



[19] المملكة العربية السعودية SA

مدينة الملك عبدالعزيز للعلوم والتقنية

[11] رقم البراءة: ٧٣١

[45] تاريخ المنح: ١٤٢٧/٠٣/٢٨ هـ

الموافق: ٢٠٠٦/٠٤/٢٦ م

[12] طلب براءة اختراع

[30] بيانات الأسبقية: ١٩٩٠٨٤٦٣ [DE] ألمانيا ١٩٩٩/٠٢/٢٦ [51] التصنيف الدولي^٧: Int.Cl.⁷: C07C 7/20 [56] المراجع: براءة أمريكية ٢٤٧٢٣٤٤ ١٩٨١/٠٦/٠٩ م طلب الماني ١٩٦٣٤٤٧٠ ١٩٩٨/٠٣/٠٥ م اسم الفاحص: هشام بن سعد العريفي	[72] اسم المخترع: كونراد ميتولا، هينز فريدريك سوتوريس [73] مقدم الطلب: بي ايه اس اف اكتنجسلشافت عنوانه: ٧٠٥٦ لودويجشافين ، ألمانيا [74] الوكيل: ناصر على كدسة [21] رقم الطلب: ٠٠٢٠١٠٠٤ [22] تاريخ الإيداع: ١٤٢٠/١١/١٧ هـ الموافق: ٢٠٠٠/٠٢/٢٣ م
--	---

[54] اسم الاختراع: إستخلاص مستمر continuous recovery للإستيرين styrene من خليط يحتوي عليه

[57] الملخص: يستخلص styrene بإستمرار من خليط يحتوي عليه بتقطير distillation الخليط في مجموعة أجهزة متصلة متعاقبة من أعمدة تقطير n، حيث:

(١) تيار تغذية feed stream يحتوي على نظام مثبت stabilizer system يغذي العمود الأول و/أو نظام مثبت يدخل في تيار عكسي لعمود تقطير واحد على الأقل من عمود تقطير n، حيث يحتوي النظام المثبت على جذور N-oxyl radicals؛

(٢) جزء الغلاية العالي high boiler fraction الذي له درجة غليان أعلى من styrene ويحتوي على النظام المثبت stabilizer system يتراكم في قاعدة من أعمدة التقطير n؛

(٣) يعاد دوران تيار فرعي من جزء الغلاية العالي ويقدم في تيار عكسي لعمود تقطير واحد على الأقل من عمود التقطير n؛

(٤) يفرغ باقي جزء الغلاية العالي من العملية.

إستخلاص مستمر continuous recovery للإستيرين styrene من خليط يحتوي عليه

الوصف الكامل

خلفية الاختراع

- يتعلق الاختراع الحالي بعملية الإستخلاص المستمر لأجل styrene من خليط يحتوي عليه بالتقطير في مجموعة أجهزة متصلة على تعاقب تحتوي على جمع من أعمدة التقطير. يحصل على styrene الخام، وبإختصار الخليط الخام المحتوي على styrene و ethylbenzene، في تحضير styrene من ethylbenzene بإزالة الهيدروجين. يستخلص دائما styrene النقي من هذا الخليط بالتقطير. إنه من المعروف أن مركبات غير مشبعة كثيرة تجتاز بلمرة الجذر الحر free-radical polymerization عندما تزيد درجة الحرارة. لهذا السبب، يجب أن تثبت مركبات vinylaromatic compounds بوسائل من المركبات المناسبة لمنع البلمرة المحدثه قبل الألوان عند تنقية المنتجات الخام المتحصل عليها صناعيا بالتقطير. تضاف هذه المثبتات أو مثبطات البلمرة دائما إلى المنتجات الخام حتى تقطر إما قبل أو أثناء خطوة التنقية. بالرغم من هذا الإجراء، يحصل على نسب من الأوليغومرات oligomers أو البوليمرات polymers. في بعض الأحيان، بالأخص عند حدوث قصور، يمكن حدوث بلمرة كاملة لكمية المونومر monomer المعدة أثناء التنقية أو التقطير. ينتج عن هذا تكاليف عالية بسبب النظافة الكاملة المطلوبة وفقد الإنتاج.
- ١٥ تصف براءات الاختراع السوفيتية رقم ١٠٢٧١٥٠، ١٥٥٨٨٨٨ و ١١٣٩٧٢٢ تثبيت styrene باستخدام مركبات nitroxyl أو bisnitroxyl.
- يكشف طلب الاختراع الدولي WO-١٦٩٢١/٩٦ عن خلطات من مركبات vinylaromatic compounds مع مركبات nitroxyl المعوقة تجسيميا التي تنشط بمقدار ضئيل من الأكسجين.
- ٢٠ يكشف الطلب الياباني JP Hei ١-١٦٥٥٣٤ عن مشتقات piperidyloxy كمثبطات بلمرة لأجل styrene.
- تصف براءة الاختراع الأمريكية رقم ٥,٢٥٤,٧٦٠ وبراءة الاختراع الألمانية DE رقم ١٩٦٢٢٤٩٨ خلطات من مركبات nitroxyl و nitro لتثبيت مركبات vinylaromatic compounds أثناء التنقية والتقطير.

تصف براءة الاختراع الألمانية DE رقم ١٩٦٥١٣٠٧ خلطات تحتوي على مركبات تحتوي على vinyl مثل styrene وخليط من مركب N-oxyI ومركب حديد لتنشيط البلمرة المحدثه قبل الألوان. تثبت هذه الخلطات بفاعلية ضد البلمرة المحدثه قبل الألوان أثناء التنقية والتقطير.

لتحقيق تثبيت كافي ضد البلمرة غير المطلوبة، تستخدم المواد المثبتة المذكورة في كمية من ٥ إلى ١٠٠٠ جزء في المليون، معتمدة على الخليط المحتوي على styrene. تتراكم المثبتات عامة في القواعد من العمود حيث يأخذ styrene النقي من أعلى يطرح عامة المتبقي المقطر، المحتوي على الموازنات المذابة في ذلك.

تصف براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٢٧٢,٣٤٤ عملية تقطير مركبات vinylaromatic compounds حيث يستخدم 2,6-dinitro-p-cresol كمثبطات بلمرة. ذكر أنه يمكن إعادة دوران جزء من المتبقي المقطر في جهاز التقطير لتخفيض الكمية المطلوبة من المثبت إلى الحد الأدنى الذي يستهلك باستمرار أثناء التقطير. مع ذلك، عند تنفيذ العملية في التطبيق، تقيد فرص إعادة الدوران لأن المتبقي المقطر يحتوي على نسبة عالية من styrene polymers ولهذا تكون له لزوجة عالية أو تماسك مثل المادة الصمغية. لهذا تحدد إعادة الدوران إلى كمية صغيرة جدا حيث لا يصل تركيز styrene polymers في أعمدة التقطير إلى قيمة عالية غير متوقعة.

١٥ يستهلك جزء كبير من مثبط 2,6-dinitro-p-cresol بدون إلغاء أثناء التقطير بالتفاعل مع جذور styrene التي تشكل عفويا. تستخدم إعادة الدوران جزء من المثبتات غير المستهلكة فقط. لا تتم إعادة التنشيط لتكوين أنواع جديدة أو معروضة قبل ذلك التي تكون فعالة كحواجز الجذر الحر من المثبتات المستهلكة. بما أنه يمكن تقلب محتوى المتبقي من المثبت النشط في المتبقي المقطر المعاد دورانه في عملية براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٢٧٢,٣٤٤، تكون إضافة كميات كافية من المثبت النقي ضرورية لتأكيد التثبيت الفعال. عموما، يتوفر مثبت قليل بإعادة التقطير في عملية براءة الاختراع الأمريكية رقم ٤,٢٧٢,٣٤٤.

الوصف العام للاختراع

موضوع الاختراع الحالي تقديم عملية الاستخلاص المستمر لأجل styrene من خليط يحتوي عليه بالتقطير في وجود مثبت، في هذه العملية يستخدم المثبت بكل فاعلية ممكنة.

٢٥ لقد وجدنا أن هذا الموضوع يتم إنجازه بوسائل من جذور N-oxyI التي تعتبر مثبطات بلمرة فعالة وبصورة مذهلة وجد أنه قادر على التنشيط أو إعادة التنشيط والقدرة على إعادة الدوران لجهاز التقطير إلى حد أكبر من الممكن في حالة المثبتات الأخرى.

(٢) جزء الغلاية العالى الذى له درجة غليان أعلى من الإستيرين ويحتوى على النظام المثبت يتراكم فى قاعدة من أعمدة التقطير n ؛

(٣) يعاد دوران تيار فرعى من جزء الغلاية العالى ويقدم فى تيار عكسى لعمود تقطير واحد على الأقل من عمود التقطير n ؛

٥ (٤) يفرغ باقى جزء الغلاية العالى من العملية.

يُعتبر الخليط المحتوى على الإستيرين المستخدم فى عملية الإختراع الحالى عامة خليط منتج صناعى، حيث يعزل الإستيرين بالتقطير. المثال المفضل هو الإستيرين الخام، باختصار يحصل على خليط خام فى إنتاج الإستيرين من الإثيل بنزين ويحتوى بالإضافة إلى الإستيرين والإثيل بنزين، على كميات ثانوية من التولوين، البنزين، الكيوسين و/أو α -مثيل إستيرين. بالإضافة، يحتوى الإستيرين الخام أيضا، نموذجيا على كمية إلى ٣٪ بالوزن، مثل من ٠,٥ إلى ١,٢٪ بالوزن، معتمدة على الإستيرين، للمكونات ذات درجة غليان أعلى من الإستيرين (معروفة كغلايات أعلى)، مثل إستيلبينات، أوليجومرات إستيرين وبوليمرات إستيرين وأيضا ثنائى فينيل إيثان و ٢-فينيل نفتالين.

١٥ تحتوى الخلطات النموذجية التى يمكن منها إسترداد الإستيرين بعملية الإختراع المعروض على، مثلا، التركيبات الآتية: ١٪ بنزين، ٢٪ تولوين، ٤٠٪ إثيل بنزين، ٥٦٪ إستيرين و ١٪ غلايات أعلى.

