

ROYAUME DU MAROC

OFFICE MAROCAIN DE LA PROPRIÉTÉ (19)
INDUSTRIELLE ET COMMERCIALE



المملكة المغربية

المكتب المغربي
للملكية الصناعية والتجارية

(12) FASCICULE DE BREVET

(11) N° de publication : **MA 32808 B1** (51) Cl. internationale : **C01C 3/00**

(43) Date de publication :
01.11.2011

(21) N° Dépôt :
33863

(22) Date de Dépôt :
19.05.2011

(30) Données de Priorité :
22.10.2008 EP 08018429.4 ; 13.11.2008 US 61/114,217

(86) Données relatives à l'entrée en phase nationale selon le PCT :
PCT/EP2009/006658 15.09.2009

(71) Demandeur(s) :
LONZA AG, Münchensteinerstrasse 38 CH-4052 Basel (CH)

(72) Inventeur(s) :
HANSELMANN, Paul ; KLEGRAF, Ellen ; WENGER, Wolfgang

(74) Mandataire :
ABU-GHAZALEH INTELLECTUAL PROPERTY (TMP AGENTS)

(54) Titre : **PROCÉDÉ D'ÉLIMINATION DU CYANURE D'HYDROGÈNE DE L'ÉTHANEDINITRILE**

(57) Abrégé : Cette invention concerne un procédé permettant d'éliminer le cyanure d'hydrogène de l'éthanedinitrile en amenant en contact l'éthanedinitrile renfermant le cyanure d'hydrogène avec un réactif organique jusqu'à formation d'une liaison covalente.

-أ-

(عملية لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل)

الملخص

يتعلق الاختراع بعملية لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل عن طريق ملامسة الإيثان داي نتريل

المحتوي على سيانيد الهيدروجين مع مادة كاشفة عضوية تحت ظروف تتكون فيها رابطة تساهمية. ⁵

عملية لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل

(الوصف الكامل)

32808 01 NOV 2011

مجال الاختراع:

يتعلق الاختراع الحالي بعملية لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل.

خلفية الاختراع:

يعرف الإيثان داي نتريل (داي سيان) بأنه غاز سام عديم اللون، وله رائحة حادة، وتبلغ نقطة غليان -21°C . ومن الناحية الكيميائية يتميز الغاز بخصائص تشبه خصائص الهالوجين، ولذا يسمى أحياناً بالهالوجين الكاذب. ويعتبر الإيثان داي نتريل من المركبات الوسيطة الهامة التي تدخل في عمليات تحضير العديد من المنتجات النهائية التجارية مثل الأسمدة التخليقية و النتريلات. وإضافة إلى ذلك، يستخدم الإيثان داي نتريل في تقنيات اللحام على اعتبار أنه يحترق بواسطة الأكسجين في ظروف من اللهب الأكثر سخونة (4640 كلفن). وهناك مجالات أخرى لاستخدام الإيثان داي نتريل، مثل استخدامه كوقود عالي الأداء، أو كعام مثبت في عملية تحضير النتر سيليلوز، أو كمادة مبخرة، وبخاصة في مجال الزراعة حيث يستخدم في إبادة الطفيليات التي تصيب التربة الزراعية، أو في مجال تخزين البضائع (طلب البراءة الدولي رقم WO 2005/037332، والطلب الأمريكي رقم US 6001383).

ويمكن تحضير الإيثان داي نتريل في المختبر عن طريق تسخين سيانيد الزئبق II. وفي مجال الصناعة يتم عادة الحصول على الإيثان داي نتريل عن طريق أكسدة سيانيد الهيدروجين باستخدام الكلور على محفز من ثاني أكسيد السيليكون، أو ثاني أكسيد النيتروجين على أملاح النحاس. وكبديل عن ذلك، يمكن إنتاج الإيثان داي نتريل عن طريق الأكسدة الحفزية

لسيانيد الهيدروجين بواسطة بيروكسيد الهيدروجين في وجود أملاح النحاس (II) والحديد (II)، وذلك حسبما جاء وصفه - مثلاً - في طلبات البراءة الألمانية رقم DE 2012509، DE2022454، DE2022455، DE2118819.

ويحتوي الإيثان داي نتريل المتحصل عليه ب الطرق أعلاه على سيانيد الهيدروجين غير المتحول، مع منتجات ثانوية أيضاً مثل الأكسجين أو ثاني أكسيد الكربون أو الماء. وتعتبر 5 تنقية الإيثان داي نتريل عن طريق إزالة سيانيد الهيدروجين بشكل انتقائي وكمي من العمليات المطلوبة بشكل كبير نظراً للتشابه الواضح من حيث السلوك الكيميائي بين الإيثان داي نتريل وبين سيانيد الهيدروجين.

ويكشف الطلب الأمريكي رقم US 3135582 عن عملية لتحضير الإيثان داي نتريل عن طريق الأكسدة الحفزية لسيانيد الهيدروجين باستخدام الأكسجين وأكسيدات النيتروجين. 10 ويتكون عن هذا التفاعل خليط من الإيثان داي نتريل، والماء، وأول أكسيد النيتروجين، وثاني أكسيد النيتروجين، والأكسجين، وسيانيد الهيدروجين. ونظراً لأن بعض تلك المكونات تتشابه مع بعضها البعض تشابهاً كبيراً من حيث نقطة الانصهار ونقطة الغليان، فإنه من الصعب في هذه الحالة الحصول على إيثان داي نتريل في صورة نقية عن طريق التكثيف أو التقطير. 15 لذلك تتم أولاً ملامسة خليط المنتج الغازي مع مذيب للاستخلاص يكون فيه ثاني أكسيد النيتروجين وسيانيد الهيدروجين في حالة إذابة، بينما يكون أول أكسيد النيتروجين والأكسجين والإيثان داي نتريل في حالة غير قابلة للإذابة، وعندئذ يتم الحصول على الإيثان داي نتريل من خليط الغاز الناتج، وذلك عن طريق عمليات التكثيف.

