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

[10] **رقم البراءة:** ٢٠٣٧
[43] **تاريخ المنح:** ١٤٢٩/٠٦/١٤ هـ
الموافـــق: ٢٠٠٨/٠٦/١٨م

[12] براءة اختراع

[72] **اسم المخترع:** اوتو ماشامر، ســفن كــرون، فريــدر بورجمير، كلاوس جوشيم مولر-انجيــل، كريســتوف آدامي، ارمين ديفينباشر

[73] **مالك البراءة:** بي ايه اس اف اكتنجسلشافت
عنوانه: لودويجشافين، ٦٧٠٥٦، المانيا

[74] **الوكيل:** ناصر علي كدسة

[21] **رقم الطلب:** ٠٤٢٥٠٠٦٩

[22] **تاريخ الإيداع :** ١٤٢٥/٠٢/١٧ هـ
الموافق : ٢٠٠٤/٠٤/٠٧ م

[30] **بيانات الأسبقية:**
٢٠٠٣/٠٤/٠٩م امريكا [US] ٤٦١,١٣٦
٢٠٠٣/٠٤/٠٩م المانيا [DE] ٠, ١٠٣١٦٤٦٥

[51] **التصنيف الدولي[8] :**
Int. Cl.[8]:C07B 33/00, B01J 27/057

[56] **المراجع:**
طلب دولي ٩٩٢٠٥٩٠ ١٩٩٩/٠٤/٢٩م
طلب الماني ١٩٩٢٤٥٣٢ ٢٠٠٠/١١/٣٠م

اسم الفاحص: عادل بن عبدالله السليمان

[54] **اسم الاختراع:** اكسدة مباشرة جزئية للبروبان propane و/أو الأيزوبيوتان isobutane محفزة بشكل غير متجانس

[57] **الملخص:** عملية للأكسدة المباشرة الجزئية partial direct oxidation المحفزة لا تجانسياً للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane، وفيها تتم إزالة المنتج المستهدف في مرحلة معالجة من خليط الغاز gas mixture الناتج الذي تم الحصول عليه في مرحلة التفاعل، ويتم تجزئة خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المتبقي إلى جزئين لهما نفس التركيب، ويعاد دوران جزء واحد إلى مرحلة التفاعل ويتم تصريف الجزء الأخر، ويتم تشغيل كل من مرحلة التفاعل ومرحلة المعالجة عند ضغط عالي.

٣٢ عنصر حماية، ٣ أشكال

اكسدة مباشرة جزئية للبروبان propane و/أو الأيزوبيوتان isobutane محفزة بشكل غير متجانس

الوصف الكامل

خلفية الاختراع:-

يتعلق هذا الاختراع بعملية للأكسدة oxidation المباشرة الجزئية المحفزة بشكل غير متجانس للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane إلى واحدا على الأقل من الناتجين المستهدفين من حمض الأكريليك acrylic acid، حمض الميثاكريليك methacrylic acid، وذلك بواسطة شحن خليط بداية من غاز التفاعل يتضمن على البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane، أكسجين جزيئي molecular oxygen وغاز خامل inert gas واحد على الأقل له ضغط عند الدخول P^1 إلى مرحلة تفاعل يتم منع تسريبها، بعيدا عن مدخل خليط البداية المكون من غاز التفاعل، واختياريا بعيداً عن المداخل الأخرى الخاصة بالغازات المساعدة auxiliary gases (الإضافية)، ومخرج خليط الغاز gas mixture الناتج، على جانب الغاز، في مرحلة التفاعل تعمل على نحو مباشر على أكسدة البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane المتواجد في خليط البداية المكون من غاز التفاعل جزئياً إلى واحد على الأقل من الناتجين المستهدفين وذلك بواسطة إمرار خليط البداية المكون من غاز التفاعل عند درجة حرارة عالية فوق حفاز في حالة صلبة، وتوصيل خليط غاز التفاعل كخليط من غاز ناتج يتضمن على ناتج مرغوب فيه واحد على الأقل وله ضغط عند الخروج P^2 يخرج من مرحلة التفاعل، وبهذا الضغط P^2، إلى مرحلة يتم منع تسربها، بعيداً عن مدخل خليط الغاز gas mixture الناتج، واختياريا بعيدا على المداخل الأخرى الخاصة بالغازات المساعدة، ومخرج خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف، على جانب الغاز، في مرحلة المعالجة التي تفصل أساسا الناتج المرغوب فيه (المستهدف) والمتواجد في خليط التفاعل الناتج في مرحلة التفاعل عن خليط الغاز gas mixture الناتج إلى طور سائل توصيل خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المتبقي الذي لا يتضمن فقط على البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane ولكن أيضا في

حيث $P^1 > P^3$، خارج مرحلة المعالجة وإعادة دوران البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane المتواجدين في خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف إلى مرحلة التفاعل.

ويعتبر حمض الأكريليك acrylic acid وحمض الميثاكريليك methacrylic acid مركبات وسطية هامة، على سبيل المثال، لتحضير البوليمرات polymers.

ويعتبر تحضيرها بواسطة الأكسدة oxidation المباشرة الجزئية المحفزة بشكل غير متجانس للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane في مرحلة تفاعل معروفا (أنظر، على سبيل المثال، البراءة الأوروبية EP-A 529853، البراءة الأوروبية EP-A 603836، البراءة الأوروبية EP-A 608838، البراءة الأوروبية EP-A 895809، البراءة الالمانية DE-A 19835247، البراءة الالمانية DE-A 10051419، البراءة الالمانية DE-A 10122027 ، البراءة الأوروبية EP-A 1254707، البراءة الأوروبية EP-A 1254709، البراءة الأوروبية EP-A 1192987، البراءة الأوروبية EP-A 1090684، البراءة الالمانية DE-A 10254279 والكتابات المتعلقة بهذا الصدد المستشهد بها هذه المستندات.

وعادة ما يكون عامل الأكسدة oxidation المستخدم عبارة عن أكسجين جزيئي molecular oxygen الذي يمكن إضافته إلى خليط البداية المكون من غاز التفاعل، على سبيل المثال، في صورة نقية أو في خليط به غازات ذات طبيعة خاملة تماما بالنسبة للاكسدة الجزئية partial oxidation (على سبيل المثال N_2 في الهواء). وتقوم الغازات المخففة الخاملة؛ مثل N_2، H_2O، CO، CO_2، He و/ او Ar الخ، بامتصاص حرارة التفاعل والحفاظ على خليط غاز التفاعل خارج مدى الانفجار. وفي هذا الوصف الكامل، تكون الغازات المخففة الخاملة بوجه عام هي تلك الغازات التي يتم تحويلها أقل من ٥ مول٪، ويفضل أقل من ٣ مول٪ والأكثر تفضيلا أقل من مول٣٪ والأكثر تفضيلا أقل من ٢ مول٪ منها عند أمرار خليط غاز التفاعل مرة واحدة خلال الأكسدة الجزئية partial oxidation. وبوجه عام تكون العوامل الحفازة المستخدمة عبارة عن أكاسيد متعددة العناصر في حالة صلبة. ومن الممكن إجراء مرحلة التفاعل فوق الأكاسيد المتعددة العناصر في الحالة الصلبة إما في صورة طبقة مهد حفازة ثابتة، طبقة مهد حفازة مائعة أو طبقة مهد حفازة متحركة.

وطبقا لدراسة المجال السابق، قد يكون ضغط التشغيل في مرحلة التفاعل إما أقل من الضغط الجوي (= ١ بار) أو أعلى من ١ بار (أنظر على سبيل المثال، البراءة الألمانية DE-A 19835247، البراءة الأوروبية EP-A 895809 والبراءة الألمانية DE-A 10261186)، وبوجه عام، يكون أعلى قليلا من الضغط الجوي بغرض التغلب على مقاومات التدفق في مرحلة التفاعل.

وهناك عيب في الأكسدة oxidation المباشرة الجزئية للبروبان propane و/ أو البيوتان المحفزة بشكل غير متجانس إلى واحد على الأقل من النواتج المستهدفة المشتملة على حمض الأكريليك acrylic acid، حمض الميثاكريليك methacrylic acid وينحصر في عدم الفاعلية الملحوظة نسبيا للبروبان propane والأيزوبيوتان isobutane. وهذا يكون بسبب التحول الجزئي فقط للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane الذي يتم تحقيقه بوجه عام عند إمرار خليط غاز التفاعل خلال مرحلة التفاعل الملائمة حتى عند درجات حرارة مرتفعة.

أحد الأهداف الخاصة الأكسدة الجزئية partial oxidation المباشرة للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane المحفزة لا تجانسياً إلى النواتج المستهدفة المكون من حمض الأكريليك acrylic acid وحمض الميثاكريليك methacrylic acid هو بذلك تحقيق تحويل عالي جدا للبروبان propane و/ او الأيزوبيوتان isobutane بالاتحاد مع انتقائية عالية جدا في نفس الوقت لتكوين المنتج المرغوب عند درجات حرارة منخفضة جدا عند إمرار خليط غاز التفاعل لمرة واحدة خلال مرحلة التفاعل، أي ناتج زمني فراغي مرتفع جدا للناتج المرغوب فيه بالاتحاد مع احتياجات منخفضة جداً للطاقة.

