوجود الأكسجين oxygen تثبيتاً فائقاً، أي، يحتوي حمض الأكريليك acrylic acid على مثبط بدرجة تكفي للسماح لغالبية حمض الأكريليك acrylic acid بالخضوع للديمرة قبل حدوث بلمرة الفينيل vinyl. وبعبارة أخرى، يزيد زمن الحث عن الزمن اللازم لخضوع نسبة تزيد عن ٩٠% من حمض الأكريليك acrylic acid لتفاعلات إضافة ميكائيل (مما يعني أنه بعد مرور ٧٢ ساعة عند ١١٣°م لا يزال يوجد مقدار قليل من حمض الأكريليك acrylic acid الحر). بيد أنه، يمكن أيضاً بلمرة ديمر حمض الأكريليك acrylic acid للحصول على مادة صلبة زجاجية صافية إذا أجري تسخين لمدة أطول.

ويكون هذا التأثير المؤازر بين 4-HT و Mn(II) مماثل للتأثير المؤازر الموثّق لـ HQ (أو MeHQ) و Mn(II). ولقد أظهرت دراسات سابقة أن استخدام ١٠٠ جزء في المليون من HQ و ١ جزء في المليون من Mn(II) يوفر أيضاً تثبيتاً فائقاً لحمض الأكريليك acrylic acid. غير أن المثبط وفقاً لهذا الاختراع حقق تثبيتاً فائقاً باستخدام نصف المقدار المستخدم من 4-HT وكذلك HQ عند مستوى يبلغ ١ جزء في المليون لـ Mn(II). وهذا يعني أنه يمكن الاستعاضة عن حزمة مثبط مكونة من ٥٠ جزء في المليون من 4-HT و ١ جزء في المليون من Mn(II) بحزمة Mn/HQ تجارية بدون خسارة الفعالية.

كما توضح البيانات في الجدول I غياب تداخلات سلبية، أي، فقدان قدرة المثبط، بين 4-HT والمثبط الإسهامي (PTZ) المفضل للعملية وعلى هذا النحو، يمكن خلطهما حسب الرغبة. وهذا يمكن أن يؤدي إلى تحسين تلك المناطق من البرج حيث قد يتشكل طور بسبب الذوبانية المتزايدة لـ 4-HT في الماء (١ جزء من 4-HT في ١ جزء ماء) مقارنة بـ HQ الأقل ذوبانية (١ جزء من HQ في ١٤ جزء ماء).

نتائج اختبار أنبوب ضغطي من نوع فيشر آند بورتر Fischer & Porter:

يعد اختبار الأنبوب الضغطي من نوع فيشر آند بورتر Fischer & Porter عبارة عن محاكاة لظروف متوقعة في مولدات البخار. وبعد مرور ٤ ساعات عند ١٤٩°م لا يظهر ماء التفاعل التصنيعي (المكون من ٨٥% ماء/١٠% حمض أسيتيك acetic acid/٥% حمض أكريليك acrylic acid) إشارات على بلمرة الفينيل vinyl لكل من المحاليل المثبطة بـ 4-Mn(II)/HT أو Mn(II)/HQ. وهذا يعني أن كلا حزمتي المثبط توفران وقاية من بلمرة الفينيل vinyl لأزمان أكبر بكثير من أزمان بقاء مولدات البخار التجارية. وفي كلتا الحالتين يكون تركيز المثبط المستخدم (١٠٠٠ جزء في المليون من HQ/١٠ جزء في المليون من Mn^{+2} و ٥٠٠ جزء في المليون من 4-HT/١٠ جزء في المليون من Mn^{+2}) عبارة عن تلك التراكيز المتوقعة (على أساس موازنة وحدات الكتلة) إذا تم الاستعاضة عن حزمة مثبط مكونة من ١٠٠ جزء في المليون من HQ/١ جزء في المليون من Mn(II) بحزمة مثبط مكونة من ٥٠ جزء في المليون من 4-HT/١ جزء في المليون من Mn (II). ويحاكي هذا الاختبار مخلقات مولد البخار ويعكس حقيقة أن المثبطات سوف تتركز في هذا التيار.

نزع الكربوكسيل carboxyl من حمض الماليك maleic acid

لتوضيح قدرة 4-HT على تحفيز عملية نزع الكربوكسيل carboxyl من حمض الماليك maleic acid للحصول على حمض الأكريليك acrylic acid، سخن محلول من حمض الماليك maleic acid في حمض بروبيونك propionic acid تركيزه ١% عند ١٣٥°م لمدة ٤ ساعات. وأدى الـ 4-HT، إما بمفرده أو في توليفة مع Mn(II) أو Cu(II) (العينات ١-٣)، إلى انخفاض متتابع في مقدار حمض الماليك maleic acid مقارنة مع حمض الماليك maleic acid بغياب 4-HT (العينة ٤).