وفي العملية التي جاء وصفها في الطلب الأمريكي رقم US 3135582، تكون كمية الإيثان داي نتريل النقي منخفضة نسبياً. وفضلاً عن ذلك، فإن الحصول على النفايات التي تحتوي 20

على سيانيد الهيدروجين والتي لا تضر بالبيئة تعد من العمليات بالغة التعقيد، على اعتبار أنه يلزم هنا استخدام كميات كبيرة من مذيب الاستخلاص المحتوي على تلك النفايات لضمان اكتمال إزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل.

وفي الطلب الأمريكي رقم US 4073862 تم الكشف عن عملية لإزالة الأمونيا وكبريتيد الهيدروجين وسيانيد الهيدروجين من الغازات. وفي هذه العملية، يتم أولاً غسل الغاز بمحلول قاعدي لإزالة كبريتيد الهيدروجين وسيانيد الهيدروجين. وبعد ذلك، تتم أكسدة كبريتيد الهيدروجين وتحويله إلى كبريت عنصري، ثم يزال هذا المنتج مع التخلص من المحلول القاعدي المحتوي على السيانيد. وتحت تلك الظروف القاعدية لا يمكن تجنب حدوث التحلل المائي للإيثان داي نتريل، ولذا تكون العملية التي جاء وصفها هنا غير مناسبة لتنقية الإيثان داي نتريل.

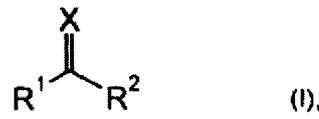
الكشف عن الاختراع:

يهدف الاختراع الحالي إلى توفير عملية صديقة للبيئة وغير مكلفة تستخدم لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل ويحصل منها على أقصى كمية ممكنة من الإيثان داي نتريل النقي. ويتحقق هذا الهدف من خلال العملية الواردة في عنصر الحماية (1). وهناك تجسيديات أخرى مفضلة تمثل مادة عناصر الحماية التابعة.

ويتعلق الاختراع الحالي بعملية لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل عن طريق ملامسة الإيثان داي نتريل المحتوي على سيانيد الهيدروجين مع مادة كاشفة عضوية. ويرتبط سيانيد الهيدروجين بواسطة رابطة تساهمية مع المادة الكاشفة العضوية، بمعنى أنه لا يذوب فقط في مذيب مناسب وإنما يرتبط كيميائياً بالمادة الكاشفة المستخدمة.

ووفقاً للاختراع، تكون المادة الكاشفة العضوية عبارة عن واحد أو أكثر من المركبات ذات

الصيغة العامة (I) الآتية:



حيث:

- X عبارة عن مجموعة أو كسو أو مجموعة إيمينو؛

5 - R¹ عبارة عن مجموعة أريل، أو مجموعة ألكيل مستقيمة أو متفرعة وتحتوي على 1-3 ذرات كربون، أو هيدروجين، أو مجموعة كربوكسي، أو مجموعة كربوكسيلات، أو مجموعة فورميل؛

10 - R² عبارة عن هيدروجين، أو مجموعة أريل، أو مجموعة ألكيل مستقيمة أو متفرعة وتحتوي على 1-3 ذرات كربون، شريطة ألا تكون كل من R¹ و R² عبارة عن هيدروجين؛ أو قد تكون R¹ و R² معاً ومع ذرة الكربون الواقعة بينهما حلقة كربونية بها 5-7 ذرات وتحتوي اختياريًا على واحدة أو أكثر من الروابط المزدوجة.

15 وفي هذا النص، فإن اصطلاح "مجموعة أريل" يعني مجموعة عطرية أو مجموعة عطرية غير متجانسة، ويفضل مجموعة فينيل، وهذه تكون إما غير مستبدلة أو بها استبدال بواسطة واحدة أو أكثر من ذرات الهالوجين و/أو واحدة أو أكثر من مجموعات الألكيل أو الألكوكسي المستقيمة أو المتفرعة والتي تحتوي على 1-3 ذرات كربون.

وتعتمد عملية إزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل على تفاعل إضافة لأيون السيانيد الذي ينشأ عن سيانيد الهيدروجين في مجموعة C=X الأليفه للإلكترونات ضمن المادة الكاشفة العضوية، وتتكون عن ذلك رابطة تساهمية من الكربون - كربون. وعلى العكس،

فإن الإيثان داي نتريل لا يتفاعل مع المواد الكاشفة العضوية السابق وصفها أعلاه. ولهذا السبب، فإن إزالة سيانيد الهيدروجين بواسطة عملية هذا الاختراع تعد من العمليات الانتقائية التي تنتج عنها كميات كبيرة جداً من الإيثان داي نتريل النقي. وإضافة إلى ذلك، يمكن استخدام المادة الكاشفة العضوية بكميات متحدة عنصرياً، وبالتالي لا تكون هناك حاجة إلى استخدام كميات زائدة من تلك المادة مثلما يحدث في حالة الإزالة بواسطة مذيب. 5

ونظراً لعدم تفاعل الإيثان داي نتريل مع المواد الكاشفة العضوية وفقاً لهذا الاختراع، فإنه لا يحدث هنا فقد في المنتج كما في حالة استخدام المذيبات بدرجة مناسبة من التشبع. ونظماً، يكون الإيثان داي نتريل المراد تنقيته في حالة غازية ولكن يمكن أيضاً تنقيته وتبريده في صورة سائلة أو سائلة جزئياً.