هناك شرط آخر للأداء الاقتصادي للاكسدة المباشرة الجزئية partial direct oxidation المحفزة لا تجانسيا للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane إلى واحد على الأقل من النواتج المستهدفة المرغوبة وهو إعادة الدوران الأساسي للبروبان و/ أو الأيزوبيوتان isobutane الغير متحولين في خليط الغاز gas mixture الناتج إلى مرحلة التفاعل. وعند هذه النقطة، قام المجال السابق بطرح الاقتراحات التالية.

في تحضير حمض الأكريليك acrylic acid بواسطة الأكسدة oxidation المباشرة الجزئية للبروبان propane المحفزة لا تجانسياً، نجد أن البراءة الألمانية DE-A 10119933

توصي بالفصل الأساسي لحمض الأكريليك acrylic acid المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج من خليط الغاز gas mixture الناتج المذكور بواسطة الامتصاص في مادة ماصة سائلة، والمعالجة التقطيرية، الاستخلاصية و/ أو التبلورية crystallizative التالية لخليط السائل الناتج المكون من مادة ماصة وحمض الأكريليك acrylic acid بطريقة معروفة في حد ذاتها بقدر حمض الأكريليك الثلجي glacial acrylic acid، أو إجراء الفصل الأساسي لحمض الأكريليك acrylic acid عن خليط الغاز gas mixture الناتج إلى طور بواسطة التكثيف التجزيئي، كما هو مبين، على سبيل المثال، في البراءة الألمانية DE-A 19924532 وتنقية ناتج تكثيف حمض الأكريليك acrylic acid المائي الناتج، على سبيل المثال بواسطة التبلور التجزيئي fractional crystallization.

وبالنسبة لما يتعلق بخليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف والمتضمن على بروبان propane غير متحول في ذلك الفصل الأساسي لحمض الأكريليك acrylic acid إلى طور سائل، نجد أن البراءة الألمانية DE-A 10119933 توصي بإزالة البروبان propane من خليط الغاز gas mixture الناتج المتبقي وإعادة دوران البروبان propane الذي تمت إزالته إلى الأكسدة المباشرة الجزئية partial direct oxidation إلى حمض أكريليك acrylic acid. وتكون طرق الإزالة الموصي بها لهذا الغرض هي، على سبيل المثال، التقطير التجزيئي بالضغط او الاستخلاص بمذيب عضوي كاره للماء (الذي يكون قادر على الامتصاص التفضيلي للبروبان propane) والمج التالي و/ أو النزع بواسطة الهواء بغرض تحرير البروبان propane.

وفي موافقة كاملة، نجد أن البراءة الأوروبية EP-A 1193240، بالنسبة للاكسدة المباشرة direct oxidation الجزئية للالكانات alkanes مثل البروبان propane، توصي بإزالة (على سبيل المثال بالامتصاص absorptively أو الامتزاز adsorptively) للالكان alkane الغير متحول المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف (كما في مستند البراءة السابق، يفضل سويا مع الألكين alkene المتكون كناتج ثانوي) عن خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المذكور، وإعادة دورانه إلى الأكسدة الجزئية partial oxidation.

وعلى أية حالة، هناك عيب في إعادة دوران الالكان alkane الغير متفاعل وأي ألكين alkene متكون كناتج ثانوي إلى مرحلة التفاعل طبقا لتوصيات المجال السابق وينحصر في أن

إزالة الالكان alkane وأي ألكين alkene متكون من خليط غاز الناتج المتخلف الذي فيه يتواجد الالكان alkane الغير متحول بشكل عادي بتخفيف عالي نسبيا تكون مكلفة نسبيا وغير ملائمة وتكون مصحوبة بانخفاض كبير في الضغط بصفة خاصة. وهذا السبب الأخير لا يشجع استخدام ضغوط مرتفعة في مرحلة التفاعل، حيث أنه، عند إعادة دوران البروبان propane الذي تمت إزالته، فإنه يجب استخدام عملية لإعادة ضغط دائما لتلك الضغوط.

وهناك عيب آخر وهو أن المكونات الأخرى التي تتواجد في خليط غاز الناتج المتخلف ولها تأثير مفضل على الاكسدة oxidation المباشرة الجزئية المحفزة لا تجانسيا (على سبيل المثال بخار الماء، الذي يدعم بوجه عام فاعلية وانتقائية التركيب الفعال حفزيا، أو الاكسجين oxygen المتخلف، الذي لا يجب أن يتم ضغطه بدرجة كبيرة) لا تتم إعادة دورانها إلى مرحلة التفاعل (ولكن يتم تصريفها منها بدلا من ذلك) وإذا لزم، يجب إضافة الجديد منها دائما.

وهناك سبب آخر لاقتراح إعادة دوران الهيدروكربون hydrocarbon الغير متحول المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف بشكل منفصل إلى مرحلة التفاعل، قد يكون، من بين أسباب أخرى، الأخذ في الاعتبار المحافظة على كمية الغاز المراد إعادة دورانها (ومن ثم أيضا كمية خليط غاز التفاعل الموجود في البداية) بحيث تكون منخفضة جداً، وذلك، بغرض أنه بهذه الطريقة، يتم تقليل خرج وحدة النقل ووحدة الضغط المراد استخدامها بهذا الخصوص (يجب أن يتم إعادة ضغط الغاز المعاد دورانه إلى ضغط دخول خليط غاز التفاعل قبل دخوله إلى مرحلة التفاعل، حيث أنه، عند المسار إلى مرحلة التفاعل، مرحلة المعالجة والإزالة من خليط غاز التفاعل، يخضع إلى انخفاض في الضغط يتم استخدامه للتغلب على مقاومات التدفق ويجب أن يتم استعادته) وأيضا الاحجام اللازمة. وهناك هدف آخر قد يكون الحفاظ على الفقد في شحنة الخام عند حده الأدنى.

الوصف العام للاختراع:-

هناك هدف لهذا الاختراع هو إعداد طريقة للاكسدة المباشرة الجزئية partial direct oxidation المحفزة لا تجانسياً للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane إلى واحد على الأقل من المنتجين المستهدفين حمض الأكريليك acrylic acid، حمض الميثاكريليك methacrylic acid، وذلك بواسطة عملية للاكسدة المباشرة الجزئية

partial direct oxidation المحفزة بشكل غير متجانس للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane إلى واحدا على الأقل من الناتجين المستهدفين من حمض الأكريليك acrylic acid، حمض الميثاكريليك methacrylic acid، وذلك بواسطة شحن خليط بداية من غاز التفاعل يتضمن على البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane، أكسجين جزيئي molecular oxygen وغاز خامل inert gas واحد على الأقل له ضغط عند الدخول P^1 إلى مرحلة تفاعل يتم منع تسريبها، بعيدا عن مدخل خليط البداية المكون من غاز التفاعل، واختياريا بعيدا عن المداخل الأخرى الخاصة بالغازات المساعدة auxiliary gases، ومخرج خليط الغاز gas mixture الناتج، على جانب الغاز، في مرحلة التفاعل تعمل على نحو مباشر على أكسدة البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane المتواجد في خليط البداية المكون من غاز التفاعل جزئيا إلى واحد على الأقل من الناتجين المستهدفين وذلك بواسطة إمرار خليط البداية المكون من غاز التفاعل عند درجة حرارة عالية فوق حفاز في حالة صلبة، وتوصيل خليط غاز التفاعل كخليط من غاز ناتج يتضمن على ناتج مرغوب فيه واحد على الأقل وله ضغط عند الخروج P^2 يخرج من مرحلة التفاعل، وبهذا الضغط P^2، إلى مرحلة يتم منع تسربها، بعيدا عن مدخل خليط الغاز gas mixture الناتج، واختياريا وبعيدا عن المداخل الأخرى الخاصة بالغازات المساعدة، ومخرج خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف، على جانب الغاز، في مرحلة المعالجة التي تفصل أساسا الناتج المرغوب فيه (المستهدف) والمتواجد في خليط التفاعل الناتج في مرحلة التفاعل عن خليط الغاز gas mixture الناتج إلى طور سائل توصيل خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المتبقي الذي لا يتضمن فقط على البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane ولكن أيضا في بعض الحالات البروبين propene و/ أو الأيزوبيوتين isobutene وله ضغط عند الخروج P^3، حيث $P^1 > P^3$، خارج مرحلة المعالجة وإعادة دوران البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane المتواجدين في خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف إلى مرحلة التفاعل، وتتضمن على اختيار P^1 بطريقة ما بحيث تكون $P^3 \leq$ ١,٥ بار وتجزئة خليط الغاز gas mixture الناتج المتبقي إلى جزئين لهما نفس التركيب وتصريف جزء واحد كمخرج وإعادة دوران الجزء الثاني كغاز دائر وشحنة خلفيا إلى مرحلة التفاعل، ضغطه إلى ضغط الدخول P^1، كمكون من خليط غاز البداية. ومن بين طرق أخرى، فإن

الطريقة موضوع الاختراع تختلف عن الطريقة المبينة في البراءة الأوروبية EP-A 495504 في أنها لا تحتوي على أكسدة حفزية لأول أكسيد الكربون carbon monoxide في و/ أو بعد مرحلة المعالجة وقبل مرحلة الحصول على الناتج. ولا تتطلب الطريقة موضوع هذا الاختراع أية نزع لثاني أكسيد الكربون carbon dioxide من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف. وعندما ينتج البروبين propene و/ أو الأيزوبيوتين isobutene ثانويا في مرحلة التفاعل، فإن تلك المركبات تظل متحدة بشكل عادي مع البروبان propane والأيزوبيوتان isobutane خلال مرحلة التعامل وتعاد دورتها سوياً إلى مرحلة التفاعل في الغاز الدائر cycle gas.