الجدول ٢

تأثير 4-HT على تحفيز عملية نزع الكربوكسيل carboxyl من حمض الماليك maleic acid للحصول على حمض الأكريليك acrylic acid

العينة	4-HT (جزء في المليون)	Mn(II) (جزء في المليون)	Cu(II) (جزء في المليون)	النسبة المئوية لـ MA عند البداية	النسبة المئوية لـ MA بعد مرور ٤ ساعات
١	٢٠٠٠	صفر	صفر	١,٠٠٨	٠,٧٩٧
٢	٢٠٠٠	صفر	٧٠٠	٠,٩٦٢	٠,٦٧٧
٣	٢٠٠٠	٤٠	صفر	١,٠٠٥	٠,٨٧
٤ (مقارن)	صفر	صفر	صفر	٠,٩٨٦	٠,٩٨٥

ورغم أن الاختراع قد وصف بقدر كبير من التفصيل، إلا أن هذا التفصيل هو لغرض التوضيح وليس من شأنه أن يفسر على أنه محدد لنطاق الاختراع كما وصف في عناصر الحماية قيد النظر. وتدمج جميع براءات اختراع الأمريكية وطلبات براءات الاختراع المنشورة المحددة أعلاه للإحالة إليها كمرجع.

عناصر الحماية

١- طريقة لتشبيط بلمرة الفينيل vinyl لحمض أكريليك acrylic acid أو حمض مثاكريليك methacrylic acid في محلول مائي aqueous solution وبوجود الأكسجين oxygen، وتتضمن الطريقة خطوة خلط المحلول المائي مع مثبط inhibitor يشتمل على (i) ٥٠ جزء في المليون على الأقل من مركب N-أكسيل N-oxyl، و (ii) أيون منغنيز manganese ion، ويتواجد مركب N-أكسيل N-oxyl وأيون المنغنيز manganese ion بنسبة وزنية لمركب N-أكسيل N-oxyl إلى أيون المنغنيز manganese ion تتراوح من ١:٥٠ إلى نسبة تقل عن ١:١٠٠ على أساس حمض أكريليك acrylic acid أو حمض مثاكريليك methacrylic acid.

٢- طريقة وفقاً لعنصر الحماية ١ حيث يكون مركب N-أكسيل N-oxyl عبارة عن ٤-هيدروكسي 4-hydroxy TEMPO TEMPO

٣- طريقة وفقاً لعنصري الحماية ١ و ٢ حيث يكون لأيون المنغنيز manganese عدد من التكافؤات يبلغ +٢.

٤- طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية ١ إلى ٣ حيث يكون المحلول المائي موجوداً في برج التسقية quench tower.

٥- طريقة وفقاً لأي من عناصر الحماية ١ إلى ٣ حيث يكون المحلول المائي موجوداً في برج تقطير distillation tower، و (i) يشتمل البرج على أو في توليفة مع مرجل إعادة غلي reboiler واحد على الأقل، قسم سفلي base section، مكثف condenser، ومومّاض flasher، و (ii) يحتوي على غاز gas، وهواء air يغذى إلى البرج من خلال مرجل إعادة الغلي أو القسم السفلي.

٦- طريقة وفقاً لعنصر الحماية ٥ حيث يغذى هواء بمقدار كافٍ sufficient air إلى البرج بحيث يشكل محتوى الأكسجين oxygen في البرج ٠,١% مول على الأقل من الغاز

الموجود في البرج.

٧- طريقة وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة، حيث يتواجد المثبط inhibitor في المحلول المائي بمقدار يبلغ ١٠٠ جزء في المليون ppm على الأقل.

٨- طريقة وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة، حيث يتواجد مركب N-أكسيل N-oxyl وأيون المنغنيز manganese بنسبة وزنية لمركب N-أكسيل N-oxyl إلى أيون المنغنيز manganese ion تتراوح من ١:٥٠ إلى أقل من ١:٧٥.

٩- طريقة وفقاً لأي عنصر من عناصر الحماية السابقة، حيث يشتمل المثبط inhibitor بشكل إضافي على فنوثيازين phenothiazine.

١٠- مثبط inhibitor لتثبيت محلول مائي لحمض أكريليك acrylic acid أو حمض ميثاكريليك methacrylic acid من ضد البلمرة بوجود الأكسجين oxygen، ويشتمل المثبط على مركب N-أكسيل N-oxyl وأيون منغنيز manganese بنسبة وزنية تتراوح من ١:٥٠ إلى نسبة تقل عن ١:١٠٠.

١١- مثبط inhibitor وفقاً لعنصر الحماية ١٢ حيث يشتمل المثبط على (i) منتج تفاعل من مركب N-أكسيل N-oxyl وواحد على الأقل من حمض (ميث) أكريليك (meth)acrylic acid، حمض أسيتيك acetic acid وديمر حمض أكريليك acrylic acid dimer، و (ii) أيون منغنيز manganese ion.

١٢- مثبط inhibitor وفقاً لعنصر الحماية ١٠ أو ١١، حيث يكون مركب N-أكسيل N-oxyl، عبارة عن ٤-هيدروكسي 4-hydroxy TEMPO.