وتعتبر المواد الكاشفة العضوية المستخدمة وفقاً للاختراع من المواد المتاحة تجارياً، وهي مواد غير سامة نسبياً ويمكن استخدامها في صورة سائلة أو مذابة، أو في صورة صلبة. وفي حالة استخدام المادة الكاشفة العضوية في صورتها السائلة أو المذابة فإنه يمكن - اختياريًا - أن تضاف هنا مادة قاعدية عضوية أو غير عضوية. ومن الأمثلة على القواعد المناسبة نذكر هنا الأمينات مثل التراي إيثيل أمين، أو سيانيدات المعادن القلوية مثل سيانيد الصوديوم. وتعمل 10

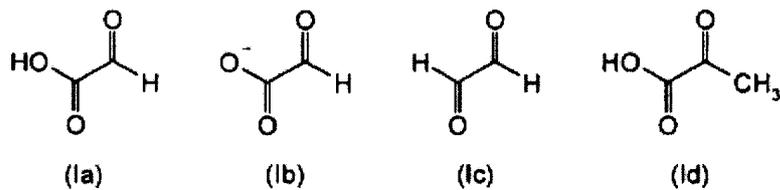
المادة القاعدية على توفير البروتونات لسيانيد الهيدروجين المراد إزالته، وهنا يتفاعل أيون السيانيد المتكون مع مركب الصيغة العامة (I) لتكوين منتج إضافة أيوني، وهذا بدوره يعمل كمادة قاعدية. وفي حالة التفاعل عن طريق إضافة قاعدة، تختار هنا كمية القاعدة حسب الرغبة، ولكن يكفي أيضاً استخدام كمية حفزية. 15

ويتميز التفاعل مع سيانيد الهيدروجين بالسرعة العالية، وعند اكتمال التفاعل يمر الإيثان داي نتريل المحتوي على سيانيد الهيدروجين خلال المادة الكاشفة بكمية كافية، مما يسمح بأداء عملية الاختراع بسرعة عالية وبتكلفة قليلة ودون تعقيد. 20

ومن المزايا الأخرى لعملية الاختراع الحالي أن سيانيد الهيدروجين ذو السمية العالية يرتبط من خلال التفاعل مع مادة كاشفة عضوية في شكل منتج أقل سمية وخطورة، وتحديدًا يكون هذا المنتج في صورة سيانو هيدرين أو α -أمينو نتريل. وعلى ذلك، فإن سيانيد الهيدروجين لا يتم فقط التخلص منه انتقائياً عن طريق الغسل بل يتحول أيضاً وبشكل متزامن إلى مركب غير ضار ضمن مخلفات أو نفايات صديقة للبيئة. وفي عمليات التحلل المائي للقلويات تحت ضغط وحرارة عاليين فإن مركبات الأمينو نتريل أو السيانو هيدرين قد يتم ترميدها أو تحويلها إلى فورمات صوديوم وأمونيا. وكبديل عن ذلك، يمكن انفصال مركبات السيانو هيدرين إلى سيانيد ومركب كربونيل وذلك عن طريق إضافة مواد قاعدية. وفي عمليات التحميض اللاحقة يمكن استخلاص سيانيد الهيدروجين و/أو مركب الكربونيل إذا ما كانت هناك رغبة في ذلك.

وفي تجسيد مفضل، تكون المادة الكاشفة العضوية المستخدمة عبارة عن مركب كربونيل له الصيغة (I) وتكون فيه X عبارة عن مجموعة أو كسو.

ويفضل على وجه التحديد تلك المواد الكاشفة التي تمثلها مركبات الكربونيل والتي فيها R^1 عبارة عن مجموعة كربوكسي (Id-Ia على سبيل المثال)، أو مجموعة الكربوكسيلات (Ib على سبيل المثال)، أو مجموعة فورميل (Ic على سبيل المثال)؛ و R^2 عبارة عن هيدروجين (Ia-Ic على سبيل المثال)، أو مجموعة ميثيل (Id على سبيل المثال).



وتعتبر المركبات Ia إلى Id ذات تفاعلية محددة تجاه أيونات السيانيد، ولذلك يسير تفاعل الإضافة بشكل كمي وبسرعة عالية جداً. وفضلاً عن ذلك، فإنه من السهل جداً تحضير المواد

الكاشفة، أو تكون تلك المواد غير مكلفة عند شراؤها. ونظراً لكون المركبات Ia إلى Id غير متطايرة رغم انخفاض وزنها الجزيئي، فإنه من غير الضروري هنا اتخاذ التدابير الخاصة بالترديد سواء أثناء عمليات النقل والتخزين، أو أثناء إجراء العملية وفقاً للاختراع الحالي. وإضافة إلى ذلك، تكون تلك المركبات غير سامة نسبياً ويمكن التخلص منها بطريقة صديقة للبيئة وبدرجة قليلة من حيث التعقيد. 5

وتفضل على وجه التحديد مركبات السيكلو هكسانون كمواد كاشفة عضوية، وقد تضاف إليها اختياريًا مادة قاعدية مثل الأمينات (تراي ميثيل أمين مثلاً) أو السيانيدات المعدنية القلوية (مثل سيانيد الصوديوم). وحيث أن السيكلو هكسانون يبقى في حالته السائلة تحت درجة حرارة الغرفة، فإنه يمكن استخدامه بصورة غير مخففة. ويعتبر السيكلو هكسانون من المركبات ذات التفاعلية الخاصة تجاه أيونات السيانيد، ولذلك يسير تفاعل الإضافة بشكل كمي وبسرعة عالية عند إضافة المادة القاعدية أو في غياب تلك المادة. وفضلاً عن ذلك، يعد هذا المركب من المركبات غير السامة وغير المكلفة، كما لا تترتب عليه أية مشكلات تتعلق بعمليات النقل أو التخزين أو عند التخلص منه في صورة نفايات. ونظراً لتمييز مركب السيكلو هكسانون بارتفاع نقطة الغليان وانخفاض ضغط البخار نسبياً، فإنه لا يحدث هنا تلوث للإيثان داي نتريل بواسطة السيكلو هكسانون. 10 15

وفي تجسيد أفضل، تكون المادة الكاشفة العضوية المستخدمة عبارة عن حامض جليوكسيليك له الصيغة Ia، أو ملح لهذا الحامض له الصيغة Ib، أو خليط من Ia و Ib. ومن بين أملاح حامض الجليوكسيليك المفضلة نذكر هنا جليوكسيلات المعادن القلوية أو الألقاء الأرضية، ويفضل أكثر جليوكسيلات الصوديوم أو البوتاسيوم.