بسبب تقاربية نقاط غليان الإستيرين والإثيل بنزين (٤٥ و ١٣٦ مئوية، على التوالى، فى ضغط جوى) والنقاء العالى المطلوب من الإستيرين، يتطلب كفاء فصل عالية فى التقطير. طبقا للإختراع، تنفذ التنقية بالتقطير فى مجموعة أجهزة متصلة على تعاقب من أعمدة تقطير n ، حيث يمتد المنتج السفلى من عمود التقطير فى كل الحالات فى عمود التقطير الثانى مع التيار. يفضل أن تكون نقطة التغذية فى المنطقة الوسطى من العمود. يمتد الخليط المحتوى على الإستيرين كتيار تغذية فى العمود الأول. تعتبر الكمية المتغيرة n عدد صحيح موجب $2 \leq n$ وتدل على عدد أعمدة التقطير فى مجموعه الأجهزة المتصلة على تعاقب. عامة يفضل أن تكون n من ٢ إلى ٤، مثل ٢ أو ٣. فى عمود التقطير n ، يأخذ الإستيرين النقى عامة من القمة، لكن تكون لمكونات الإستيرين الخام درجات غليان منخفضة عن الإستيرين المأخوذ من القمة فى التيار العكسى لأعمدة التقطير من عمود n . يمكن أن يمر المنتج السفلى من عمود n إلى مكثف، مثل مبخر بغشاء رقيق أو مبخر متوهج، لعزل الكمية المتبقية من الإستيرين و/أو المثيل إستيرين. يمكن تكسير أيضا جزء الغلاية

التقطير في مجموعه الأجهزة المتصلة على تعاقب. عامة يفضل أن تكون n من ٢ إلى ٤، مثل ٢ أو ٣. في عمود التقطير n، يأخذ styrene النقي عامة من القمة، لكن تكون لمكونات styrene الخام درجات غليان منخفضة عن styrene المأخوذ من القمة في التيار العكسي لأعمدة التقطير من عمود n. يمكن أن يمر المنتج السفلي من عمود n إلى مكثف، مثل مبخر بغشاء رقيق أو مبخر متوهج، لعزل الكمية المتبقية من styrene و/أو methylstyrene. يمكن تكسير أيضا جزء الغلاية المنخفض المتحصل عليه بهذه الطريقة في عمود الإنشاء. يمكن التعرف تماما على الترتيب والتوصيل لأعمدة التقطير الفردي لتنفيذ عملية الإختراع الحالي بواسطة شخص ماهر بالإعتماد على خبرته.

شرح مختصر للرسومات

١٠ وصف ترتيب نموذجي للتقطير الصناعي لأجل styrene في Kunststoff-Handbuch، جزء ٤ (polystyrol)، قسم 2.3.1.4 ٣٠ وما بعده (ميونيخ ١٩٩٦). يعرض تقطير الوحدة الصناعية التي يمكن إستخدامها طبقا للإختراع المعروف في شكل ١ ويحتوى، مثلا على، عمود ١ benzene (toluene) الذي إليه يمد خليط من، مثلا، styrene أساسا، ethylbenzene، benzene وtoluene ١، عمود ٢ ethylene، الذي يفيد في فصل وإستخلاص ethylbenzene ٢ وعمود ٣ styrene من styrene النقي ١٣ الذي يستخلص أخيرا. يزود عمود ٢ ethylbenzene وعمود ٣ styrene بغلايات ٢ب أو ٣ب، بإختصار لها قاعدة قادرة على التسخين.

٢٠ طبقا للإختراع الحالي، مثلا، يأخذ التيار الفرعي من قاعدة عمود ٣ ويضاف إلى تيار التغذية إلى عمود ١ و/أو ٢. في تجسيد مفضل، يمر المنتج السفلي من عمود ٣ إلى الأسهل المكون أساسيا من مواد تجهيز ٤ و ٥. هنا، ٤ تكون مكثف مشكل، مثلا، كمبخر ذو غشاء رقيق أو مبخر متوهج حيث يحرر تيار المنتج المأخوذ من قاعدة عمود ٣ من الغلايات. يمكن فصل الغلايات المنخفضة أيضا إلى styrene و α -(β -)methylstyrene في عمود الإنشاء (غير معروض). يحصل على التيار الفرعي للمكثف من ٤ ويعرض إلى تخزين متوسط في ٥ بعد ذلك يعاد دورانه. يعرض شكل ٢ وحدة تقطير ممتد حيث يعالج مكثف جزء الغلاية العالي بالأكسجين، وفقا للتجسيم المفضل لعملية الإختراع. تحدد درجة الحرارة المناسبة للمنشط في مبادل الحرارة ٦.

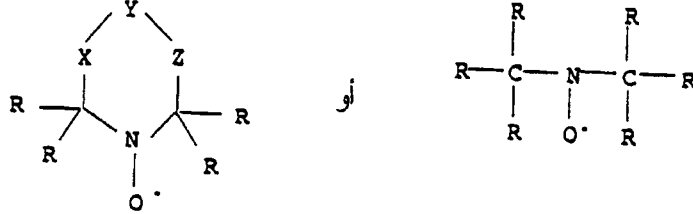
الوصف التفصيلي للإختراع

٢٥ طبقا للإختراع الحالي، ينفذ التقطير للخليط المحتوي على styrene في وجود نظام التثبيت المحتوي على جذور N-oxy. تعتبر جذور N-oxy جذور حرة ثابتة التي تفضل حتى الآن

ثانوى الذى تكون ذراته الهيدروجينية فى وضع α الذى له صلة بذرة النيتروجين المحتوية على مجموعة الأكسيل التى تستبدل بأكملها، مثلا، بمجموعات الكيل.

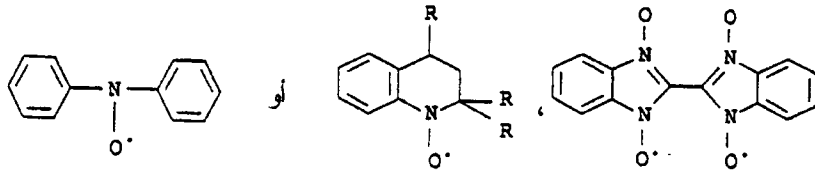
بالإضافة إلى جذور N-أكسيل، يحتوى النظام المثبت أيضا على محتويات أخرى مثل معوقات بلمرة أو منشطات توصف أسفل.

N-أكسيلات المناسبة، مثلا، لها الأشكال الآتية



حيث R تكون جذور الكيل، الكيل حلقى، ألكيل أو أريل متماثل أو مختلف لها حتى ٢٤ ذرة كربون، حيث يمكن أن تتصل جذور R النجمية لتشكيل جهاز حلقى X، Y و Z يكونوا منفصلين عن بعض، CR_2 ، $CROH$ ، $CR'(COOH)$ ، O ، S ، CO أو رابطة كيميائية، مع السابقة التى على الأكثر جذر واحد X، Y أو Z هو O أو S وتكون على الأكثر جذر واحد X، Y أو Z هو رابطة كيميائية. تكون R' جذر هيدروجين أو الكيل، الكيل حلقى، ألكيل أو أريل له إلى ٢٤ ذرة كربون. مثل، R هو جذر C_1-C_{20} ، بالأخص C_1-C_8 الكيل، C_5- أو C_6 جذر الكيل حلقى، جذر بنزيل أو جذر فنييل. تكون Z-Y-X، مثلا، $-(CH_2)_2-$ أو $-(CH_2)_3-$ ، $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$ ، $-CH_2-O-$ أو $-CH_2-CO-O-$.

جذور أخرى مناسبة هي التى بها بدائل أروماتية، مثل الأشكال الآتية

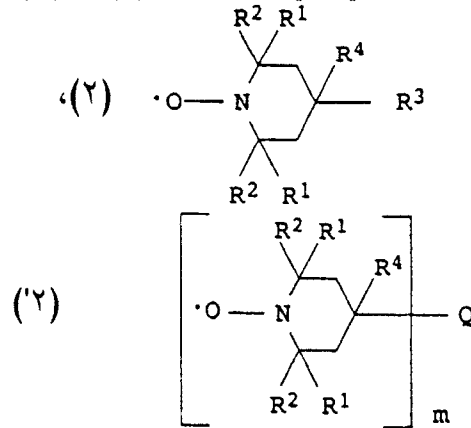


حيث يمكن أن تتكون كل الحلقات الأروماتية إضافيا من ١ إلى ٣ بدائل خاملة مثل C_1-C_4 -الكيل، C_1-C_4 -الكوكسى، إستر، أميد أو سيانو.

تقدم الأفضلية لإستخدام جذور N-أكسيل التى تشتق من أمينات حلقية، مثل من مركبات بيريدين أو بيروليدين، التى يمكن أن تحتوى على ذرة مختلفة مثل نيتروجين، أكسجين أو فضة فى الحلقة، حيث لاتكون مجاورة للنيتروجين أمين. تنتج إعاقه تجسيمية بواسطة بدائل فى موضعين متجاورين للنيتروجين أمين، مع بدائل مناسبة تكون جذور هيدروكربون التى تحل محل كل ذرات

حيث يمكن أن تتكون كل الحلقات الأروماتية aromatic rings إضافية من ١ إلى ٣ بدائل خاملة inert مثل alkyl -C₁-C₄، alkoxy -C₁-C₄، ester، amide أو cyano. تقدم الأفضلية لإستخدام جذور N-oxy التي تشتق من أمينات حلقية cyclic amines، مثل من مركبات piperidine أو pyrrolidine، التي يمكن أن تحتوي على ذرة مختلفة مثل نيتروجين، أكسجين أو فضة sulfur في الحلقة، حيث لا تكون مجاورة إلى amine nitrogen. تتج إعاقه تجسيمية بواسطة بدائل في موضعين متجاورين إلى amine nitrogen، مع بدائل مناسبة تكون جذور hydrocarbon التي تحل محل كل ذرات الهيدروجين الأربعة من مجموعات α-CH₂. أمثلة على هذه البدائل phenyl، cycloalkyl -C₃-C₆، benzyl وبالأخص، جذور alkyl -C₁-C₆، حيث يمكن أن تتصل أيضا جذور alkyl المرتبطة بذرة α- كربون نفسها ببعضها لتشكيل حلقة عضو ٥- أو ٦-. تكون N-oxy من amines المعاقة تجسيميا التي يفضل إستخدامها مشتقات 2,2,6,6-tetraalkylpiperidine.