وتشير كل بيانات الضغط في هذا المستند، مالم يذكر بوضوح خلال ذلك، إلى ضغوط مطلقة.

وعادة، يحتوي خليط غاز التفاعل المتبقي على ٢٪ على الأقل بالحجم، ٥,١٪ على الأقل بالحجم، وعادة ١٠٪ على الأقل بالحجم، من المكونات الأخرى خلاف البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane وأيضا غير البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتين isobutene، وأيضاً، عندما يتواجد، غير الأكسجين oxygen (على سبيل المثال CO، CO_2، H_2O، و/ أو N_2 الخ) (عموما تكون تلك المكونات هي المكونات المتواجدة في خليط الغاز gas mixture الناتج الذي له درجة غليان اقل من الخاصة بالناتج المرغوب فيه (عند الضغط الجوي)).

وبينما يتم بصفة خاصة تخزين المركب الأولى العضوي (أي البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane) الذي يراد أكسدته جزئياً في العملية موضوع الاختراع في صورة سائلة في كثير من الأحيان، إلا أنه يكون غازيا عند درجة الحرارة والضغط القياسيين فإن التبخير البسيط بوجه عام يكفي لتوصيل المركب الأولي العضوي إلى ضغط الدخول في مرحلة التفاعل. ويكون بخار الماء الذي يستخدم اختياريا كغاز مخفف خامل متاحاً من مجموعة متنوعة من المصادر، عادة لها ضغط كافي يزيد على الضغط الجوي.

وعلى أية حالة، يكون هذا بوجه عام غير صحيحاً على الأقل بالنسبة لمصدر الأكسجين oxygen (على سبيل المثال الهواء أو هواء خالي من الأكسجين oxygen)، أي غازات مخففة خاملة أخرى وبصفة خاصة ليس للغاز الدائر المحتوي على البروبان propane (الذي له عادة ضغط الدخول الخاص بمرحلة التفاعل P^1 ناقص الانخفاض في الضغط على المسار خلال

مرحلة التفاعل وخلال مرحلة المعالجة وأيضا وحدة التجزئة إلى جزئين، ويعاد دورانه إلى مرحلة التفاعل في العملية موضوع الاختراع عادة عن طريق الماسورتين الخاليتين من الأجزاء الداخلية بدون انخفاض كبير في الضغط الإضافي.

وبصفة خاصة، بذلك يكون من الضروري بشكل عادي تحويل جزء على الأقل (غاز الدوران على الأقل) من مكونات خليط غاز التفاعل الموجود في البداية من ضغط بداية أقل إلى ضغط أخير أعلى (ضغط الدخول P^1 إلى مرحلة التفاعل) بواسطة ضاغط.

ويمكن أن يتم ضغط تلك المكونات (على سبيل المثال الهواء الذي هو مصدر للأكسجين oxygen والغاز الدائر cycle gas) في وحدات ضغط منفصلة أو في وحدة ضغط واحدة.

ومبدئياً، قد تكون وحدات الضغط المستخدمة لعملية الضغط هذه للغازات المشار إليها ذات مجموعة مختلفة من الأنواع. وعلى سبيل المثال نجد وحدات الضغط بالإزاحة (على سبيل المثال وحدات ضغط بالكبس، وحدات ضغط لولبية ووحدات ضغط دوارة، تعمل بالكبس)، وحدات ضغط (على سبيل المثال وحدات ضغط توربينية، وحدات ضغط بالطرد المركزي، وحدات ضغط محورية ووحدات ضغط نصف قطرية) ووحدات ضغط نفاثة. وطبقاً للإختراع، تعطي الأفضلية إلى وحدات الضغط النصف قطرية، كما هو مبين، على سبيل المثال، في البراءة الألمانية DE-A 10259023.

شرح مختصر للرسومات:-

شكل ١ يوضح تجسيم تمثيلي للعملية موضوع الاختراع

الطريقة الخاصة بالعملية ٢ التي يتم إجراءها في جهاز طبقا للشكل ٢.

الرسوم البيانية في شكل ٣ لـ Vgas كدالة في P^3 (تحت الافتراض، الذي يكون صحيحاً طبقاً للنتائج في ٢، لتحويل ثابت وانتقائية ثابتة مع ضغط متزايد).

الوصف التفصيلي:-

طبقا للاختراع، تعطي الأفضلية أيضا لإجرائه بطريقة ما بحيث يتم في البداية خلط أجزاء خليط غاز التفاعل الموجود في البداية الذي ينشأ من مصادر مختلفة وتكون تماما عند ضغط الدخول في مرحلة التفاعل (أو قد تم توصيلها إلى هذا الضغط)، التي تأتي من خطوط منفصلة، بشكل عادي في وحدة خلط، على سبيل المثال وحدة خلط ساكن (غرف ذات أجزاء

داخلية لها تأثير خلط متزايد مقارنة بالأنابيب الفارغة)، وبعد ذلك، اختيارياً يتم التسخين إلى مرحلة حرارة الدخول، والشحن إلى مرحلة التفاعل.

ويتم على نحو ملائم اختيار دخول الغازات الفردية إلى الخط الذي يغذي وحدة الخلط الاستاتيكي بطريقة ما بحيث يتم منع تكوين المخاليط القابلة للإنفجار في حالة الأكسدة الجزئية partial oxidation المبتكرة، ويكون هذا التتابع في الإدخال ملائما، على سبيل المثال، كما يلي: أولا الغاز الدائر cycle gas و/ أو بخار الماء، ثم الهواء وأخيرا المركب الأولي العضوي). وقد تضاف نسبة من بخار الماء الخاصة بخليط التفاعل الموجود في البداية بالطبع بطريقة ما بحيث يتم إدخال كميات تم قياسها من قطيرات الماء السائلة المجزأة تجزيئا دقيقا إلى خليط أولي من غاز التفاعل الموجود في البداية ثم تسخينه تماما إلى درجة حرارة التفاعل بواسطة تبادل حراري غير مباشر مع تيار الناتج، وتتبخر قطيرات السائل المذكورة لحظيا بواسطة امتصاص الحرارة لتكوين خليط غاز التفاعل البادئ. وكبديل، يمكن توصيل الخليط الأولى لغاز التفاعل البادئ المسخن مسبقا عن طريق وحدة لتشبع الغاز. يتم توصيل خليط الغاز gas mixture والماء في تيار مصاحب أو تيار معاكس فوق مساحة سطح كبيرة).

ويؤثر ضغط الخروج P^3 المختار طبقا للاختراع بذلك أساسا على خرج وحدة الضغط بغرض ضغط الغاز الدائر cycle gas ومصدر الأكسجين oxygen.

ومن وجهة النظر التطبيقية، فإن الضغط P^3 الذي يخرج به خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف مرحلة المعالجة في العملية موضوع الاختراع لا يزيد بوجه عام عن ٣٠ أو ٢٥ بار، وكثيرا نجد أنه لا يزيد عن ٢٠ بار. وطبقا للاختراع، يكون ضغط الخروج P^3 على نحو مفضل $\leq$ ١,٥ بار و $\leq$ ١٠ بار، ويفضل $\leq$ ٢ بار و $\geq$ ٨ بار، وكثير ما يكون $\leq$ ٣ بار و $\leq$ ٦ بار أو $\leq$ ٥ بار (على سبيل المثال ٤ بار).

وبعبارات أخرى، تكون الخاصية المميزة للعملية موضوع الاختراع هي تشغيل كل من مرحلة التفاعل ومرحلة المعالجة عند ضغط مرتفع.

ومثل هذه الطريقة تفضل للأسباب التالية:-

لقد وجد، على نحو مفاجئ، أن الأكسدة المباشرة الجزئية partial direct oxidation المحفزة لا تجانسيا للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane عند ضغط عالي تؤدي إلى تحويلات متزايدة تحت ظروف تفاعل مماثلة أخرى اعتماداً على دورة واحدة، بدون أن يصاحب ذلك انخفاض كبير في انتقائية تكوين الناتج المستهدف؛

يمكن تشغيل مرحلة المعالجة أيضا عند ضغط عالي من نقل كميات متزايدة من الغاز الدائر cycle gas في أحجام صغيرة نسبيا لازمة له مع حدوث انخفاض صغير نسبيا في الضغط، وحيث أن كل من حجم نقل كمية معينة من الغاز والانخفاض المصاحب لنقلها فإنه يقل بوجه عام مع زيادة الضغط؛ ويعمل الاخير على تقليل خرج وحدة الضغط اللازم لضغط الغاز الدائر cycle gas إلى ضغط الدخول P^1 إلى مرحلة التفاعل؛ وفي نفس الوقت، تعمل الكمية المتزايدة من الغاز الدائر cycle gas مقارنة بكمية الخرج على تقليل الفقد في البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane الغير متحولات المتواجدان في الخرج؛

وتعمل إعادة دوران البروبان propane بدون الشروع في إزالته من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف على منع الانخفاض في الضغط الذي يصاحب بالضرورة تلك الإزالة ويضمن بإعادة دوران لحظية للمكونات الأخرى التي تتواجد في بعض الحالات في خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف، على سبيل المثال بخار الماء O_2.