ويفضل أن تستخدم تلك المواد الكاشفة العضوية في محلول مائي، و هي الحالة التي يفضل 20

فيها إضافة هيدروكسيد الصوديوم. ويعتبر تفاعل إضافة سيانيد الهيدروجين إلى حامض الجليوكوسيل والجليوكسيالات من التفاعلات السريعة جداً وذات الطابع الكمي، وخاصة بالنسبة للجليوكسيالات. ويعتبر حامض الجليوكسيليك ومنتج الإضافة من المواد سريعة الذوبان في الماء، وبالتالي لا تتكون أية رواسب في وعاء التفاعل مما يضمن أداء العملية على نحو موثوق. ونظراً للارتفاع النسبي في نقطة انصهار حامض الجليوكسيليك (70-75°م) ⁵ بالنسبة لأشبه الهيدرات، و98°م بالنسبة للمواد اللامائية)، فإنه يمكن إجراء عملية الاختراع الحالي ضمن مدى واسع من درجات الحرارة دون حدوث مخاطر تتعلق بتلوث غاز المنتج بواسطة المادة الكاشفة العضوية. وخلافاً لما يحدث في العمليات المعروفة التي تستخدم فيها المذيبات العضوية المتطايرة، فإن عمليات التسخين أو التبريد لا تعد ضرورية في عملية الاختراع الحالي. وفضلاً عن ذلك، فإنه ليس من الضروري أثناء التفاعل أن يتم التحكم في الرقم الهيدروجيني (pH) للمادة الكاشفة التي تتفاعل مع سيانيد الهيدروجين، وبالتالي يمكن إجراء عملية الاختراع دون تعقيدات قد تترتب على تنظيم الرقم الهيدروجيني (pH). وعند استخدام حامض الجليوكسيليك في عملية الاختراع بغرض إزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل، يمكن الحصول على كميات كبيرة جداً من الإيثان داي نتريل النقي.

وفي تجسيد مفضل أيضاً، تكون المادة الكاشفة العضوية المستخدمة عبارة عن جليوكوكسال ¹⁵ (Ic)، وهي مادة متاحة تجارياً ورخيصة الثمن وغير أليفة للإلكترونات وتمثل أيضاً مادة أساس مناسبة لإضافة أيونات السيانيد في تفاعل سريع تحدث فيه عمليات التحول بمعدلات عالية. ونظراً لتحول السيانو هيدرين بالكامل إلى فورمات الصوديوم والأمونيا بواسطة الجليوكوكسال من خلال عملية التحلل المائي، فإن هذا المركب يعد مناسباً بشكل خاص في عمليات التخلص من النفايات عن طريق التحلل المائي. ²⁰

وفي تجسيد مفضل أيضاً، تكون المادة الكاشفة العضوية المستخدمة عبارة عن حامض

بيروفيك (Id). ويستخدم حامض البيروفيك إما مع إضافة مادة قاعدية أو دون إضافة تلك المادة. ومن المواد القاعدية المناسبة نذكر هنا - على سبيل المثال - الأمينات (مثل التراي إيثيل أمين) أو السيانيدات المعدنية القلوية. وتبدي تلك المواد ب المثل تفاعلية عالية أيضاً تجاه أيونات السيانيد، ومن ثم يجرى التفاعل بسرعة عالية وبمعدلات تحول عالية. ويعتبر حامض البيروفيك من المنتجات المتاحة تجارياً، وهو رخيص الثمن وغير سام ولا يحتاج إلى متطلبات خاصة فيما يتعلق بعمليات التخزين أو النقل أو عند التخلص منه في صورة نفايات.

وكبديل عن مركبات الكربونيل المذكورة سابقاً، فإن المادة الكاشفة العضوية المستخدمة لربط سيانيد الهيدروجين كيميائياً يمكن أن تكون أيضاً من مركبات الإيمين ذات الصيغة العامة (I) والتي فيها R^1 عبارة عن مجموعة إيمينو. ويفضل أن تكون كل من R^1 و R^2 عبارة عن مجموعة أريل، ويفضل أكثر أن يستخدم البتروفينون إيمين ($NH=X$ ، $R^2 = R^1 =$ فينيل)، واختيارياً يكون هذا المركب مذاباً في مذيب عضوي. ويتميز البتروفينون إيمين بارتفاع نقطة الغليان، ولذلك يمكن استعماله ضمن مدى واسع من درجات الحرارة دون توقع حدوث أي تلوث للمنتج. ويعتبر البتروفينون إيمين من المركبات غير السامة المتاحة تجارياً، وهو لا يتطلب تدابير خاصة تتعلق بعمليات التخزين والنقل والتخلص من النفايات.

وفي تجسيد مفضل، تستخدم المادة الكاشفة العضوية ذات الصيغة (I) في شكل محلول مائي. ويعد ذلك من الأمور المفيدة في حالة أن تكون درجة انصهار المادة الكاشفة أعلى من درجة الحرارة التي تجرى عندها عملية الاختراع ويسمح استخدام المحلول المائي بتلامس سيانيد الهيدروجين مع المادة الكاشفة العضوية على نحو أمثل بما يضمن الإزالة الكمية لسيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل. وإضافة إلى ذلك، فإن استخدام الماء يسمح بتقليل تكلفة العملية والحصول على مخلفات غير ضارة بالبيئة.