تكون مركبات N-oxy المفضلة هي التي لها الصيغة (٢) أو (٢')



حيث تكون كل من R₁ و R₂ المنفصلين عن بعضهم، alkyl -C₁-C₄ أو phenyl أو تشكل R₁ و R₂ مع بعض مع ذرة الكربون التي ترتبط بها، حلقة hydrocarbon ring مشبعة، مستبدلة أو غير مستبدلة، من ٥ أو ٦ أعضاء، التي يمكن أن تحتوي على ١ أو ٢ ذرة متغيرة مختارة من بين O، S أو N وأيضا مجموعات keto ١ أو ٢،

R₃ هو amino، hydroxy، hydrogen، SO₃H، SO₃M، PO₃H₂، PO₃HM، PO₃M₂، جذور سيليكون عضوي organosilicon radicals أو جذر أحادي التكافؤ عضوي monovalent organic radical bound مرتبط مع كربون، أكسجين أو نيتروجين الأفضل أن تكون لها من ١ إلى ٣٦ ذرة، حيث M تكون معدن قلوي alkali metal، يفضل Li، Na أو K،

R₄ هو hydrogen، alkyl -C₁-C₁₂، alkoxy -C₁-C₁₂ أو تكون R₃ و R₄ مع بعض أكسجين.

أو تشكل R₃ و R₄ مع بعض مع ذرة الكربون التي بها hydrocarbon ring مشبعة، مستبدلة أو غير مستبدلة، من ٥ أو ٦ أعضاء التي يمكن أن تحتوي على ذرات متغيرة ١ أو ٢ مختارة من بين O، S أو N وأيضا مجموعات keto ١ أو ٢.

Q هو جذر عضوي أحادي التكافؤ monovalent organic radical bound مرتبط مع كربون، أكسجين أو نيتروجين والأفضل أن تحتوي على من ٢ إلى ١٠,٠٠٠ ذرة وبالأخص من ٤ إلى ٢٠٠٠ ذرة،

m هو من ٢ إلى ١٠٠، الأفضل ٢ أو ٣.

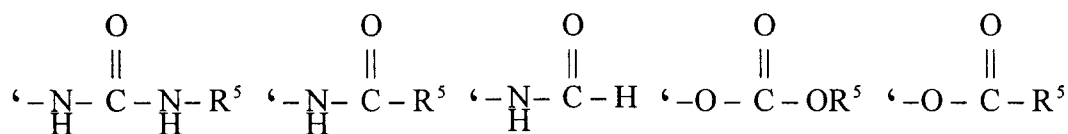
يمكن أن تكون R¹ و R² مجموعات alkyl -C₁-C₄ مثل methyl، ethyl، n-propyl، tert-butyl، sec-butyl، isobutyl، n-butyl، isopropyl، tetramethylene أو pentamethylene. يفضل أن يكون R¹ و R² هما مجموعات methyl. إن أمثلة من جذور R⁴ ملائمة هي hydrogen، مجموعات C₁-C₄-alkyl المذكورة أعلاه وأيضا

Pentyl، sec-pentyl، tert-pentyl، neopentyl، 2,3-dimethylbut-2-yl، hexyl، 2-methylpentyl، heptyl، 2-methylhexyl، 2-ethylhexyl، octyl، isooctyl، 2-ethylhexyl، nonyl، 2-methylnonyl، isononyl، 2-methyloctyl، decyl، isodecyl، 2-methylnonyl، undecyl، isoundecyl، dodecyl and isododecyl.

تكون الجذور R³ المفضلة هي hydrogen،

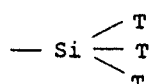
مجموعات alkyl -C₁-C₂₀ مثل methyl، ethyl، n-propyl، isopropyl، n-butyl، hydroxy، pentyl، isobutyl.

مجموعات alkoxy -C₂-C₂₀ مثل methoxy، ethoxy، propoxy و t-butoxy،



حيث R⁵ هو alkyl -C₁-C₁₂، aryl -C₆-C₁₂ أو aralkyl -C₇-C₁₄، وأيضا جذور سليكون

عضوي organosilicon radicals ذات الصيغة

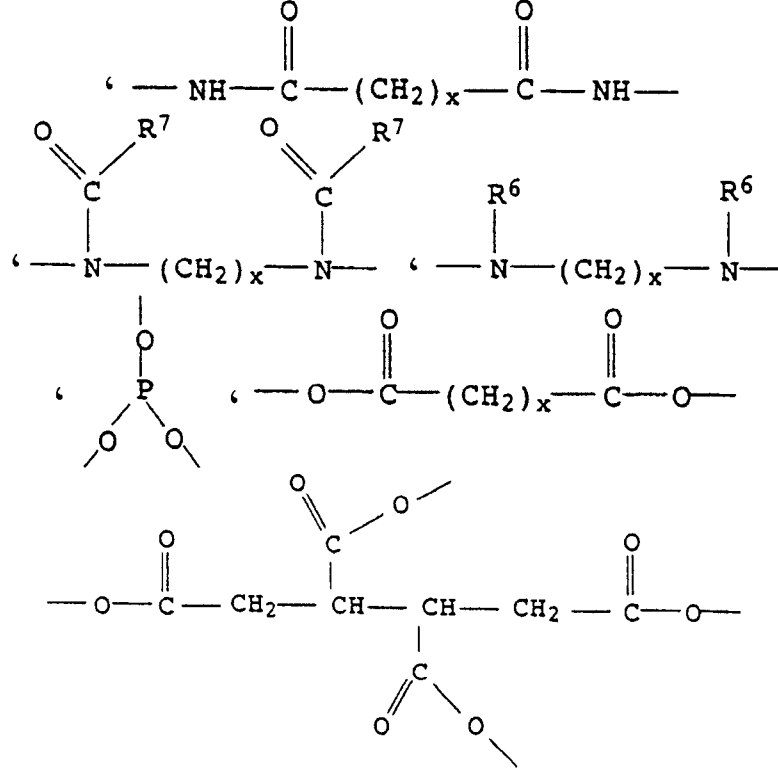


حيث يمكن أن تكون مجموعات T متماثلة أو مختلفة وتكون $-C_1-C_{12}$ alkyl أو phenyl.

أمثلة على جذور السليكون العضوي هي $-Si(CH_3)_3$ و $-Si(C_2H_5)_3$.

يمكن أن تمثل R_3 أو R_4 مع بعض ذرة الكربون التي إليها يلتحق، مثلا، 

تكون جذور Q المفضلة، مثلا، هي المجموعات الآتية



حيث ١٠

R_6 هو $-C_1-C_{12}$ alkyl،

R_7 هو hydrogen أو $-C_1-C_{18}$ alkyl،

x هو من ١ إلى ١٢

١٥ تحتوي N-oxyls المناسبة أيضا على مركبات أوليغومرية أو بوليمرية polymeric التي بها polysiloxane كسلسلة polymer أساسي وتستبدل في الحلقة الجانبية بمجموعات N-oxyl المشتقة من 2,2,6,6-tetraalkylpiperidine. هنا، تكون مجموعة N-oxyl المفضلة هي مجموعة 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl. يمكن أن تتواجد أمثلة N-oxyls التي يمكن استخدامها أيضا طبقا للإختراع الحالي في الطلب الدولي WO ١٧٠٠٢/٦٩. بالإضافة إلى ذلك يمنح هذا المنشور أمثلة من تركيبات مركبات أمينية amino التي تعتمد عليها

٢٠. N-oxyls

تكون جذور N-oxyl الإضافية التي تكون مناسبة طبقا للإختراع الحالي هي جذور N-oxyl المذكورة في براءة الإختراع الألمانية DE ١٩٦٥١٣٠٧ كمقوم من الخليط المكشوف هناك. تندمج هنا المحتويات الكاملة لهذا المنشور بالمرجع.

تكون مركبات nitroxyl المفضلة هي الآتية:

- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine, ٥
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-ol,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-one,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl acetate,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl 2-ethylhexanoate,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl stearate, ١٠
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-4-yl benzoate,
- 1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl (4-tert-butyl) benzoate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) succinate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) adipate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) sebacate, ١٥
- bis (1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) n-butylmalonate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) phthalate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) isophthalate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) terephthalate,
- bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)hexyhydroteterephthalate ٢٠
- N,N'-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)adipinamide,
- N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) caprolactam,
- N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) dodecylsuccinimide,
- 2,4,6-tris[N-butyl-N-(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl) s-triazine,
- N,N'-bis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-4-yl)-N,N'-bis-formyl-1,6- ٢٥
- diaminohexane,
- 4,4'-ethylenebis(1-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperazin-3-one) and

tris (2,2,6,6-tetramethyl-1-oxyl-piperidin-4-yl) phosphite.

يمكن تحضير جذور N-oxyl المستخدمة طبقا للإختراع الحالي بواسطة خطوات تركيب مختلفة معروفة جوهريا. تستعمل طريقة تحضير مناسبة أكسدة oxidation الأمين الثانوي secondary amine الذي تتحول مجموعته NH بالأكسدة إلى مجموعة N-oxyl مناظرة. تكون عوامل الأكسدة المناسبة هي peroxide مثل H_2O_2 ، t-butyl hydroperoxide، peracids، cumene hydroperoxide، metachloroperbenzoic acid، paranitroperbenzoic acid، peracetic acid، α -chloroperbenzoic acid أو magnesium monoperoxyphthalate. يمكن تنفيذ الأكسدة في مذيب solvent غير نشط مثل CH_2Cl_2 ، petroleum ether، toluene، xylene أو benzene.

يعرف أصل الأمينات الثانوية secondary amines إما من الأدبيات أو يمكن أن تحضر بسهولة من شخص ماهر في فن التركيبات الكيميائية العضوية بتعديل طرق معروفة جوهريا. تكشف براءة الإختراع DE رقم ١٩٦٥١٣٠٧ عن تحضير جذور N-oxyl المختلفة التي تعتبر مناسبة للإستخدام طبقا للإختراع الحالي.

عندما يمد تيار تغذية، الخليط المحتوي على styrene إلى عمود التقطير الأول. يمكن للخليط المحتوي على styrene أن يمتزج مع نظام التثبيت المحتوي على جذور N-oxyl. هذا يكون طبيعيا في حالة، مثلا إنتاج خليط محتوي على styrene، يكشف خليط التفاعل الغازي المحتوي على styrene مستخدما خليط يحتوي على styrene خام سائل. بالتبادل أو بالإضافة، يمكن تقديم نظام التثبيت في تيار عكسي على الأقل عمود تقطير واحد من عمود تقطير n. يمكن على نحو مساعد أن يمتزج جهاز التوازن في التغذية إلى عمود التقطير أو أيضا يقدم إلى قاعدة العمود.