وبعبارة أخرى، فإن القياس البسيط نسبيا للزيادة في الضغط تسمح، طبقا للاختراع، بتحقيق كل الخصائص المميزة لعمليات المجال السابق المماثلة، بدون الحاجة إلى إزالة مكلفة وغير ملائمة للالكان alkane الغير متحول وأي ألكين alkene من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف لهذا الغرض (مما يعمل أيضا على تجنب العيوب الغير مرغوب فيها، على سبيل المثال عدم إعادة الدوران التامة أو الحاجة إلى إعادة دوران بخار الماء)، وفي نفس الوقت يؤدي قياس الزيادة في الضغط إلى زيادة في تحويل المادة المتفاعلة اعتمادا على انتاجية مفردة خلال مرحلة التفاعل بدون انخفاض كبير في انتقائية الناتج المستهدف.

في هذا المستند، يكون المصطلح "مرحلة تفاعل" أو "مرحلة معالجة" "بصفة خاصة عبارة عن واحد أو أكثر من مجموعات الأجهزة المتصلة على التوالي، التي، بعيداً عن المدخل والمخرج واختيارياً أية مداخل أخرى للغازات المساعدة الثانوية auxiliary gases، يتم منع

تسريبها على جانب الغاز، وبذلك يتم تحديد أو حصر الانخفاض في الضغط الذي يتعرض خليط الغاز gas mixture إليه عند المرور خلال مثل ذلك الجهاز أو خلال مجموعة من وحدات الأجهزة المتصلة وذلك للتغلب على مقاومات التدفق.

وعلى سبيل المثال، قد تكون مجموعة الأجهزة (أو اتصال متتالي من تلك المجموعات) عبارة عن مفاعل ذي حزمة من الأنابيب، مفاعل ذي طبقة مهد متميعة، مجموعة متصلة من تلك المفاعلات، عمود امتصاص، عمود تنقية، عمود تكثيف أو مجموعة متصلة من تلك الأعمدة أو مراحل إخماد فردية. وايضا يشتمل مفاعل كما هو مبين أعلاه أيضا على إمكانية، إضافة، على سبيل المثال، منشط حفاز إلى المفاعل أثناء إجراء العملية موضوع الاختراع، كما هو مبين، على سبيل المثال، في البراءة الدولية WO 02/081421 وفي العملية موضوع الاختراع، يقصد بالمصطلح الغاز المساعد (الثانوي) أن يشتمل على إمكانية في حالة مجموعة متصلة من المفاعلات، على الإمداد بغاز خامل inert gas و/ أو أكسجين oxygen (على سبيل المثال هواء) بين المفاعلات، أو، في مرحلة المعالجة، على سبيل المثال لأسباب تتعلق بمنع البلمرة، إمكانية توصيل غاز يحتوي على أكسجين جزيئي molecular oxygen (على سبيل المثال هواء). سويا مع خليط الغاز gas mixture الناتج خلال مرحلة المعالجة. ونموذجيا، يتراوح الانخفاض في الضغط في العملية موضوع الاختراع فوق مرحلة التفاعل من ٠,١ إلى ٣ بار، وكثيرا ما يتراوح من ٠,٢ إلى أو ٠,٥ بار، و، فوق مرحلة المعالجة، من ٠,٥ إلى ٣ بار وكثيرا ما يتراوح من ١ إلى ٢ بار.

وعندما تجري العملية موضوع الاختراع في منطقة الضغوط العالية بصفة خاصة، فإن الانخفاض في الضغط، في كل من مرحلة التفاعل ومرحلة المعالجة، قد يكون أقل بشكل محدد ويصل، على سبيل المثال إلى ٠,٠٥ بار وأصغر.

وفي العملية موضوع الاختراع، سوف يزيد الضغط P^1 عند المدخل إلى مرحلة التفاعل، اعتمادا على نوع مرحلة المعالجة المستخدمة، في المدى من ٠,٥ أو ١ إلى ٤ بار، وعادة من ١,٥ إلى ٣,٥ بار، وفي العديد من الحالات من ٢ إلى ٣ بار عن الضغط P^3 عند مخرج مرحلة المعالجة.

وعند إجراء العملية موضوع الاختراع في منطقة الضغوط العالية بصفة خاصة، فإن الضغط P^1 عند المدخل إلى مرحلة التفاعل بوجه عام يكون أقل من ٠,٥ بار (على سبيل المثال ٠,١ أو ٠,٠١١ بار) من الضغط P^3 عند مخرج مرحلة المعالجة.

وتكون الضغوط المفضلة P^1 عند مدخل مرحلة التفاعل متراوحة بذلك بين ٢,٥ إلى ٢٥ بار. وبوجه عام سوف يتراوح الضغط P^1 عند مدخل مرحلة التفاعل من ٣ إلى ١٠ بار، وبشكل ملائم طبقا للاختراع، ومن ٤ إلى ٨ بار.

وتتراوح الضغوط المفضلة P^2 عند مدخل مرحلة المعالجة من ٣ الى ٢٥ بار، وكثيرا ما تتراوح من ٣ الى ٢٠ بار، او من ٣ الى ١٥ بار، او من ٣ الى ٨ بار.

ويكون ضبط نسب الضغوط فى العملية موضوع الاختراع ممكنا بطريقة بسيطة، على سبيل المثال، بواسطة جهاز خانق عند المخرج الخاص بجزء ضبط الغاز الناتج المتخلف المراد تصريفه. وفى العملية موضوع الاختراع، نجد انه بالاضافة الى المزايا المبينة بالفعل، فانه يمكن ايضا استخدام وحدة تمدد (ضاغط عكسي يكون من خلاله التفريغ فعالا) متصل على التوالي بدلا من الجهاز الخانق، وعند تصريف جزء واحد من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف بواسطة تقليل ضغطه بطريقة مضبوطة إلى الضغط الجوي لاستخلاص جزء من خرج الضاغط اللازم لضغط الجزء الآخر من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف و/ أو مصدر الأكسجين oxygen (على سبيل المثال الهواء) الذي تم دورانه إلى ضغط المدخل P^1.

وتعتمد نسبة ذلك الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يعاد دورانه كغاز دائر في العملية موضوع الاختراع إلى ذلك الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يتم تفريغه كناتج (كخرج) في كل حالة على تركيب خليط الغاز gas mixture الناتج. وعلى أية حالة، سوف تكون R من ≤ ٠,٥ أو ≤ ١، وعادة ≤ ١,٥، ويفضل ≤ ٢، والأكثر تفضيلا ≤ ٣. وسوف يتم تقرير أن R في العملية موضوع الاختراع قد تكون أيضا ≤ ٨ أو ≤ ١٠. وبشكل عادي، سوف تكون R في العملية موضوع الاختراع ≥ ٣٠، وعادة ≤ ٢٥، وكثيرا ما تكون ≥ ٢٠. وغالبا سوف تكون R ≤ ١٥ أو ≤ ١٠ ويفضل أن تتراوح من ٢ إلى ٨.

وبطريقة أخرى، يمكن إجراء العملية موضوع الاختراع بطريقة مشابهة لعمليات المجال السابق الخاصة بالأكسدة الجزئية partial oxidation المحفزة لا تجانسيا للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane إلى واحد على الأقل من النواتج المستهدفة.

وبعبارة أخرى، فإن مصدر الاكسجين الجزيئي molecular oxygen اللازم لأغراض العملية موضوع الاختراع إما يكون عبارة عن الهواء أو هواء به نسبة ضئيلة من النيتروجين الجزيئي molecular nitrogen (على سبيل المثال ≤ ٩٠٪ بالحجم من O_2، ١٠٪ بالحجم من N_2). أو أيضا أكسجين جزيئي molecular oxygen نقي أو مخاليط من الاكسجين الجزيئي molecular oxygen وغازات خاملة أخرى. وتكون العوامل الحفازة المفيدة للطريقة موضوع الاختراع مبدئيا هي كل تلك التي ينصح بها في المجال السابق الخاصة بالاكسدة المباشرة الجزئية partial direct oxidation المحفزة لا تجانسيا للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane إلى واحد على الأقل من النواتج المرغوب فيها.

ومنها نجد، على سبيل المثال، العوامل الحفازة الخاصة بالمستندات البراءة اليابانية JP-A 3-170445.

ومن الضروري للاختراع أن تكون كل العوامل الحفازة الخاصة لكل عمليات الاكسدة المباشرة الجزئية partial direct oxidation المحفزة لا تجانسيا الممكنة بهذه الاختراع من الممكن استخدامها.

وبوجه عام تكون التركيبات الفعالة الخاصة بهذه العوامل الحفازة عبارة عن أكاسيد متعددة العناصر، عادة أكاسيد متعددة الفلزات multimetal oxide.