وفي تجسيد آخر مفضل، تستخدم المادة الكاشفة العضوية ذات الصيغة (I) في شكل محلول في مذيب عضوي ذو نقطة غليان عالية وضغط بخار مرتفع. وقد يكون المذيب العضوي - مثلاً - عبارة عن بترين، أو تولوين، أو إيثيل بترين، أو زيلين، أو ميسيتيلين، أو أيزو بروبيل تولوين، أو هبتان، أو ديكالين، أو بترين، أو كلورو بترين، أو داي كلورو بترين، أو داي ميثيل سلفوكسيد، أو بيوتيرو نتريل، أو أيزو بيوتيرو نتريل، أو داي كلورو إيثان، أو دايوكسان، أو كيومين، أو ميثيل سيكلو هكسان، أو بروبان نتريل، أو داي بيوتيل إيثر، أو داي -t- بيوتيل إيثر، أو داي أيزو بروبيل إيثر، أو إيثر بترولي ذو نقطة غليان عالية. ويعتبر البترين والتولوين والزيلين والإيثر البترولي ذو نقطة الغليان العالية من المذيبات المفضلة على وجه التحديد. ويعتبر استخدام المذيب العضوي من الأمور المفيدة في حالة المواد الكاشفة العضوية التي تزيد فيها نقطة الانصهار عن درجة الحرارة التي تجرى عندها عملية الاختراع. 5 10

ويسمح استخدام المحلول بحدوث الملامسة على النحو الأمثل بين سيانيد الهيدروجين والمادة الكاشفة العضوية بما يضمن الإزالة الكمية لسيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل.

ويتعلق الاختراع الحالي أيضاً باستخدام حامض الجليوكسيليك أو ملح هذا الحامض أو خليط من الحامض والملح معاً لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل. وكما تم وصفه أعلاه، فإن حامض الجليوكسيليك أو الأملاح المعدنية القلوية أو أملاح الألقلاء الأرضية مثل جليوكسيلات البوتاسيوم والصوديوم تعد مناسبة على وجه الخصوص، على اعتبار أن إضافة سيانيد الهيدروجين يتم على نحو سريع جداً وبشكل كمي. ويعتبر حامض الجليوكسيليك ومنتج الإضافة من المواد سريعة الذوبان في الماء، وبالتالي لا تتكون أية رواسب في وعاء التفاعل مما يضمن أداء العملية على نحو موثوق. ونظراً للارتفاع النسبي في نقطة انصهار حامض الجليوكسيليك (70-75°م بالنسبة لأشبه الهيدرات، و98°م بالنسبة للمواد اللا مائية)، فإنه يمكن إجراء عملية الاختراع الحالي ضمن مدى واسع من درجات الحرارة دون 15 20

حدوث مخاطر تتعلق بتلوث غاز المنتج بواسطة المادة الكاشفة العضوية. وخلافاً لما يحدث في العمليات المعروفة التي تستخدم فيها المذيبات العضوية المتطايرة، فإن عمليات التسخين أو التبريد لا تعد ضرورية في عملية الاختراع الحالي. فضلاً عن ذلك، فإنه ليس من الضروري أثناء التفاعل أن يتم التحكم في الرقم الهيدروجيني (pH) للمادة الكاشفة التي تتفاعل مع سيانيد الهيدروجين، وبالتالي يمكن إجراء عملية الاختراع دون تعقيدات قد تترتب على تنظيم الرقم الهيدروجيني (pH). وعند استخدام حامض الجليوكسيليك في عملية الاختراع بغرض إزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داي نتريل، يمكن الحصول على كميات كبيرة جداً من الإيثان داي نتريل النقي.

وفي تجسيد مفضل، يتم تجفيف و/أو تكثيف الإيثان داي نتريل الخالي من سيانيد الهيدروجين والذي تم الحصول عليه وفق عملية الاختراع الحالي.

وفي عملية التجفيف، يفضل أن تتم ملامسة الإيثان داي نتريل الخالي من سيانيد الهيدروجين مع مادة ماصة مناسبة مثل جل السيليكا، أو كبريتات الصوديوم، أو كبريتات المغنسيوم، أو كلوريد الكالسيوم، أو كبريتات الكالسيوم، أو أكسيد الكالسيوم، أو الحجر الجيري، أو أكسيد الباريوم، أو كربونات البوتاسيوم، أو بنتوكسيد الفوسفور، أو مع مناخل جزئية. وكبدل عن ذلك، يمكن تحرير الإيثان داي نتريل من الماء عن طريق التجميد.

وفي عملية تكثيف الإيثان داي نتريل تتم إزالة ثاني أكسيد الكربون، وفي هذه العملية يتم تبريد الإيثان داي نتريل المحفف والخالي من سيانيد الهيدروجين إلى درجة حرارة يسيل أو يتصلد عندها الإيثان داي نتريل دوناً عن ثاني أكسيد الكربون، وبذلك يسهل فصلهما عن بعضهما البعض. ويفضل أن تتم عملية التكثيف أو التجميد تحت ضغط قياسي أو ضغط مرتفع، أي - مثلاً - تحت ضغط يتراوح من 1 إلى 15 بار، وتحت درجة حرارة تتراوح من



-78°م إلى +30°م، وتحديدًا تحت درجة حرارة تتراوح من -78°م إلى +20°م.

وفي العملية وفقاً للاختراع، يعتمد تكوّن السيانو هيدرين أو الأمينو نتريل على طبيعة مجموعة الاستبدال X، بمعنى أن يتكون السيانو هيدرين عندما تكون X عبارة عن مجموعة أو كسو، وأن يتكون الأمينو نتريل عندما تكون X عبارة عن مجموعة إيمينو.

5 وفي تجسيد مفضل، يتم تحويل السيانو هيدرين أو الأمينو نتريل بعد عملية التكوّن أو الإزالة إلى ملح فورمات وأمونيا، وذلك في عملية لاحقة تخضع فيها المادة القلوية للتحلل المائي. وعلى نحو مفضل، تجرى عملية التحلل المائي للمادة القلوية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم الذي يتكون عنه بعد ذلك ملح الصوديوم للفورمات.

10 وفي تجسيد مفضل أيضاً، يتم إعادة تشكيل السيانو هيدرين المتكون، وذلك في صورة مركب الكربونيل، ثم إلى سيانيد هيدروجين و/أو سيانيد في خطوة لاحقة.