تعتبر جذور N-oxyl والمكونات الاختيارية لنظام المثبت مركبات غير متطايرة نسبيا. لهذا السبب، يتراكم جزء الغلاية العالي المحتوي على نظام المثبت في قواعد عمود التقطير n. عامة، يحتوي جزء الغلاية العالي على مقومات لها درجة غليان عالية نسبيا من الخليط المحتوي على styrene و/أو أوليغومرات الإستيرين styrene oligomers التي تتشكل إلى إمتداد قليل أثناء التقطير. في حالات خاصة، يمكن مزج المذيب solvent الذي له درجة غليان أعلى من درجة غليان styrene ويتراكم في جزء الغلاية العالي حتى يفيد كحامل لنظام المثبت في الخليط المحتوي على styrene قبل التقطير.

طبقا للإختراع الحالي، يعاد دوران التيار الفرعي لمحلول نظام المثبت في جزء الغلاية العالي الذي يتراكم في قاعدة عمود التقطير n ويضاف في التغذية إلى تيار عكسي عمود تقطير واحد من عمود التقطير n. يمكن تقسيم التيار المعاد دورانه ويضاف عند أغلب النقاط، مثلا إلى تغذية العمود الأول وتغذية العمود الثاني. في الحالة المفضلة للتقطير في أعمدة التقطير المتتالية، تعطى الأفضلية إلى إضافة من ٥٠ إلى ١٠٠٪ بالوزن من جزء الغلاية العالي المعاد دورانه في التغذية إلى عمود التقطير الأول ومن ٥ إلى ٥٠٪ بالوزن من جزء الغلاية العالي المعاد دورانه في التغذية إلى عمود التقطير الثاني. يمتزج على نحو مفيد محلول نظام المثبت المعاد دورانه بالتغذية إلى عمود التقطير عكس التيار؛ مع ذلك، يمكن أيضا تقديم المحلول المعاد دورانه مباشرة إلى قاعدة عمود التقطير عكس التيار.

بصفة عامة، يفضل تركيز جزء الغلاية العالي المأخوذ من عمود التقطير n، باختصار المحرر من الغلايات المنخفضة، قبل إعادة التقطير أو التفريغ. تعتبر أمثلة الأجهزة المناسبة لهذا الغرض هي مباخر بغشاء رقيق أو مباخر متوهجة. يمكن تكسير أيضا جزء الغلاية المنخفض المتحصل عليه هنا إلى styrene و α - أو β -methylstyrene في عمود الإنشاء. الأفضل أن يكون محتوى α -methylstyrene من محلول نظام المثبت المعاد دورانه أقل من ٣٪ بالوزن، مثل من ٠,٠١ إلى ٢٪ بالوزن. يمكن أن تؤدي النسبة الأعلى من α -methyl من محلول نظام المثبت المعاد دورانه في بعض الظروف إلى محتوى α -methylstyrene من جزء styrene النقي المأخوذ من قمة عمود التقطير n المرتفع إلى درجة غير مطلوبة. يجعل تركيز جزء الغلاية العالي كما ذكر أعلاه قبل إعادة الدوران محتوى α -methylstyrene ينخفض بسرعة إلى القيم المحددة. بعد التركيز، يكون تركيز جذور N-oxy في جزء الغلاية العالي عامة من ٠,٢ إلى ١٠٠ جم/لتر.

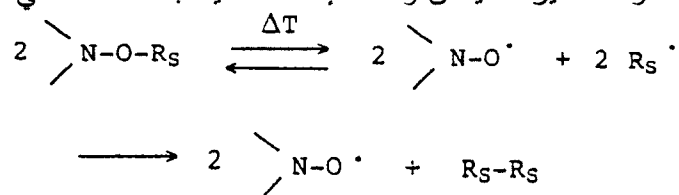
تقدم كمية نقية من نظام المثبت المحتوي على جذور N-oxy بدون إستمرارية أو بإستمرارية مع بعض مع التغذية إلى العمود الأول أو بالإضافة إلى واحد من الأعمدة لإستبدال كمية من نظام المثبت المنزوع من الجهاز في التيار الفرعي لجزء الغلاية العالي المفرغ من قاعدة عمود تقطير n. يمكن إضافة الكمية المكملة من جذور N-oxy ومكونات أخرى ممكنة من نظام المثبت كما يلي أو في شكل محلول في مذيب solvent مثل الماء، C_1 - C_6 -alkanol مثل methanol، ethanol، propanol أو n-، i-، أو t-butanol، إذا طلب في خليط مع ماء، ketones مثل acetone، methyl ethyl ketone، methyl propyl ketone أو methyl butyl ketone، methyl glycol مثل diols، ethylene glycols، dialkyl ethers أو monoalkyl، propylene glycol أو أوليجوميرية

oligomeric أو بوليمرية polymeric و propylene glycols أو إثيرات الكيلاية diamines، alkyl ethers مثل ethylene diamine أو propylene diamine أو مشتقاتها monoalkylimino أو dialkylimino، ethylene diamines أوليجومرية oligomeric بوليمرية polymeric أو مشتقاتها الكيل أمينية alkylimino. مع ذلك، عند تنقية الخليط المحتوي على styrene يفضل استخدامه كوسيط مذيب solvent أو معلق للنظام المثبت. هكذا يمكن استخدام الخليط المتحصل عليه في إزالة الهيدروجين من ethylbenzene، الذي يتكون في الغالب من styrene، ethylbenzene، toluene ومركبات أروماتية aromatics مستبدلة أخرى لهذا الغرض. يقدم على نحو مساعد محلول من النظام المثبت في التغذية إلى عكس تيار عمود التقطير من عمود التقطير n، مثلا يخلط مع هذا. هكذا، مثلا، يمكن تقديم قياس مستمر لمحلول جذر N-oxy في التغذية إلى عمود التقطير الأول و/أو الثاني.

من الأفضل استخدام جذور N-oxy في كمية يكون بها تركيز جذور N-oxy في قاعدة كل عمود تقطير على الأقل ٠,١ جزء في المليون، بالأخص من ١ إلى ٥٠٠ جزء في المليون، الأفضل من ٥ إلى ١٥٠ جزء في المليون تم تحضير الكمية في قاعدة عمود التقطير من كميات جذر N-oxy المعاد دورانها والمضافة حديثا.

تعتبر جذور N-oxy المستخدمة طبقا للإختراع الحالي مثبتات فعالة لبلمرة styrene وتخدم بقوة تكوين بلمرة styrene أثناء التقطير. لذلك يكون لجزء الغلاية العالي في عمود التقطير n، حتى بعد التركيز، لزوجة منخفضة مطلوبة، حيث يمكن إعادة دوران تيارات فرعية كبيرة نسبيا بدون مشاكل. تكون درجة الحرارة في قاعدة عمود التقطير n عامة أعلى من التي في قاعدة أقسام أعمدة عكس التيار، تقطر الأجزاء لأن لها درجات غليان أقل من التي لأجل styrene في أعمدة عكس التيار لكن يأخذ styrene عند قمة عمود n. يتوقع أن ينفذ إعادة التنشيط الجزئي لجذور

N-oxy في قاعدة عمود التقطير n. يمكن وصف إعادة التنشيط بالمخطط التالي:



حيث R_S هو مجموعة عضوية organic تحتوي على واحد أو أكثر من جذور styrene. يمكن تكسير الرابطة بين مجموعة R_S وذرة الأكسجين من جذر nitroxyl عكسيا عند درجة حرارة

مرتفعة. عند درجة الحرارة المرتفعة، يوجد، في تفاعل متوازن، تركيز حالة ثابتة لجذور R_3 الحرة التي يمكن جمعها في أزواج حتى تحرر جذور nitroxyl مرة ثانية.

كإجراء لإعادة الدوران طبقا للإختراع الحالي لجذور N-oxyI التي تكون موجودة في تيار إعادة دوران جزء الغلاية العالي، من الممكن معرفة عدد دورات Z التي يمر إليه جذور N-oxyI في المتوسط، عبر عمود تقطير (n-1). يرتبط عدد دورات Z بواسطة المعادلة القادمة بنسبة X لجزء الغلاية العالي المعاد دورانه، معتمدا على الكمية الكلية لجزء الغلاية العالي، المتحصل عليه في قاعدة عمود التقطير n.

$$Z = \frac{1}{1-x}$$

الأفضل، أن تمر جذور N-oxyI عبر عمود تقطير (n-1) في معدل على الأقل ١,٤ ضعف في، الأفضل ٢ ضعف، بالأخص ٢,٥ ضعف، بالأخص يفضل ٣ ضعف. تتوافق عدد الدورات المذكورة عامة مع نسب أكثر من ٠,٣، الأفضل أكثر من ٠,٥، بالأخص أكثر من ٠,٦، الأفضل خصيصا أكثر من ٠,٦٧ من المحلول المثبت المعاد دورانه. عامة تعطي الأفضلية لإعادة الدوران من ١٠ إلى ٩٠٪ بالوزن، الأفضل من ٣٠ إلى ٨٥٪ بالوزن، بالأخص من ٥٠ إلى ٨٠٪ بالوزن، من جزء الغلاية العالي المتحصل عليه في قاعدة عمود تقطير n.

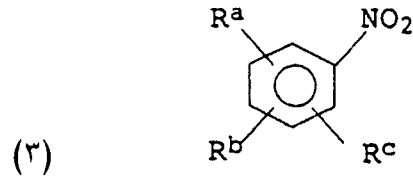
عرضت دراسات ESR أنه يمكن تنفيذ إعادة تنشيط جيد خصيصا للمحلول المثبت المعاد دورانه إذا سخن التيار الفرعي إلى أعلى من ١٣٠° مئوية قبل إعادة الدوران. في تجسيد مفضل لعملية الإختراع الحالي، لذلك يسخن التيار الفرعي لمحلول جهاز حفظ التوازن إلى أعلى من ١٣٠° مئوية، بالأخص من ١٣٥°-١٦٠° مئوية، قبل إعادة الدوران. ينفذ التسخين على نحو مساعد لمدة من ١ إلى ٣٠ دقيقة، الأفضل من ١٠ إلى ٦٠ دقيقة.