ومن الأكاسيد متعددة الفلزات multimetal oxide التي تكون مناسبة للعملية موضوع الاختراع نجد بصفة خاصة الاكاسيد المتعددة الفلزات multimetal oxide الخاصة بمستندات البراءة الأوروبية – ٦٠٨٨٣٨، البراءة الأوروبية ٥٢٩٨٥٣ أ، البراءة الألمانية ١٠٢٥٤٢٧٩ أ، البراءة الألمانية ١٩٨٣٥٢٤٧، البراءة الأوروبية ٨٩٥٨٠٩ أ، البراءة اليابانية ٢٣٢٠٧١-٧أ، البراءة اليابانية ١٦٩٧١٦- ١١أ، البراءة الالمانية ١٠٢٦١١٨٦ أ، البراءة الاوروبية – ١١٩٢٩٨٧أ، البراءة اليابانية – ٥٧٨١٣- ١٠، البراءة اليابانية -٣٧٦٢٣-٢٠٠٠أ، البراءة اليابانية – ٣٦٣١١- ١٠، البراءة الدولية ٢٩١٠٥ / ٠٠، البراءة الأوروبية ٧٦٧١٦٤ أ، البراءة

الالمانية ١٠٠٢٩٣٣٨أ، البراءة اليابانيـــة – ٥٧٣١٩– ٨ أ، البـــراءة اليابانيـــة ٢٨٨٦٢– ١٠، البراءة اليابانية ٤٣٣١٤– ١١أ، البراءة اليابانية ٥٧٤٧١٩– ١١أ، البـــراءة الدوليـــة ٢٩١٠٦ / ٠٠، البراءة اليابانية ٣٣٠٣٤٣– ١١أ، البـــراءة اليابانيـــة ٢٨٥٦٣٧– ١١أ، البـــراءة اليابانيـــة ٣١٠٠٥٣٩أ، البراءة اليابانية – ٤٢٤٣٤–١١أ، البـــراءة اليابانيـــة ٣٤٣٢٦١– ١١أ، البـــراءة اليابانية – ٣٤٢٣٢٦٢أ، البراءة الدولية ٩٩/٠٣٨٢٥، البراءة اليابانيـــة ٥٣٤٤٨– ٧أ، البـــراءة اليابانية ٥١٦٩٣– ٢٠٠٠أ، البراءة اليابانية ٢٦٣٧٤٥– ١١أ، البراءة الالمانيـــة ١٠٠٤٦٦٧٢أ، البراءة الالمانية ١٠١١٨٨١٤ أ، البراءة الألمانية ١٠١١٩٩٣٣أ، البـــراءة اليابانيـــة ١٤٣٢٤٤ / ٢٠٠٠أ، البراءة الأوروبيـــة ٣١٨٢٩٥أ، البـــراءة الأوروبيـــة ٦٠٣٨٣٦أ، البـــراءة الألمانيـــة ١٩٨٣٢٠٣٣أ، البراءة الالمانية ١٩٨٣٦٣٥٩ أ، البراءة الأوروبية ٩٦٢٢٥٣، البراءة الالمانيـــة – ١٠١١٩٩٣٣أ، البراءة الالمانية – ١٠٠٥١٤١٩أ، البراءة الالمانيـــة ١٠٠٤٦٦٧٢أ، البـــراءة الالمانية ١٠٠٣٣١٢١أ، البراءة الالمانية – ١٠١٤٥٩٥٨أ، البراءة الالمانيـــة – ١٠١٢٢٠٢٧أ، البراءة الأوروبية ١١٩٣٢٤٠أ والكتابات المتعلقة بهذا الموضـــوع المستشـــهد بهـــا فـــي تلـــك المستندات.

ويكون التركيب الفعال الخاص بشحنة الغاز المراد استخدامها في الحالات السابق ذكرها هو تركيب من أكسيد متعدد الفلزات multimetal oxide يتضمن على العناصر Mo، V، وعلى الأقل واحد على الأقل من العنصرين Te و Sb، واحد على الأقل من العناصـــر المختـــارة مـــن المجموعة التي تتكـــون مـــن Nb، Ta، W، Ti، Al، Zr، Cr، Mn، Ga، Fe، Ru، Co، Cs، Ca، Sr، Ba، Rh، Ni، Pd، Pt، La، Pd، Cu، Re، Ir، Y، Pr، Nd، Tb، Bi، B، Ce، Sn، Zn، Si، Na، Li، K، Mg، Ag، Au وIn في مجموعة متحدة.

ومن مجموعة العناصر الأخيرة، يفضل أن تتضمن المجموعة المتحدة علـــى العناصـــر Nb، W Ta و/ أو Ti والأكثر تفضيلا Nb.

ويفضـــل أن تتضـــمن التركيبـــات الفعالـــة المكونـــة مـــن أكســـيد متعـــدد الفلـــزات multimetal oxide المعنية على اتحاد العناصر المشار إليها في الاتحاد العنصر I:

$$(I) \qquad Mo_1 V_b M^1_c M^2_d$$

حيث

M^1 = Te و/ أو Sb،

M^2 = واحد على الأقل من العناصر المختارة من المجموعة التي تتكون من Nb، Ta، W، Ti، Al، Zr، Cs، Ca، Sr، Ba، Cr، Mn، Ga، Fe، Ru، Ni، Pd، Pt، La، Bi، Pb، Cu، Re، Ir، V، Nd، Tb، Sn Ce، Zn، Si، Na، Li، K، Mg، Au وIn.

b = من ٠,٠١ إلى ١،

c = من > صفر إلى ١، و

d = من > صفر إلى ١.

وطبقا للاختراع تعطي الأفضلية إلى M^1 = Te وM^2 = Nb، Ta، W و/ أو Ti وتعطي الأفضلية إلى M^2 = Nb.

وعلى نحو مفضل يتراوح معامل الاتحاد العنصري b من ٠,١ إلى ٠,٦. وعلى نحو مناظر، يمتد المدى المفضل لمعامل الاتحاد العنصري c من ٠,٠١ إلى ١ أو من ٠,٠٥ إلى ٠,٤، وتتراوح القيم المفضلة لـ d من ٠,٠٠١ إلى ١ أو من ٠,٠١ إلى ٠,٦.

وطبقا للاختراع، يكون من المفضل بصفة خاصة عندما تكون معاملات الاتحاد العنصري b، c وd متواجدة بالقيم الموجودة في المدى المفضل السابق ذكره في نفس الوقت.

وبصفة خاصة تكون القيم السابق ذكرها صحيحة عندما يتكون التركيب الفعال لشحنة الفعال، بالنسبة لعناصره غير الأكسجين oxygen، من اتحاد العناصر السابق ذكره.

وتكون عندئذ بصفة خاصة عبارة عن التركيبات الفعالة للأكسيد المتعدد الفلزات multimetal oxide التي لها الاتحاد العنصري II.

$$(II) \qquad Mo_1 V_b M^1_c M^2_d O_n$$

حيث

حيث تكون المتغيرات هي كما تم تحديدها بالنسبة للاتحاد العنصري I وتكون n هي عدد يتم تحديده بواسطة تكافؤ وتكرار العناصر في (II) غير الأكسجين oxygen.

ويفضل أن تحتوي على التركيبات الفعالة للاكسيد المتعدد الفلزات المعينة على اتحادات العناصر المذكورة في البداية في الاتحاد العنصر II

$$(III) \qquad Mo_1 V_{a'} M^4_{b'} M^5_{c'} M^6_{d'}$$

حيث

M^4 = واحد على الأقل من العناصر المختارة من المجموعة التي تتكون من Te و Sb؛

M^5 = واحد على الأقل من العناصر المختارة من المجموعة التي تتكون من Nb، Ti، W، Ta و Ce؛

M^6 = واحد على الأقل من العناصر المختارة من المجموعة التي تتكون من Pb، Ni، Co، Bi، Pd، Cs، Ca، Sr، Ba، Ag، Pt، Cu، Au، Ga، Zn، Sn، In، Re، Ir، Sm، Sc، Y، Pr، Nd، و Tb؛

a` = من ٠,٠١ إلى ١؛

b` = من > صفر إلى ١؛

c` = من > صفر إلى ١؛ و

d` = من > صفر إلى ٠,٥؛

يفضل أن تتراوح a` من ٠,٠٥ إلى ٠,٦، والأكثر تفضيلا من ٠,١ إلى ٠,٦ أو ٠,٥.

يفضل أن تتراوح b` من ٠,٠١ إلى ١، والأكثر تفضيلا من ٠,١ إلى ٠,١ أو ٠,٥ أو ٠,٤

يفضل أن تتراوح c` من ٠,٠١ إلى ٠,١، والأكثر تفضيلا من ٠,٠١ إلى ٠,١ أو ٠,٥ أو ٠,٤

يفضل أن تتراوح d` من ٠,٠٠٠٥ أو ٠,٠٠٠٥ إلى ٠,٥، والأكثر تفضيلا من ٠,٠١ إلى ٠,٥ وكثيرا ما تتراوح من ٠,٠٠٢ إلى ٠,٣٠ وغالبا من ٠,٠٠٥ أو ٠,٠١ إلى ٠,١.

M^4 يفضل أن تكون عبارة عن Te.

M^5 هي Nb، يفضل قدرها ٥٠ مول٪ على الأقل من الكمية الكلية له، ويفضل ٧٥ مول٪ على الأقل والأكثر تفضيلا ١٠٠ مول٪ على الأقل.

M^6 يفضل أن تكون عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من Ni، Co، Bi، Pd، Ag، Au، Pd، و Cu والأكثر تفضيلا عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من Ni، Co، Pd، و Bi.

وتعطي الأفضلية بصفة خاصة جدا إلى ٥٠ مول٪ على الأقل، أو ٧٥ مول٪ على الأقل، أو ١٠٠ مول٪، من الكمية الكلية لـ M^5 وتكون عبارة عن Nb، M^6 تكون عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من Ni، Co، Pd و Bi.

وما هو موضح في هذا الاختراع أن $Te = M^4$، $Nb = M^5$، M^6 هي عنصر واحد على الأقل من المجموعة التي تتكون من Ni، Co و Pd.