الأمثلة:

مثال (1): تحضير الإيثان داي نتريل وتنقيته بواسطة جليوكسيالات الصوديوم:

15 في جهاز سعة 2 لتر من نوع (Labmax) مزود بأداة للتقليب، وغطاء للتحكم في درجة الحرارة، ومكثف ارتجاعى، وعداد للرقم الهيدروجيني (pH)، واثنين من أنظمة ضبط الجرعة، تمت إذابة 25.3 جرام من هيدرات كبريتات الحديد (III)، و24.7 جرام من بنتا هيدرات كبريتات النحاس (II)، في 308 مل من الماء. وخلال 120 دقيقة تم على التوازي إضافة قطرات تحتوي على 100 جرام سيانيد هيدروجين (100%) و209 جرام بيروكسيد هيدروجين (30%)، وذلك تحت درجة حرارة قدرها 20°م.

وقد كان للغاز المتكون أثناء التفاعل التركيبية الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 90%

- سيانيد الهيدروجين 1%

- ماء 0.6%

- ثاني أكسيد الكربون 8.4%

5 وقد تم تمرير خليط الغاز عبر وحدة ل غسيل الغاز تحتوي على 10% محلول مائي من جليوكسيالات الصوديوم المحضرة من محلول مائي من هيدروكسيد الصوديوم ومحلول مائي من حامض الجليوكسيليك. وبعد ذلك تمت عملية التجفيف من خلال قنينة لغسل الغاز مجهزة بمنخل جزئي (3 أنجستروم). وبعد انتهاء خطوتي الغسل والتجفيف كان لغاز الإيثان داي نتريل التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

10 - إيثان داي نتريل 90%

- سيانيد الهيدروجين -

- ماء -

- ثاني أكسيد الكربون 10%

15 وقد تم بشكل انتقائي تجميد الإيثان داي نتريل المتحصل عليه تحت درجة -78°م، مع متابعة تسرب غاز ثاني أكسيد الكربون في وحدة امتصاص قبلية تحتوي على محلول مائي (20%) من هيدروكسيد البوتاسيوم. وقد كانت كمية الإيثان داي نتريل النقي 71 جرام (66%).

مثال (2): تحضير الإيثان داي نتريل وتنقيته بواسطة حامض الجليوكسيليك:

في جهاز سعة 2 لتر من نوع (Labmax) مزود بأداة للتقليب، وغطاء للتحكم في درجة الحرارة، ومكثف ارتجاعي، وعداد للرقم الهيدروجيني (pH)، واثنين من أنظمة ضبط الجرعة، تمت إذابة 7.5 جرام من هيدرات كبريتات الحديد (III)، و7.5 جرام من بنتا هيدرات كبريتات النحاس (II)، في 308 مل من الماء. وخلال 120 دقيقة تم على التوازي إضافة 5 قطرات تحتوي على 136 جرام سيانيد هيدروجين (100%) و288 جرام بيروكسيد هيدروجين (30%)، وذلك تحت درجة حرارة قدرها 20°م.

وقد كان للغاز المتكون أثناء التفاعل التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 90.40%

- سيانيد الهيدروجين 4.40%

- ماء 0.58% 10

- ثاني أكسيد الكربون 4.60%

وقد تم تمرير خليط الغاز عبر وحدة لغسل الغاز تحتوي على محلول مائي (10%) من حامض الجليوكسيليك، ثم أجريت عملية التجفيف من خلال قنينة مجهزة بمنخل جزئي. وبعد انتهاء خطوتي الغسل والتجفيف كان لغاز الإيثان داي نتريل التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز): 15

- إيثان داي نتريل 93.20%

- سيانيد الهيدروجين 0.80%

- ماء -

- ثاني أكسيد الكربون 6%

وقد تم بشكل انتقائي تجميد الإيثان داين تريل المتحصل عليه تحت درجة -78°م، مع متابعة تسرب غاز ثاني أكسيد الكربون في وحدة امتصاص قبلية تحتوي على محلول مائي (20%) من هيدروكسيد البوتاسيوم. وقد كانت كمية الإيثان داي نتريل النقي 103 جرام (76%).

5 مثال (3): تحضير الإيثان داي نتريل وتنقيته بواسطة السيكلو هكسانون:

في جهاز سعة 2 لتر من نوع (Labmax) مزود بأداة للتقليب، وغطاء للتحكم في درجة الحرارة، ومكثف ارتجاعي، وعداد للرقم الهيدروجيني (pH)، واثنين من أنظمة ضبط الجرعة، تمت إذابة 25.3 جرام من هيدرات كبريتات الحديد (III)، و24.7 جرام من بنتا هيدرات كبريتات النحاس (II)، في 308 مل من الماء. وخلال 120 دقيقة تم على التوازي إضافة قطرات تحتوي على 100 جرام سيانيد هيدروجين (100%) و251 جرام بيروكسيد هيدروجين (30%)، وذلك تحت درجة حرارة قدرها 15°م.

وقد تم تمرير خليط الغاز المتكون في التفاعل عبر وحدة لغسيل الغاز تحتوي على 38.3 مل من السيكلو هكسانون و0.5 جرام من سيانيد البوتاسيوم وبعد ذلك تم تمرير الخليط عبر مكثف ارتجاعي مبرّد إلى درجة -10°م. وبعد انتهاء خطوتي الغسيل والتجفيف تم الحصول على الإيثان داي نتريل (60% منتج) وكانت له التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 79.71%

- سيانيد الهيدروجين 0.68%

- ماء -

- ثاني أكسيد الكربون 19.58%.