في تجسيد مفضل آخر لعملية الإختراع الحالي، يحتوي نظام المثبت أيضا على الأقل على معوق بلمرة. تعتبر معوقات البلمرة مواد لا تخمد البلمرة البدائية الحرة أساسا من styrene monomers كاملا لكن تختزل معدل البلمرة. يكون لجمع جذور N-oxyI حتى تستخدم طبقا للإختراع الحالي مع على الأقل معوق بلمرة واحد فائدة أنه إذا إنخفض تركيز جذور N-oxyI تحت القيمة البدائية المطلوبة للنشط الفعال، على سبيل المثال في حالة خلل إنتاج، لا تحدث بلمرة فجائية للمونومرات الموجودة في النظام، حيث يمكن أخذ إجراءات معاكسة إذا كان ضروريا. يظهر جمع جذور N-oxyI مع معوق البلمرة تأثير مشترك أيضا، باختصار تكمل كل التقنيات المختلفة للعملية بعضها البعض حيث يتحقق تأثير ثبط بلمرة أعلى عند التركيز الكلي نفسه

لنظام المثبت عند استخدام جمع من جذور N-oxyI مع معوق البلمرة من التحقيق باستخدام جذور N-oxyI فقط أو معوق البلمرة فقط. من الأفضل استخدام معوق البلمرة في كمية من ٥٠ إلى ٢٠٠٠ جزء في المليون، معتمدا على styrene. الأفضل أن تكون نسبة جذور N-oxyI إلى معوق البلمرة في معدل من ٢٠:١ أو ١:٢٠.

تكون مثبطات البلمرة المناسبة، بالأخص، مركبات aromatic nitro، بالأخص هذه ذات الصيغة

٣



حيث

يكون كل من R^a ، R^b ، و R^c منفصلين عن بعضهم، hydrogen، C_1-C_6 -alkyl، halogen أو

جذر من الصيغة SO_3H ، SO_4H ، CHO ، $COOH$ ، NO_2 ، OH ، NCO ، SCN ، CN ،

حيث يمكن أن تكون الحلقة الأروماتية benzo- مندمج.

أمثلة على المركبات المناسبة

1,3-dinitrobenzene, 1,4-dinitrobenzene, 2,6-dinitro-4-methylphenol, 2-nitro-4-methylphenol, 2,4,6-trinitrophenol, 2,4-dinitro-1-naphthol, 2,4-dinitro-6-methylphenol, 2,4-dinitrochlorobenzene, 2,4-dinitrophenol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphenol, 4-cyano-2-nitrophenol or 3-iodo-4-cyano-5-nitrophenol.

تعطي الأفضلية لإستخدام مركبات aromatic nitro مثل

2,6-dinitro-4-methylphenol, 2-nitro-4-methylphenol, 2,4-dinitro-6-sec-butylphenol or 2,4-dinitro-6-methylphenol.

يمكن أن يحتوي نظام المثبت في عملية الإختراع الحالي أيضا على واحد أو أكثر من مثبّات

مساعدة مختارة من مجموعة مكونة من مركبات aromatic nitroso، phenothiazine،

hydroquinones، quinones، hydroquinones وإثيراتها، ethers، phenols وإثيراتها، hydroxylamines،

و phenylenediamines.

تعتبر المثبّات المساعدة المناسبة أيضا phenols مستبدلة أو hydroquinones، مثلا الآتي:

4-tert-butylcatechol, methoxyhydroquinone, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, n-

octadecyl β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 1,1,3-tris(2-methyl-4-

hydroxy-5-tert-butylphenyl)butane, 1,3,5-trimethyl-2,4,6-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)-benzene, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl) isocyanurate, 1,3,5-tris[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionyl-oxyethyl isocyanurate, 1,3,5-tris(2,6-dimethyl-3-hydroxy-4-tert-butylbenzyl)isocyanurate or pentaerythrityl tetrakis[β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate]. ٥

في التجسيد المفضل لعملية الاختراع الحالي، يحتوي أيضا النظام المثبت على منشط بالإضافة إلى جذور N-oxyI المستخدم طبقا للاختراع الحالي. يعتبر المنشط مركب كيميائي الذي يمكن أن يزيد تأثير جذور N-oxyI بواسطة، مثلا، تفاعلات مركب التحفيز catalyzing combination من جذور حرة.

١٠ يفضل أن يستخدم المنشط في كمية من ٠,٠١ إلى ٢٠٪ بالوزن، المعتمد على جذور N-oxyI. تعتبر المنشطات المناسبة، بالأخص، مركبات حديد iron compounds أو مركبات معدن إنتقالي transition metal compounds، خاصة التي تكون موجودة في حالات أكسدة مختلفة. تختار مركبات الحديد المفضلة المناسبة كمنشط من مجموعة مكونة من

(أ) carbonylferrates و iron carbonyls

(ب) organometallic iron carbonyl compounds ١٥

(ج) ferrocene compounds مستبدلة وغير مستبدلة،

(د) iron compounds لها مركبات ترابطية ligands التي تحتوي على، ذرات أو كسجين، نتروجين، كبريت أو فوسفور أو خليط من ذلك،

(هـ) iron halide و pseudohalide compounds.

٢٠ أمثلة على مركبات مجموعة (أ) diiron nonacarbonyl، $\text{Fe}(\text{CO})_5$ iron pentacarbonyl، $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$

hexairon octadecacarbonyl و $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ triirondodecacarbonyl، $\text{Fe}_6(\text{CO})_{18}$

التي تكون كلها مذابة في طبقة وسطى قطبية قليلا أو غير قطبية. أمثلة إضافيا يمكن

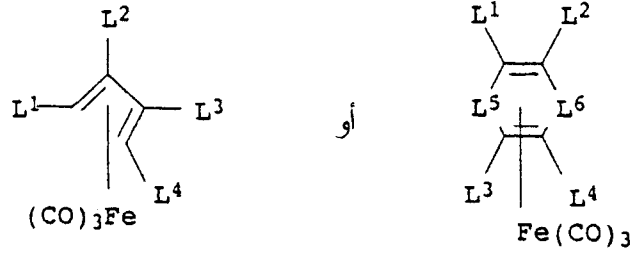
ذكرها carbonylferrates مثل $\text{M}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ ، $\text{M}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_8$ و $\text{M}_2\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}$ ، حيث M تكون

واحدة مطابقة alkali metal أو alkaline earth metal. تعطي الأفضلية لإستخدام مركبات Na

متناظرة. ٢٥

تكون مركبات organometallic iron carbonyl compounds من المجموعة (ب) مثل

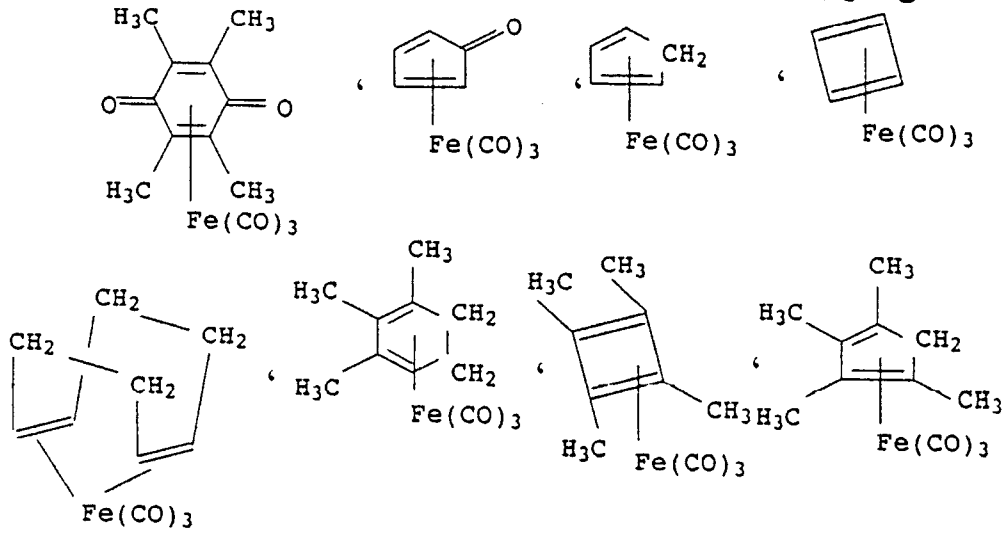
مركبات لها الصيغة



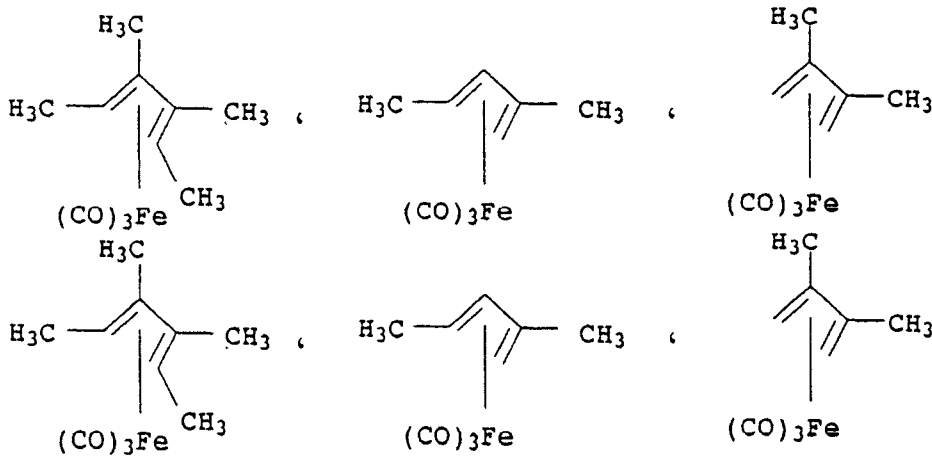
حيث تكون للمتغيرات المعاني التالية:

تكون L^1-L^4 hydrogen، alkyl -C₁-C₄، methyl، ethyl، propyl أو t-butyl
تكون L^5 ، L^6 -(CH₂)_n أو -CO-، حيث تكون n في L^5 و L^6 منفصلين صفر، ١، ٢ أو ٣.