ويكون ما ذكر سابقا صحيحا بصفة خاصة عندما يتكون التركيب الفعال لشحنة الحفاز، بالنسبة لعناصره غير الأكسجين oxygen، من الاتحاد العنصري (III). وعندئذ تكون بصفة خاصة عبارة عن التركيبات الفعالة المكونة من الأكاسيد المتعددة الفلزات multimetal oxide التي لها الاتحاد العنصري العام (IV).

$$Mo_1 V_{a'} M^4_{b'} M^5_{c'} M^6_{d'} O_{n'} \qquad (IV)$$

حيث تكون كل من القيم المتغيرة هي كما تم تحديدها بالنسبة للاتحاد العنصري III وتكون n' هي عدد يتم تحديده بواسطة تكافؤ وتكرار العناصر غير الأكسجين oxygen في (IV).

في الطريقة موضوع الاختراع، تعطي الأفضلية أيضا إلى استخدام تلك التركيبات الفعالة المتعددة الأكاسيد التي، من ناحية، إما تحتوي على أحد الاتحادات العنصرية السابق ذكره (I) و(III) أو، بالنسبة للعناصر غير الأكسجين oxygen، تتكون منها و، في نفس الوقت لها شكل لحيود أشعة X يبدي انعكاسات h و i تكون مواقع قمتها عند زوايا الانعكاس (2θ) ٢٢,٢ ± ٠,٥° (h) و ٢٧,٣ ± ٠,٥° (i) (كل المعلومات المتعلقة لحيود اشعة أكس في هذا المستند تتعلق بحيود أشعة اكس الذي تم الحصول على باستخدام إشعاع Cu-Kα كإشعاع أكس (مقياس حيود من نوع Siemens-theta-theta- D-5000) أنبوبة جهد: ٤٠ كيلو فولت، تيار الأنبوبة: ٤٠ مللي أمبير، الفتحة V20 (متغيرة) موجة الأشعة V20 (متغير)، فتحة موجه اللون الثانوية (٠,١ مم)، فتحة المبين (٠,٦ مم)، المسافة بين القياسات (2θ): ٠,٠٢°، زمن القياس لكل خطوة: ٢,٤ ثانية، المبين: أنبوبة عد الومضات).

اتساع الارتفاع النصفي لتلك الإنعكاسات قد يكون صغيرا جدا أو ملحوظا جداً.

ويفضل بالنسبة للعملية موضوع الاختراع تلك الخاصة بالتركيبات الفعالة المكونة من الأكاسيد المتعددة الفلزات multimetal oxide السابق ذكرها التي فيها يكون شكل انحراف أشعة أكس، بالإضافة إلى الانعكاسات h و i، به انعكاس k يكون موقع قمته عند ٢٨,٢ ± ٠,٥° (k).

ومن الأخيرة، تعطي الأفضلية طبقا للاختراع بدوره إلى تلك التي فيها يكون الانعكاس h له أعلى شدة خلال نمط حيود أشعة أكس، وأيضا أقصى اتساع للارتفاع النصفي يبلغ على الأكثر ٠,٥°، وتعطي الأفضلية الخاصة جدا إلى تلك التي فيها يكون اتساع الارتفاع النصفي للانعكاس أو الانعكاس k هي في نفس الوقت ≥ ١° وتكون الشدة P_k الخاصة بالانعكاس k والشدة P_i للانعكاس i تفي العلاقة ٠,٢ ≥ R ≥ ٠,٨٥، والأحسن ٠,٣ ≥ R ≥ ٠,٨٥، ويفضل ٠,٤ ≥ R ≥ ٠,٨٥، والأفضل بصفة خاصة ٠,٦٥ ≥ R ≥ ٠,٨٥، والأكثر تفضيلاً أيضا ٠,٦٧ ≥ R ≥ ٠,٧٥. والأفضل بصفة خاصة جدا أن تكون R = من ٠,٧٠ إلى ٠,٧٥ أو R = ٠,٧٢ حيث R هي نسبة الشدة المحددة بالصيغة:

$$R = P_i / (P_i+P_k)$$

ويفضل، ان تكون أنماط حيود أشعة أكس ليس لها انعكاس تكون قيمته القصوى عند 2θ = ٢θ = ٥٠ ± ٠,٣°.

يشير تعريف شدة انعكاس ما في نمط حيود أشعة أكس في هذا المستند إلى التعريف المذكور في البراءة الألمانية DE-A 19835247، البراءة الألمانية DE-A 10122027، وأيضا في البراءة الألمانية DE-A 10051419 والبراءة الألمانية DE-A 10046672. ويستخدم نفس الشئ على التعريف الخاص باتساع الارتفاع النصفي.

بالإضافة إلى الانعكاسات h، أو k، فإن انماط حيود أشعة أكس السابق ذكرها الخاصة بالتركيبات الفعالة المكونة من أكاسيد متعددة الفلزات multimetal oxide المراد استخدامها على نحو مفضل طبقا للاختراع لا تزال تحتوي على انعكاسات أخرى تكون مواقع قمتها عند زوايا الانعكاس التالية (2θ):

(I) ٩,٠ ± ٠,٤°

و (O) ٦,٧ ± ٠,٤°

(P) ٧,٩ ± ٠,٤°

ومن المفضل أيضا عندما يحتوي نمط حيود أشعة أكس على انعكاس يكون موضع قمته عند زاوية الانعكاس (2θ) = ٤٥,٢ ± ٠,٤° (q)

وكثيرا ما يحتوي نمط حيود أشعة أكس أيضا على انعكاسات ٢٩,٢ ± ٠,٤ °(m) و٣٥,٤ ± ٠٤° (n)

ويكون من المفضل أيضا أن تتواجد اتحادات العناصر المحددة بالصيغ (I)، (II)، (III) و (IV) كطور- i نقى. وعندما يحتوي تركيب الأكسيد الفعال حفزيا على طور-k، فإن نمط حيود أشعة أكس الخاص به يحتوي، بالإضافة إلى الانعكاسات السابق ذكرها، على انعكاسات أخرى تكون مواقع قمتها عند زوايا الانعكاس التالية (2θ):٣٦,٢ ± ٠,٤° و ٥٠ ±٠,٤° (يتم استخدام المصطلحات طورر- i و - k في هذا المستند كما هو محدد في البراءة الألمانية DE-A 10122027 والبراءة الألمانية DE-A 10119933).

وعندما تعزي الشدة ١٠٠ إلى انعكاس h، فإنه يفضل طبقا للاختراع عندما تكون الانعكاسات i، l، m، n، o، p وq ، على نفس نطاق الشدة، أن يكون لها قيم الشدة التالية:

i= من ٥ إلى ٩٥ كثيرا، تتراوح من ٥ إلى ٨٠، في بعض الحالات من ١٠ إلى ٦٠؛

l = من ١ إلى ٣٠؛

m = من ١ إلى ٤٠؛

n = من ١ إلى ٤٠؛

o= من ١ إلى ٣٠

p= من ١ إلى ٣٠ و

q= من ٥ إلى ٦٠.

وعندما يحتوي نمط حيود أشعة أكس على الانعكاسات الإضافية السابق ذكرها، نجد أن اتساع الارتفاع النصفي بوجه عام ≤ ١°.

وتتراوح مساحة السطح النوعية للتركيبات الفعالة المكونة من أكسيد متعدد الفلزات multimetal oxide التي لها الصيغ العامة (II) او (IV) المراد استخدامها طبقا للاختراع أو للتركيبات الفعالة المكونة من أكسيد متعدد الفلزات multimetal oxide تحتوي على اتحادات من عناصر لها الصيغ العامة (I) أو (III) في بعض الحالات من ١ إلى ٤٠م^{٢}/ جم أو ١٠ إلى ٣٠

م^{٢}/ جم (مساحة سطح BET، نيتروجين nitrogen)، بصفة خاصة عندما يكون نمط حيود أشعة أكس كما هو مبين.

ويمكن أن نجد تحضير التركيبات الفعالة المكونة من أكسيد متعدد الفلزات multimetal oxide المبينة بالاتحاد مع هذا المجال السابق المذكور. وهذا يشتمل بصفة خاصة على البراءة الألمانية ١٠٣٠٣٥٢٦ أ، البراءة الألمانية ١٠٢٦١١٨٦، البراءة الألمانية ١٠٢٥٤٢٧٩أ، البراءة الألمانية ١٠٢٥٤٢٧٨أ، البراءة الألمانية ١٠١٢٢٠٢٧أ، البراءة الألمانية ١٠١١٩٩٣٣، البراءة الألمانية ١٠٠٣٣١٢١أ، البراءة الأوروبية ١١٩٢٩٨٧أ، البراءة الألمانية ١٠٠٢٩٣٣٨أ، البراءة اليابانية ١٤٣٢٤٤- ٢٠٠٠أ، البراءة الأوروبية - ٩٦٢٢٥٣أ، البراءة الأوروبية ٨٩٥٨٠٩أ، البراءة الألمانية ١٩٨٣٥٢٤٧أ، البراءة الدولية ٢٩١٠٥ / ٠٠، البراءة الدولية ٢٩١٠٦ / ٠٠، البراءة الأوروبية ٥٢٩٨٥٣ أو البراءة الأوروبية ٦٠٨٨٣٨أ (في كل الأمثلة التطبيقية الخاصة بمستندي البراءتين الأخيرتين، تكون طريقة التجفيف المراد استخدامها هي التجفيف بالرش، على سبيل المثال، عند درجة حرارة للدخول تتراوح من ٣٠٠ إلى ٣٥٠°م ودرجة حرارة للخروج تتراوح من ١٠٠ إلى ١٥٠°م، في نفس الاتجاه أو في اتجاه معاكس).