مثال (4): تحضير الإيثان داي نتريل وتنقيته بواسطة السيكلو هكسانون

5 في جهاز سعة 2 لتر من نوع (Labmax) مزود بأداة للتقليب، وغطاء للتحكم في درجة الحرارة، ومكثف ارتجاعي، وعداد للرقم الهيدروجيني (pH)، واثنين من أنظمة ضبط الجرعة، تمت إذابة 25.3 جرام من هيدرات كبريتات الحديد (III)، و24.7 جرام من بنتا هيدرات كبريتات النحاس (II)، في 308 مل من الماء. وخلال 120 دقيقة تم على التوازي إضافة قطرات تحتوي على 100 جرام سيانيد هيدروجين (100%) و251 جرام بيروكسيد هيدروجين (30%)، وذلك تحت درجة حرارة قدرها 15°م.

10 وقد تم تمرير خليط الغاز المتكون في التفاعل عبر وحدة لغسل الغاز تحتوي على 38.3 مل من السيكلو هكسانون و1.1 جرام من التراي إيثيل أمين، وبعد ذلك تم تمرير الخليط خلال مكثف ارتجاعي مبرّد إلى درجة -10°م. وبعد انتهاء خطوتي الغسيل والتجفيف تم الحصول على الإيثان داي نتريل (66% منتج) وكانت له التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 0.06%

15 - ماء -

- ثاني أكسيد الكربون 16.10%.

مثال (5): تحضير الإيثان داي نتريل وتنقيته بواسطة الجليكو كسال:

في جهاز سعة 2 لتر من نوع (Labmax) مزود بأداة للتقليب، وغطاء للتحكم في درجة

الحرارة، ومكثف ارتجاعي، وعداد للرقم الهيدروجيني (pH)، واثنين من أنظمة ضبط الجرعة، تمت إذابة 2.5 جرام من هيدرات كبريتات الحديد (III)، و2.5 جرام من بنتا هيدرات كبريتات النحاس (II)، في 308 مل من الماء. وخلال 90 دقيقة تم على التوازي إضافة قطرات تحتوي على 100 جرام سيانيد هيدروجين (100%) و126.4 جرام بيروكسيد هيدروجين (50%)، وذلك تحت درجة حرارة قدرها 20°م. ⁵

وقد كان للغاز المتكون أثناء التفاعل التركيبية الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 89%

- سيانيد الهيدروجين 3.5%

- ماء 0.60%

- ثاني أكسيد الكربون 6.80%. ¹⁰

وقد تم تمرير خليط الغاز عبر وحدة لغسيل الغاز تحتوي على محلول مائي (40%) من الجليكوكسال، ثم أجريت عملية التحفيف في برج مجهر بمنخل جزئي. وبعد انتهاء خطوتي الغسيل والتحفيف تم الحصول على الإيثان داي نتريل (66% منتج) وكانت له التركيبية الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 95% ¹⁵

- سيانيد الهيدروجين 0.70%

- ماء -

- ثاني أكسيد الكربون 4.30%.



مثال (6): تحضير الإيثان داي نتريل وتنقيته بواسطة حامض البيروفيك:

في جهاز سعة 2 لتر من نوع (Labmax) مزود بأداة للتقليب، وغطاء للتحكم في درجة الحرارة، ومكثف ارتجاعى، وعداد للرقم الهيدروجيني (pH)، واثنين من أنظمة ضبط الجرعة، تمت إذابة 2.5 جرام من هيدرات كبريتات الحديد (III)، و2.5 جرام من بنتا هيدرات كبريتات النحاس (II)، في 308 مل من الماء. وخلال 150 دقيقة تم على التوازي إضافة 5 قطرات تحتوي على 100 جرام سيانيد هيدروجين (100%) و126 جرام بيروكسيد هيدروجين (50%)، وذلك تحت درجة حرارة قدرها 20°م.

وقد كان للغاز المتكون أثناء التفاعل التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 92%

- سيانيد الهيدروجين 1.70% 10

- ماء 1%

- ثاني أكسيد الكربون 5.30%.

وقد تم تمرير خليط الغاز عبر وحدة لغسيل الغاز تحتوي على حامض البيروفيك، وبعد ذلك أجريت عملية التجفيف في برج مجهز بمنخل جزئي. وبعد انتهاء خطوتي الغسيل والتجفيف 15 تم الحصول على الإيثان داي نتريل (71% منتج)، وكانت له التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 97.50%

- سيانيد الهيدروجين 0.30%

- ماء -

- ثاني أكسيد الكربون 2.20%.

مثال (7): تحضير الإيثان داي نتريل وتنقيته بواسطة حامض البيروفيك:

5 في جهاز سعة 2 لتر من نوع (Labmax) مزود بأداة للتقليب، وغطاء للتحكم في درجة الحرارة، ومكثف ارتجاعى، وعداد للرقم الهيدروجيني (pH)، واثنين من أنظمة ضبط الجرعة، تمت إذابة 2.5 جرام من هيدرات كبريتات الحديد (III)، و2.5 جرام من بنتا هيدرات كبريتات النحاس (II)، في 308 مل من الماء. وخلال 120 دقيقة تم على التوازي إضافة قطرات تحتوي على 100 جرام سيانيد هيدروجين (100%) و126 جرام بيروكسيد هيدروجين (50%)، وذلك تحت درجة حرارة قدرها 50°م.

10 وقد كان للغاز المتكون أثناء التفاعل التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 85%

- سيانيد الهيدروجين 2.20%

- ماء 0.80%

- ثاني أكسيد الكربون 12%.

15 وقد تم تمرير خليط الغاز عبر وحدة لغسيل الغاز تحتوي على 250 جرام من حامض البيروفيك و20 جرام تراي إيثيل أمين، ثم أجريت عملية التجفيف في برج مجهز بمنخل جزئي. وبعد انتهاء عمليتي الغسيل والتجفيف تم الحصول على الإيثان داي نتريل (54% منتج)، وكانت له التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 94.40%

- سيانيد الهيدروجين 0.30%

- ماء -

- ثاني أكسيد الكربون 5.20%.