أمثلة على المركبات المناسبة:



وأيضا



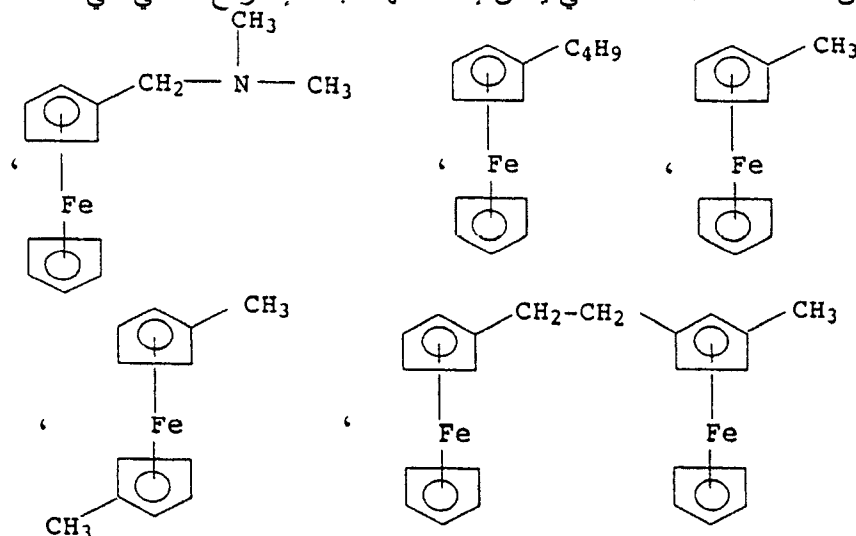
١٠ مواد أخرى من هذه المجموعة يمكن إستخدامها مركبات حديد ثنائية النواة مثل $[H_5C_5Fe(CO)_2]_2$ ،
 $[H_5C_5Fe(CO)_2]_2$ ، وحديدات $M[Fe(CO)_2(C_5H_5)]$ و $M[Fe(CO)_2(H_3C)_5C_5]$ المشتقة منهم،

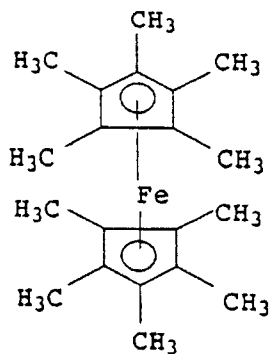
حيث، كما هو أعلاه، تكون M متكافئ واحد من alkali metal أو alkaline earth metal وتعطي الأفضلية لإستخدام مركبات Na متناظرة.

تحتوي مركبات المجموعة جـ) المستخدمة طبقا للإختراع الحالي على ferrocene نفسه أو مشتقات ferrocene المستبدلة على واحد أو كلا حلقات cyclopentadienyl. إنه من الممكن أيضا استخدام مشتقات dimeric ferrocene. هنا ترتبط وحدات ferrocene المنفردة بواسطة ذرة كربون من كل حلقة cyclopentadienyl بطرق من رابطة كيميائية أو جسر methylene، ethylene، propylene، butylene أو phenylphosphine.

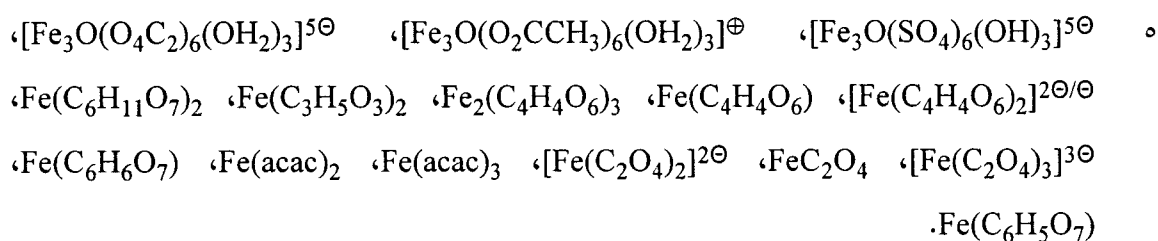
تكون البدائل الممكنة من حلقات cyclopentadienyl هي جذور C₁-C₄-alkenyl، C₇-C₁₀-aroyl، جذور C₁-C₄-alkyl مثل methyl، ethyl، n-propyl، i-propyl، n-butyl، tert-butyl أو sec-butyl. بالإضافة لذلك، يمكن إستبدال مجموعات واحدة أو إثنين CH₂ أو CH₃ في هذه البدائل بواسطة O، NH، NCH₃ أو OH، NH₂. تلتحق هذه الذرات المتغيرة أو الجزيئات المحتوية على ذرات مختلفة بذرات كربون. أيضا من الممكن إستبدال مجموعات CH₂ واحد أو إثنين بواسطة CO أو إستبدال مجموعات CH₃ واحد أو إثنين بواسطة CN. كذلك، إنه من الممكن أن تعمل جذور diphenylphosphino كبدايل على حلقات cyclopentadienyl، إذا طلب بالإضافة إلى المجموعات المذكورة أعلاه.

أمثلة عن مشتقات ferrocene التي يمكن إستخدامها طبقا للإختراع الحالي هي



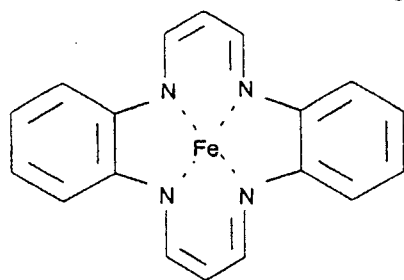


كمركبات المجموعة د)، يمكن إستخدامها، مثلا، مركبات أو أملاح من Fe(III)/Fe(II) مع مركبات ترابطية محتوية على O مثل lactate، tartrate، citrate، oxalate، acetate، sulfate، gluconate أو acetylacetonate (acac)، بمعنى مركبات مثل



يمكن أن تكون أيضا مركبات ترابطية محتوية على O، الغالبة أو السائدة، cyclic polyethers مثل spherands، cryptands، cryptaspherands، hemispherands، coronands أو ممثليين بسلسلة مفتوحة من هذه ethers وأيضا podands.

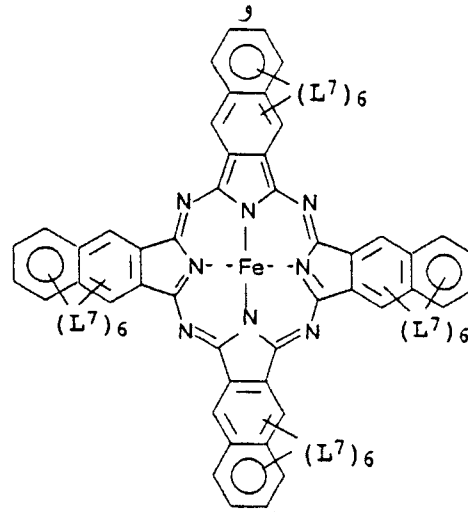
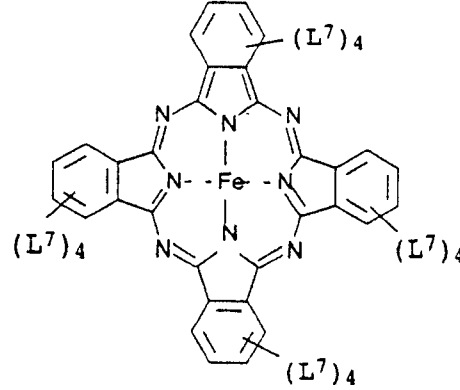
إنه من الممكن أيضا إستخدام مركبات لها مركبات ترابطية كلاسيكية تحتوي على N مثل (npy) 1,8-naphthopyridine ، (phen) 1,10-phenanthroline ، (en) ethylenediamine و (bipy) 2,2'-bipyridyl و (taa) dibenzo[b,i]-1,4,8,11-tetraaza-(14)annulene مركبات مثل $[Fe(phen)_3]^{2\oplus/3\oplus}$ ، $[Fe(en)_3]^{2\oplus/3\oplus}$ ، $[Fe(en)_2(H_2O)_2]^{2\oplus/3\oplus}$ ، $[Fe(en)(H_2O)_4]^{2\oplus/3\oplus}$ و $[Fe(bipy)_4]^{2\oplus/3\oplus}$ ، $[Fe(npy)_4]^{2\oplus/3\oplus}$



(Fe(taa))

تعرف أيضا مركبات iron ذات مركبات porphyrin الترابطية المستبدلة من المواد المطبوعة (مثل Chem, B. Mennier, جزء ٩٢ (٨)، صفحة ١٤١١-١٤٥٦ ١٩٩٢) أخرى محتوية على

N هي phthalocyanine ومشتقات ذلك، مثل



تكون جذور L^7 ، منفصلة عن بعض، $SONH_2$ ، SO_3H ، halogen، hydrogen، $CONH(C_1-C_{12} \text{ alkyl})$ ، $CONH_2$ ، $SO_2N(C_1-C_{12} \text{ alkyl})_2$ ، $SO_2NH(C_1-C_{12} \text{ alkyl})$ ، C_1-C_{12} -alkoxy أو C_1-C_{12} -alkyl، hydroxy، cyano، $CON(C_1-C_{12} \text{ alkyl})_2$ ، C_1-C_{12} -alkylthio. الهالوجينات المفضلة هي Cl و Br. ١٠

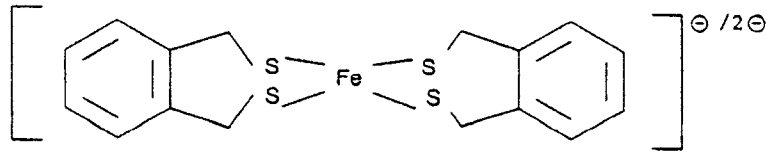
تعطى المركبات الترابطية المحتوية على O،N مثل ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) أو nitrilotriacetic acid (NTA) مركبات مثل $[Fe(EDTA)(H_2O)]^{2-}$ ، $[Fe(NTA)(H_2O)_2]^{2-}$ أو $[Fe(NTA)(H_2O)_2]^{2-}$ ، وتعطى 8-hydroxyquinoline (quin) أو 5-methyl-8-hydroxyquinoline (H_3C -quin) مركبات مثل $[Fe(quin)_3]^{2-}$ أو $[Fe(H_3C\text{-}quin)_3]^{2-}$ ، التي يمكن إستخدامها بطريقة مماثلة. ١٥

مركبات iron أخرى يمكن إستخدامها طبقا للإختراع الحالي هي مركبات iron بقواعد Schiff من salicyl aldehydes.

تعرف طريقة تحضير هذه المركبات الترابطية المحتوية على O,N وعامة تنفذ بتكثيف α -hydroxyaldehydes الأروماتية aromatic أو الأروماتية المتغيرة heteroaromatic مع diamine أو polyamine أليفاتي aliphatic أو أروماتي aromatic. تتفاعل المركبات الترابطية بالتتابع مع ملح الحديد في محلول مائي.

مركبات حديد أخرى يمكن إستخدامها هي التي بها مركبات ترابطية ligands تحتوى على S،

مثل



أو $[Fe_4S_4(SR)_4]^{4\ominus/3\ominus}$ وأيضا مركبات من Fe(III)/Fe(II) مع ثنائى ثيوكرامات R_2NCS_2 مثل $[Fe(S_2CNR_2)_3]^\ominus$ ($R=CH_3, C_2H_5$).