وقد تستخدم التركيبات الفعالة المكونة من أكسيد متعدد الفلزات multimetal oxide في حالتها (اي في صورة مسحوق) أو يتم تشكيلها في أشكال هندسية مناسبة (أنظر، على سبيل المثال، العوامل الحفازة المغلفة الخاصة بالبراءة الألمانية DE-A 10051419 وأيضا الأشكال المتغيرة الهندسية الموجودة في البراءة الألمانية DE-A 10122027)، للعملية موضوع الاختراع. وتكون مناسبة بشكل واضح لتحضير حمض الأكريليك acrylic acid من البروبان propane، ولكن أيضا لتحضير حمض الميثاكريليك methacrylic acid من الأيزوبيوتان isobutane.

ولإجراء العملية موضوع الاختراع، فإن كل العوامل الحفازة المذكورة يمكن أن تستخدم أما في صورة غير مخففة أو مخففة بجزيئات خاملة و/ أو أجسام مشكلة (لا يكون بها تركيب فعال). كمادة مخففة مناسبة على سبيل المثال نجد الأستيتيت.

ويفضل أن يكون الشكل الهندسي للاجسام المجففة المشكلة مماثلاً لذلك الخاص بالاجسام الحفازة المشكلة.

وكما هو مبين في المستندات على العوامل الحفازة المكونة من تركيب فعال من أكسيد متعدد الفلزات multimetal oxide مناسبة للعملية موضوع الاختراع، ويمكن إجراء العملية موضوع الاختراع إما فوق شحنات حفاز ذي طبقة مهد ثابتة او فوق شحنات من حفاز ذي طبقة مهد متميعة. ولقد بينت بالفعل الضغوط الخاصة بالدخول في مرحلة التفاعل التي يمكن أن تستخدم طبقا للاختراع.

وقد تتراوح درجات حرارة التفاعل، بصفة خاصة عند استخدام العوامل الحفازة التي ينصح بها في هذا المستند من ٢٠٠ إلى ٧٠٠°م، ويفضل من ٢٠٠ إلى ٥٥٠°م أو من ٢٣٠ إلى ٤٨٠°م أو من ٣٠٠ إلى ٤٤٠°م.

وقد تتراوح السرعة الفراغية لكل ساعة للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane على شحنة الحفاز من ٥٠٠ إلى ٣٠٠٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة) / لتر (شحنة الحفاز) / ساعة، أو من ٨٠ إلى ١٥٠٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة) / لتر (شحنة الحفاز) / ساعة، أو من ١٠٠ إلى ١٠٠٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة) / لتر (شحنة الحفاز) / ساعة أو من ١٢٠ إلى ٦٠٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة) / لتر (شحنة الحفاز) / ساعة أو من ١٤٠ إلى ٣٠٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة) / لتر (شحنة الحفاز) / ساعة.

وقد تتراوح السرعة الفراغية لكل ساعة لخليط البداية المكون من غاز التفاعل على شحنة الحفاز من ١٠٠ إلى ١٠,٠٠٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة) / لتر (شحنة الحفاز) / ساعة أو من ٣٠٠ إلى ٦٠٠٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة) / لتر (شحنة الحفاز) / ساعة، أو من ٣٠٠ إلى ٢٠٠٠ لتر (عند الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة) / لتر (شحنة الحفاز) / ساعة. وقد يتراوح متوسط زمن بقاء الحفاز من ٠,٠١ إلى ١٠ ثواني، أو من ٠,١ إلى ١٠ ثواني، أو من ٢ إلى ٦ ثواني.

وفي حالة تحضير حمض الأكريليك acrylic acid من البروبان propane، أو حمض الميثاكريليك methacrylic acid من الأيزوبيوتان isobutane، فإن خليط البداية المكون من غاز التفاعل قد يحتوي، على سبيل المثال:

من ٠,٥ إلى ١٥، وكثيرا ما يتراوح من ١ إلى ٧، ٪ بالحجم من البروبان propane أو الأيزوبيوتان isobutane.

من ١٠ إلى ٩٠، وكثيرا ما يتراوح من ٢٠ إلى ٥٠، ٪ بالحجم من الهواء.

من صفر إلى ٥٠٪، بالحجم من بخار الماء و

الجزء المتبقي من الغاز الدائر cycle gas.

وعلى أية حالة، في حالة تحضير حمض الأكريليك acrylic acid من البروبان propane، أو حمض الميثاكريليك methacrylic acid من الأيزوبيوتان isobutane بالنسبة للطريقة موضوع الاختراع، فإن خليط البداية المكون من غاز التفاعل قد يحتوي أيضا:

من ٠,٦ إلى ١٢ ٪ بالحجم من البروبان propane أو الأيزوبيرتين isobutene،

من ٦٥ إلى ٩٥٪ بالحجم من الهواء،

من ٢ إلى ٣٠٪ بالحجم من النيتروجين nitrogen،

من ٠,٠٥ إلى٠,٨٪ بالحجم من CO_x و

من ٢ إلى ٣٪ بالحجم من بخار الماء.

وتعطي الأفضلية إلى مخاليط غاز التفاعل الموجود في البداية الذي يحتوي من ١٠ إلى ٥٠٪ بالحجم من بخار الماء (جويد).

وهناك تركيب ممكن آخر لخليط غاز التفاعل الموجود في البداية قد يحتوي، على سبيل المثال، على

من ٧٠ إلى ٩٠ ٪ بالحجم من البروبان propane الأيزوبيوتان isobutane،

من ٥ إلى ٢٥٪ بالحجم من الاكسجين الجزيئي molecular oxygen،

من صفر إلى ٢٥٪ بالحجم من بخار الماء و

تكون البقية عبارة من غاز دائر.

وتعطي الأفضلية هنا إلى مخاليط غاز التفاعل الموجود في البداية التي تحتوي على كمية كلية تتراوح من ١٠ إلى ٥٠٪ بالحجم من بخار الماء. وبعبارات أخرى يتنوع تركيب خليط غاز التفاعل الموجود في البداية بالنسبة للعملية موضوع الاختراع في حالة الأكسدة

الجزئية partial oxidation للبروبان propane أو الأيزوبيوتان isobutane على نحو على نحو مفضل خلال المدى التالي (نسب جزيئية جرامية):

أيزوبيوتان isobutane أو بروبان propane : أكسجين oxygen : H_2O : غازات مخففة أخرى =

١ : (١٠-٠,١) : (صفر-٥٠) : (صفر-٥٠)،

ويفضل ١ : (١٠-٠,١) : (٥٠-٠,١) : (١-٥٠)،

والأكثر تفضيلا : (٥-٠,٥) : (١ -٣٠) : (١-٣٠).

وتستخدم قيم المدى السابق ذكره بصفة خاصة عندما تكون الغازات المخففة الأخرى المستخدمة على نحو غالب عبارة عن أكسجين جزيئي molecular oxygen. ومن الغازات المخففة الأخرى نجد، على سبيل المثال، He، Ar، Co و/ أو CO_2 ألخ.

وبوجه عام، يتم اختيار تركيب خليط غاز التفاعل الموجود في البداية بطريقة ما بحيث يكون خارج مدى تفجير الغاز على نحو مفضل.

وعندما تجري العملية موضوع الاختراع كأكسيد جزئية، فإن هذا قد يتم، على سبيل المثال، في مفاعلات ذات حزم أنبوبة أحادية المنطقة، كما هو مبين في البراءة الأوروبية EP-A 700714 وفي البراءة الأوروبية EP-A 700893، وعلى أية حالة، يمكن أن يتم إجراؤها في مفاعلات ذات حزم أنبوبية متعددة المناطق، كما هو مبين في البراءة الألمانية DE-A 19927624، البراءة الألمانية DE-A 19948242، البراءة الألمانية DE-A 19948241، البراءة الالمانية DE-A 19910508، والبراءة الألمانية DE-A 19910506 ويمكن إجراء الطريقة موضوع الاختراع في طبقة مهد مائعة، على سبيل المثال كما هو مبين في البراءة الدولية W002/0811421.

واعتمادا على البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane المتواجدان في خليط البداية المكون من غاز التفاعل، نجد أن تحويل البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane في العملية موضوع الاختراع، اعتمادا على إمرار مرة واحدة إلى خليط غاز التفاعل خلال مرحلة التفاعل، سوف يتراوح بوجه عام من ١٠ أو ٢٠ إلى ٧٠ مول٪، وكثيراً ما يتراوح من ٣٠ إلى ٦٠ مول٪ وفي العديد من الحالات من ٤٠ إلى ٦٠ مول٪ أو من ٤٥ إلى ٥٥

مول٪. وسوف تتراوح انتقائية تكوين المنتج المستهدف من ٤٠ إلى ٩٨ أو ٩٥ أو ٩٠ مول٪، وكثيرا ما يتراوح من ٥٠ إلى ٨٠ مول٪، وغالبا من ٦٠ إلى ٨٠ مول٪.

ويمكن مبدئيا أن يجري الفصل الأساسي للمنتج المستهدف الواحد على الأقل من خليط الغاز gas mixture الناتج الذي ينتج في مرحلة التفاعل في العملية موضوع الاختراع في مرحلة المعالجة المبتكرة بطريقة ما معروفة من عمليات المجال السابق. وبصفة خاصة، طبقا للاختراع، يمكن ان تستخدم عمليات المعالجة المبينة في المجال السابق للفصل الرئيسي لنفس النواتج المستهدفة عن مخاليط الغاز الناتج، كما هو معروف في تحضير النواتج المستهدفة بواسطة أكسدة جزئية محفزة لا تجانسيا للبروبين propene و/ أو الأيزوبيوتين isobutene.