5 مثال (8): تحضير الإيثان داي نتريل وتنقيته بواسطة البتروفيونون إيمين:

في جهاز سعة 2 لتر من نوع (Labmax) مزود بأداة للتقليب، وغطاء للتحكم في درجة الحرارة، ومكثف ارتجاعي، وعداد للرقم الهيدروجيني (pH)، واثنين من أنظمة ضبط الجرعة، تمت إذابة 2.5 جرام من هيدرات كبريتات الحديد (III)، و2.5 جرام من بنتا هيدرات كبريتات النحاس (II)، في 308 مل من الماء. وخلال 150 دقيقة تم على التوازي إضافة قطرات تحتوي على 100 جرام سيانيد هيدروجين (100%) و126 جرام بيروكسيد هيدروجين (50%)، وذلك تحت درجة حرارة قدرها 20°م.

وقد كان للغاز المتكون أثناء التفاعل التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 95.30%

- سيانيد الهيدروجين 1.70%

- ماء 0.55%

- ثاني أكسيد الكربون 2.45%.

وقد تم تمرير خليط الغاز عبر وحدة لغسيل الغاز تحتوي على 25 جرام بتروفيونون إيمين و260

مل من الإيثر البترولي، ثم أجريت عملية التحفيف في برج مجهر بمنخل جزئي. وبعد انتهاء خطوتي الغسيل والتحفيف تم الحصول على الإيثان داي نتريل مع كميات قليلة من الإيثر البترولي، وكانت له التركيبة الآتية (وفق تحليل كروماتوجراف الغاز):

- إيثان داي نتريل 96.50%

- سيانيد الهيدروجين 1.30% 5

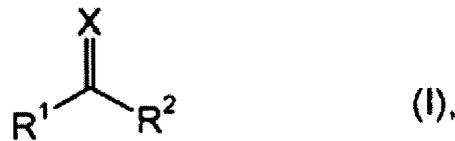
- ماء -

- ثاني أكسيد الكربون 2.20%.



عناصر الحماية

1- عملية لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داين تريل عن طريق ملامسة الإيثان داين تريل المحتوي على سيانيد الهيدروجين بمادة كاشفة عضوية. وفي هذه العملية يدخل سيانيد الهيدروجين في رابطة تساهمية مع المادة الكاشفة العضوية، وتكون تلك المادة محتوية على واحد أو أكثر من المركبات ذات الصيغة العامة (I) الآتية:



حيث:

- X عبارة عن مجموعة أو كسو أو مجموعة إيمينو؛
- R¹ عبارة عن مجموعة أريل، أو مجموعة ألكيل مستقيمة أو متفرعة وتحتوي على 1-3 ذرات كربون، أو هيدروجين، أو مجموعة كربوكسي، أو مجموعة كربوكسيلات، أو مجموعة فورميل؛
- R² عبارة عن هيدروجين، أو مجموعة أريل، أو مجموعة ألكيل مستقيمة أو متفرعة وتحتوي على 1-3 ذرات كربون، شريطة ألا تكون كل من R¹ و R² عبارة عن هيدروجين؛ أو قد تكون R¹ و R² معاً ومع ذرة الكربون الواقعة بينهما حلقة كربونية بها 5-7 ذرات وتحتوي اختياريًا على واحدة أو أكثر من الروابط المزدوجة.

2- العملية وفق عنصر الحماية (1)، وفيها تكون X عبارة عن مجموعة أو كسو.

3- العملية وفق عنصر الحماية (2)، وفيها تكون R¹ عبارة عن مجموعة كربوكسي أو كربوكسيلات أو فورميل، وتكون R² عبارة عن هيدروجين أو مجموعة ميثيل.

4- العملية وفق عنصر الحماية (2)، وفيها تكون المادة الكاشفة العضوية عبارة عن سيكلو هكسانون.

5- العملية وفق أي من عنصري الحماية (2) أو (3)، وفيها تكون المادة الكاشفة العضوية عبارة عن حامض الجليوكسيليك، أو ملح هذا الحامض، أو خليط من المواد الكاشفة المذكورة. ⁵

6- العملية وفق أي من عنصري الحماية (2) أو (3)، وفيها تكون المادة الكاشفة العضوية عبارة عن جليوكوسال.

7- العملية وفق أي من عنصري الحماية (2) أو (3)، وفيها تكون المادة الكاشفة العضوية عبارة عن حامض البيروفيك.

8- العملية وفق عنصر الحماية (1)، وفيها تكون X عبارة عن مجموعة إيمينو. ¹⁰

9- العملية وفق عنصر الحماية (8)، وفيها تكون R^1 و R^2 كل عبارة عن مجموعة أريل.

10- العملية وفق أي من عناصر الحماية (1-9)، وفيها تستخدم المادة الكاشفة العضوية في شكل محلول مائي، وقد تضاف إليها اختياريًا مادة قاعدية.

11- العملية وفق أي من عناصر الحماية (1-9)، وفيها تستخدم المادة الكاشفة العضوية في شكل محلول في مذيب عضوي، واختياريًا مع إضافة مادة قاعدية. ¹⁵

12- العملية وفق أي من عناصر الحماية (1-11)، وفيها يتم تجفيف و/أو تكثيف الإيثان داين تريل بعد إزالة سيانيد الهيدروجين.

13- العملية وفق أي من عناصر الحماية (1-12)، وفيها يتم تحويل السيانو هيدرين أو الأمينو نتريل إلى ملح فورمات وأمونيا في عملية لاحقة يجرى فيها التحلل المائي للقلويات.

14- العملية وفق أي من عناصر الحماية (1-7) وأي من عناصر الحماية (10-12)، وفيها يتم إعادة تشكيل السيانو هيدرين المتكون إلى مركب كربونيل وإلى سيانيد الهيدروجين و/أو سيانيد في خطوة لاحقة. ⁵

15- استخدام حامض الجليوكسيليك أو ملح هذا الحامض أو خليط منهما لإزالة سيانيد الهيدروجين من الإيثان داين تريل.