إنه أيضا يمكن إستخدام مركبات من مجموعة د). من بين Fe halides، تعطي الأفضلية لإستخدام ملح Fe(II) و Fe(III) من Cl و Br، وأيضا مركبات $FeX_4^{\ominus/2\ominus}$ ($X=Cl, Br$). تحتوى مركبات Fe pseudohalide حتى تستخدم طبقا للإختراع الحالي على، مثلا، $[Fe(CN)_6]^{3\ominus}/Fe(CN)_6^{4\ominus}$ وأيضا مركبات thiocyanate من سلسلة $[Fe(SCN)_{3-x}(H_2O)_{3+x}]^{x\oplus}$ ($x = \text{صفر، ١، ٢}$).

كمقابلات لكل أيونات المركب المشحونة سلبيا، تعطي الأفضلية لإستخدام $H^\oplus, Na^\oplus, K^\oplus$ و $NH_4^\oplus$ ammonium ions وأيضا $N(CH_3)_4^\oplus$ ، وفي حالة hexacyanoferrates ليس فقط $K^\oplus$ لكن أيضا $Fe^{2\oplus}$ في حالة $[Fe(CN)_6]^{3\ominus}$ و $Fe^{3\oplus}$ في حالة $[Fe(CN)_6]^{4\ominus}$.

في حالة أيونات المركب المشحونة إيجابيا المذكورة، الأفضل تستخدم مقابلات $Br^\ominus, Cl^\ominus, I^\ominus, SO_4^{2\ominus}, H_3CCO_2^\ominus, CrO_4^{2\ominus}, BF_4^\ominus$ و $B(C_6H_5)_4^\ominus$.

في تجسيد آخر لعملية الإختراع الحالي، يعالج التيار الفرعي لمحلول نظام المثبت بالأكسجين قبل إعادة الدوران. يمكن تنفيذ المعالجة بالأكسجين عند من ٢٠° إلى ٢٠٠° مئوية، الأفضل من ٥٠° إلى ٧٠° مئوية وبالأخص من ١٠٠° إلى ١٥٠° مئوية. تكون المعالجة بالأكسجين على نحو مفيد بإستخدام خليط غاز يحتوي على أكسجين، بالأخص خليط غاز مكون جوهريا من أكسجين ونيتروجين وبه محتوى أكسجين من ٣ إلى ١٠٪ بالحجم. يكون خليط الغاز المحتوي على أكسجين

المناسب، مثلا، هواء أكسجين مستنفذ، يمكن تنفيذ المعالجة عند ضغط جوي أو ضغط جوي أعلى. تؤدي المعالجة بالأكسجين إلى تجديد فعال لجذور N-oxyl الحرة.

تكون الأجهزة المناسبة لتنفيذ معالجة الأكسجين هي كل الأجهزة التي تسمح لسائل، بالأخص السائل اللزج، أن يحضر في إتصال مباشر مع غاز، مثلا جهاز لضخ فقائيع الغاز خلال سائل، ٥ لحقن تيار الغاز في تيار السائل، إلخ. يمكن أيضا منح أوعية خلط مناسبة، مثل أوعية خلط منشطة. تعرض المواد الصناعية المناسبة لتنفيذ عملية الإختراع الحالي مع معالجة الأكسجين في شكل ٢.

سيوضح هنا الإختراع بالأمثلة الآتية.

مثال ١ ومثال ١ مقارنة

١٠ يقطر styrene الخام الذي له التركيبة الآتية في معدل ١٠٠ كجم/ ساعة في جهاز التقطير كما وضح في شكل ١. يستخدم مبخر بغشاء رقيق كمكثف ٤. يمتد محلول من جذر N-oxyl تحت في styrene الخام في تيار التغذية إلى عمود الأول حيث يكون تركيز جذور N-oxyl في قاعدة العمود الأول دائما في معدل من ٥ إلى ١٠٠ مجم/ كجم.

تركيبة styrene الخام:

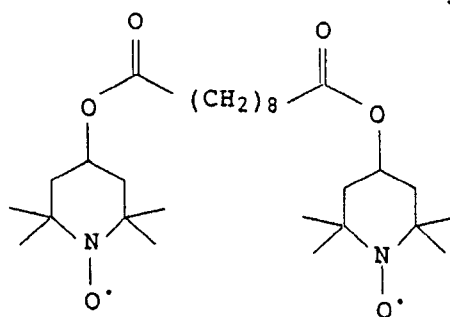
١٥ ١٪ بالوزن من benzene

٢٪ بالوزن من toluene

٤٠٪ بالوزن من ethylbenzene

٥٦٪ بالوزن من styrene

١٪ بالوزن من الغلايات العالية.



٢٠

سواء يطرح جزء الغلاية العالي من المبخر ذو الغشاء الرقيق (مثال ١ مقارنة) أو يعاد دوران ٦٥٪ من التيار الفرعي من جزء الغلاية العالي إلى عمود ethylbenzene ٢ (مثال ١). يعرض الجدول اللزوجة و styrene ومحتويات polymer لجزء الغلاية العالي من المبخر ذو الغشاء

الرقيق. تقاس اللزوجة باستخدام مختبر اللزوجة VT 2 من Karlsruhe, Haak MeBtechnik, Germany (سرعة دوران ضئيلة ٦٢,٥ دقيقة^{-١}؛ الجسم المدار ٣). يتحدد محتوى polymer في طبقية مع ASTM D 2121-95.

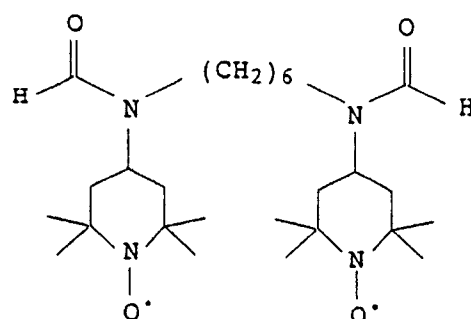
يمكن مشاهدة أنه في حالة إعادة دوران جزء الغلاية العالي طبقا للإختراع الحالي، يمكن حفظ اللزوجة ومحتويات polymer عند مستوى منخفض ثابت مطلوب. يحفظ في مثال ١ مع إعادة دوران جزء الغلاية العالي طبقا للإختراع الحالي، حوالي ١٥٪ من جهاز حفظ توازن N-oxyل مقارنة بالمثال المقارن بدون إعادة دوران.

جدول ١

مثال ١ مقارن					مثال ١					أيام
عدد %	styrene %	درجة إنصهار			عدد %	styrene %	درجة إنصهار			
		١٠٠م	٨٠م	٦٠م			١٠٠م	٨٠م	٦٠م	
-	٧,٧	١٥٠	٢٨٠	٥٤٠	٥	٩,٧	١٨٠	٢٢٠	٤٠٠	بداية مدة الملاحظة
-	٤,٧	١٧٥	٣١٠	٦٢٥	٥	٣,٣	٢١٠	٣٨٠	٨٠٠	٣٦+
-	٣,٩	٢٢٠	٣٧٠	٧٧٠	٦	٩,٤	١٧٠	٢٧٠	٦٠٠	٨٥+
-	٢,٦	٢٥٠	٤١٠	٨٠٠	٤	٨,٧	١٤٠	٢٨٠	٦٣٠	١٠٦+
-	٢,٧	٤٧٥	٨٠٠	١٣٠٠	٦	٩,٧	١٩٠	٣٣٠	٧٨٠	١٢٧+
-	٢,٩	٤٥٠	٧٠٠	١٢٥٠	-	٨,٨	١٩٠	٣٣٠	٦٥٠	١٥٧+
-	٢,٨	٢٠٠	٣٤٠	٦٠٠	-	٩,٤	١٢٠	١٩٠	٣٨٠	١٩٧+

مثال ٢ ومثال ٢ مقارن

١٠ يعاد مثال ١، ولكن يكون المثبت المستخدم جذر N-oxyل من الصيغة السفلى في جمع مع مركب حديد في شكل iron dibenzo[b, i]-1,4,8,11-tetraaza(14) annulene كمنشط. يستخدم جذر N-oxyل ومركب الحديد في نسبة وزن ٩٩,٩:٠,١.



١٥ تعرض اللزوجات و styrene ومحتويات polymer جزء الغلاية العالي من المبخر ذو الغشاء الرقيق في جدول ٢ الأسفل.

جدول ٢

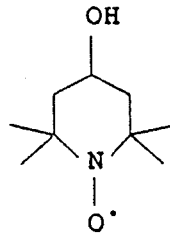
مثال ٢ مقارن					مثال ٢					
عديد %	styrene %	درجة إنصهار			عديد %	styrene %	درجة إنصهار			أيام
		١٠٠°م	٨٠°م	٦٠°م			١٠٠°م	٨٠°م	٦٠°م	
-	٤,١	٣٠٠	٤٨٠	٩٠٠	٦	٦,٧	٤٥٠	٦٥٠	١٠٥٠	بداية مدة الملاحظة
-	٣,٨	٢٧٥	٤٧٥	٩٠٠	٧	٤,٥	٥٥٠	٩٠٠	١٣٠٠<	٧+
-					٦	٣,٨	٢٥٠	٤٤٠	٩٠٠	٢١+
-	٤,١	٢٢٠	٣٨٠	٨٠٠	٦	٤,٦	٢١٠	٣٤٠	٧٠٠	٢٨+
-	٤,٣	١٥٠	٢٣٠	٦٠٠	٧	٣,٩	١٧٥	٣٢٠	٦٨٠	٣٥+
-	٤,٢	١٥٠	٢٥٠	٦٠٠	-	٣,٣	١٨٠	٢٧٥	٥٥٠	٤٢+
-	٣,٤	١٧٠	٣٣٠	٦٣٠	-	٣,٩	١٧٠	٣٣٠	٧٠٠	٤٩+
-	٣,٨	١٨٠	٣٣٠	٦٤٠	-	٣,٦	١٩٠	٣٥٠	٧٠٠	٥٦+
-	-	١٨٠	٢٨٠	٥٥٠	-	٤,٨	١٩٠	٣٢٠	٦٠٠	٦٣+
-	٤,٢	١١٠	١٨٠	٣٧٠	-	٥,٤	٩٠	١٥٠	٣٠٠	٧٠+
-	٤	٩٠	١٧٠	٢٩٠	-	٦,١	٨٥	١٣٠	٢٣٠	٧٨+
-	٣,٨	٦٠	٩٠	١٨٠	-	٤,٤	٦٠	٩٠	١٧٠	٨٤+

يمكن مشاهدة أن اللزوجات ومحتويات polymer تكون قادرة على الإنخفاض بالمقارنة لمثال

١ أيضا.

مثال ٣

يعاد مثال ١ المقارن ولكن يكون الموازن المستخدم هو N-oxyI بالصيغة الآتية.



تأخذ شريحة من جزء الغلاية العالي المتحصل عليه في المبخر ذو الغشاء الرقيق وتفحص بمنظار التحليل الطيفي ESR. تنفذ القياسات باستخدام طراز معلمي من المنظار المصغر MS ١٠٠ مقياس الطيف ESR من Germany, Berlin, Magnettech GmbH. تفحص الآلة مسبقا باستخدام محلول فحص له مكثفات من جذور N-oxyI معروفة.

تسخن الشريحة عند ١٤٠° مئوية لمدة ساعة واحدة ويعاد مقياس ESR. تعرض المحتويات المحسوبة من جذور N-oxyI النشطة في جدول ٣ السفلي.

جدول ٣

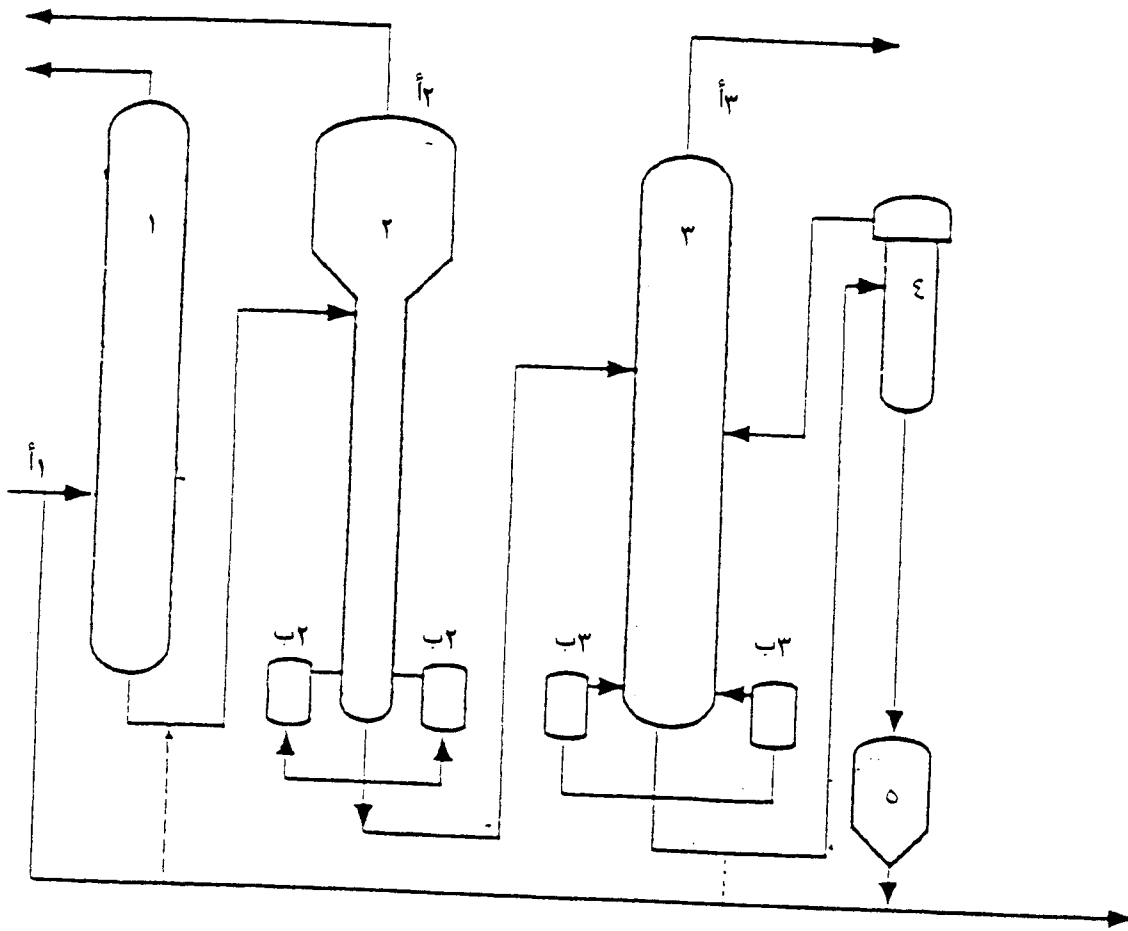
شريحة	قبل التسخين	بعد التسخين
مجم من جذور N-oxyI	٤٣٦	٦٦٠

تعرض نتائج جدول ٣ بوضوح أنه يمكن تنشيط جذور N-oxyI الموجودة في جزء الغلاية العالي بالتسخين إلى أعلى من ١٣٠°مئوية.

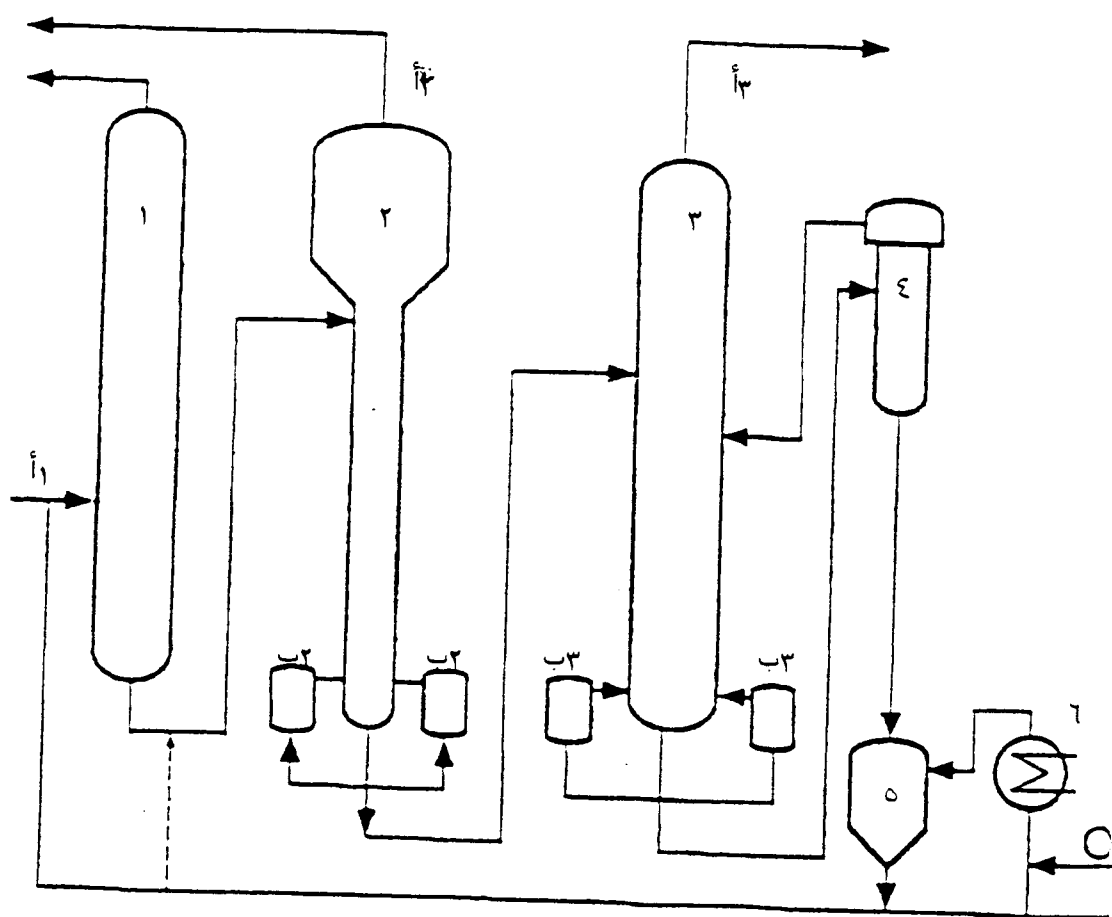
عناصر الحماية

- ١ - عملية إستخلاص مستمر continuous recovery للـ styrene من خليط يحتوي ١
- عليه بتقطير الخليط في مجموعة أجهزة متصلة على تعاقب cascade لأعمدة تقطير n ٢
- n distillation columns، حيث ٣
- (١) تيار تغذية feed stream يحتوي على نظام مثبت stabilizer system يغذي العمود الأول ٤
- و/أو نظام مثبت stabilizer system يدخل في التيار العكسي لعمود تقطير واحد على الأقل ٥
- من عمود تقطير n distillation column n، حيث يحتوي النظام المثبت على جذور N-oxyl؛ ٦
- (٢) جزء الغلاية العالي high boiler fraction الذي له درجة غليان أعلى من styrene ٧
- ويحتوي على النظام المثبت stabilizer system يتراكم في قاعدة من أعمدة التقطير n؛ ٨
- (٣) يعاد دوران تيار فرعي من جزء الغلاية العالي high boiler fraction ويقدم في تيار ٩
- عكسي لعمود تقطير واحد على الأقل من عمود التقطير n؛ ١٠
- (٤) يفرغ باقي جزء الغلاية العالي high boiler fraction من العملية. ١١
- ٢- عملية كما ذكر في عنصر الحماية ١، حيث يحتوي جزء الغلاية العالي high boiler fraction ١
- على مكونات بدرجة غليان عالية نسبياً عن الخليط المحتوي على styrene و/أو ٢
- styrene oligomers. ٣
- ٣- عملية كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة، حيث يركز جزء الغلاية العالي ١
- high boiler fraction قبل إعادة الدوران recirculation. ٢
- ٤- عملية كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة، حيث تمر جذور N-oxyl radicals عبر ١
- عمود تقطير (١-n) distillation column (n-1)th في معدل على الأقل ١,٤ ضعف. ٢
- ٥- عملية كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة، حيث يسخن التيار الفرعي إلى أعلى من ١
- ١٣٠° مئوية قبل إعادة الدوران recirculation. ٢
- ٦- عملية كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة، حيث يحتوي النظام المثبت ١
- stabilizer system أيضاً على معوق بلمرة polymerization retarder. ٢
- ٧- عملية كما ذكر في عنصر حماية ٦، حيث يكون معوق البلمرة polymerization retarder ١
- مركب aromatic nitro compound. ٢
- ٨- عملية كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة، حيث يحتوي نظام المثبت ١
- stabilizer system أيضاً على منشط activator. ٢

- ١ -٩- عملية كما ذكر في عنصر حماية ٨، حيث يكون المنشط activator مركب حديد
٢ iron compound.
- ١ -١٠- عملية كما ذكر في أي من عناصر الحماية السابقة، حيث يعالج التيار الفرعي substream
٢ بالأكسجين قبل إعادة الدوران recirculation.



شکل ۱



شکل ۲