وبوجه عام، سوف يتم مبدئيا تعريض خليط الغاز gas mixture الناتج الذي ينتج في مرحلة التفاعل في العملية موضوع الاختراع، عند الدخول إلى مرحلة المعالجة المبتكرة، إلى تبريد غير مباشر أو مباشر.

وبغرض الفصل الأساسي للمنتج المستهدف المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج إلى طور سائل، ويمكن توصيل خليط الغاز gas mixture الناتج الذي تم تبريده بهذه الطريقة (في حالة حمض الأكريليك acrylic acid، على سبيل المثال، نموذجياً إلى ١٥٠ - ٢٥٠°م) أو خليط من غاز ناتج لم يتم تبريده، على سبيل المثال، في عمود امتصاص في تيار معاكس للمادة الماصة التي تمتص المنتج المستهدف الواحد على الأقل انتقائيا من خليط الغاز gas mixture الناتج، كما هو مبين، على سبيل المثال، بواسطة البراءة اليابانية - ٠٠٢٦٢٦٩ / ٢٠٠١أ، البراءة الأوروبية - ٩٩٠٦٣٦أ، البراءة اليابانية ٣٢٧٦٥١ / ٢٠٠٠أ، البراءة الأوروبية ٩٢٥٢٧٢أ، البراءة الأوروبية ٦٩٥٧٣٦أ، البراءة الأوروبية ٧٧٨٢٥٥أ، البراءة الألمانية ٢١٣٦٣٩٦أ، البراءة الألمانية ٢٤٤٩٧٨٠أ، البراءة الألمانية ٤٣٠٨٠٨٧أ، البراءة الأوروبية ٠٩٨٢٢٨٧أ، البراءة الأوروبية ٩٨٢٢٨٩أ، البراءة الأوروبية - ٩٨٢٢٨٨أ، والبراءة الألمانية ١٩٦٣١٦٤٥أ، للنواتج المستهدفة والمواد الماصة المختلفة.

وتكون المواد الماصة المفيدة للنواتج المستهدفة إما عبارة عن الماء (أو مخاليط مائية aqueous mixtures، على سبيل المثال محلول هيدروكسيد صوديوم مائي aqueous sodium hydroxide أو حمض أكريليك مائي aqueous acrylic acid أو حمض

ميثاكريليك methacrylic acid، كحولات alcohols مستخدمة لاسترة حمض الأكريليك acrylic acid وحمض الميثاكريليك methacrylic acid، مثل ٢- اثيل هكسانول 2-ethylhexanol، أو مذيبات عضوية organic solvents مرتفعة الغليان نسبيا. وتعطي الأفضلية طبقا للاختراع إلى درجة غليان المذيب العضوي التي قدرها ٢٠°م على الأقل، وبصفة خاصة ٥٠°م على الأقل والأكثر تفضيلا ٧٠°م على الأقل، أعلى من درجة غليان المنتج المستهدف من خليط غاز التفاعل (حمض الأكريليك acrylic acid و/أو حمض الميثاكريليك methacrylic acid). وتكون المواد الماصة العضوية التى تكون مفضلة طبقاً للاختراع لها درجات غليان (عند الضغط الجوى) تتراوح من ١٨٠ الى ٤٠٠°م، وبصفة خاصة من ٢٢٠ الى ٣٦٠°م، وفى حالة المنتجات المستهدفة تكون حمض الأكريليك acrylic acid وحمض الميثاكريليك methacrylic acid، بصفة خاصة المواد الماصة المناسبة طبقا للاختراع عبارة عن مذيبات كارهة للماء للغاية مرتفعة الغليان لها تحتوى على مجموعة قطبية تعمل بشكل خارجى، مثلا هيدروكربونات hydrocarbons أليفاتية aliphatic أو أروماتية aromatic، على سبيل المثال نواتج تقطير الزيت المتوسطة من تقطير البارافين paraffin، او اثيرات بها مجموعات كبيرة على ذرة الأكسجين oxygen، أو مخاليط منها، يكون من المفضل اضافة مذيب قطبى اليها، مثل ١، ٢- ثانى مثيل فثالات 1,2-dimethyl phthalate المبينة فى البراءة الالمانية DE-A 4308087.

وأيضا من المناسب ان نجد استرات حمض البنزويك benzoic acid وحمض الفثاليك phthalic acid الذي به الكانولات alkanols طويلة السلسلة والتى تحتوى على ١ الى ٨ ذرات كربون carbon atoms، مثلاً بيوتيل عادي بنزوات nbutyl benzoate، مثيل بنزوات methyl benzoate، إثيل بنزوات ethyl benzoate، ثاني مثيل فثالات dimethyl phthalate، ثاني إثيل فثالات diethyl phthalate وأيضا التي تكون معروفة كربون ناقلة للحرارة، مثل ثاني فنيل diphenyl، إثير ثنائي الفنيل diphenyl ether ومخاليط mixtures من ثاني مثيل diphenyl وإثير ثاني الفنيل diphenyl ether، أو مشتقات الكلور chlorine derivatives الخاصة بها وثالث أريل ألكانات triarylalkanes، على سبيل المثال ٤- مثيل -١٤- بنزيل ثاني فنيل ميثان 4-methyl-4'-benzyldiphenylmethane وأيزومراته isomers ٢- مثيل -

٢`- بنزيل ثاني فنيل ميثان 2-methyl-2' benzyldiphenylmethane، -٢- مثيل -٤`- بنزيل ثاني مثيل ميثان 2-methyl-4'-benzyldiphenylmethane، ٤- مثيل -٢`- بنزيل ثاني مثيل ميثان 4-methyl-2'benzyldiphenylmethane ومخاليط mixtures من تلك الأيزوميرات isomers.

وهناك مادة ماصة مفضلة بصفة خاصة لحمض الأكريليك acrylic acid (يفضل أن يتم امتصاص حمض الميثاكريليك methacrylic acid في الماء) عبارة عن خليط مذيب من ثاني فنيل diphenyl و إثير ثنائي الفنيل diphenyl ether، يفضل في التركيب الأزيوتروبي، وبصفة خاصة حوالي ٢٠٪ بالوزن من ثاني فنيل diphenyl (ثنائي الفنيل) وحوالي ٧٥٪ بالوزن من إثير ثاني الفنيل diphenyl ether، اعتمادا على ١٠٠٪ بالوزن من ثاني فنيل diphenyl و إثير ثنائي الفنيل diphenyl ether، على سبيل المثال Diphyl® الذي يمكن الحصول عليها تجاريا. ويفضل أن يتضمن خليط المذيب هذا على مذيب قطبي مثل فثالات ثنائي المثيل dimethyl phthalate بكمية تتراوح من ٠,١ إلى ٢٥٪ بالوزن، على أساس خليط المذيب بأكمله. وعلى نحو مفضل، عندما يتم استخدام مذيب عضوي مرتفع الغليان كمادة ماصة، فإن خليط الغاز gas mixture الناتج يتم على نحو مفضل تبريده قبل امتصاصه بواسطة التبخير الجزئي للمادة الماصة في مكثف مباشر أو جهاز تبريد سريع ومفاجي. ومن المناسب لهذا الغرض بصفة خاصة وحدات غسل من نوع Ventari، أعمدة ذات فقاعات أو مكثفات بالرش.

وفي هذا المستند، تعني المصطلحات مركبات مرتفعة الغليان، مركبات متوسط الغليان ومركبات منخفضة الغليان مركبات لها درجة غليان أعلى من تلك الخاصة بالمركب المستهدف (مركبات مرتفعة الغليان)، لها درجة غليان تقريبا هي نفس درجة غليان المركب المستهدف (مركبات متوسط الغليان) ولها درجة غليان أقل من المركب المستهدف (مركبات منخفضة الغليان) على الترتيب، وبصفة خاصة عندما يكون المركب المستهدف هو حمض الأكريليك acrylic acid.

وبوجه عام، يفضل أن يتم الامتصاص المعاكس في عمود به حشوات تركيبية أو حشوات عشوائية أو في عمود ذي حوض مسطح يفضل أن يكون مجهزا بأحواض مسطحة ثنائية التدفق و/ أو ذات صمامات ويتم شحنها من أعلى المذيب. ويتم إمرار خليط الغاز

gas mixture الناتج (واختياريا المادة الماصة المتبخرة من جهاز الإخماد) إلى العمود من أسفل وبعد ذلك تبريده إلى درجة حرارة الامتصاص. ويكون التبريد فعالا على نحو مركز بواسطة دوائر التبريد وبعبارات أخرى، تتم إزالة المادة الماصة المسخنة التي ترتفع في العمود من العمود، وتبريدها في مبادلات حرارية وإعادة دورانها خلفيا إلى عمود الامتصاص عند نقطة أعلى نقطة السحب. وبعد الامتصاص، تكون كل المركبات مرتفعة الغليان، غالبية المركب المستهدف (على سبيل المثال حمض الأكريليك acrylic acid) وجزء من المركبات المنخفضة الغليان في المادة الماصة. وقد تكون الطريقة التي فيها يمكن بعد ذلك أن يزال المنتج المستهدف أيضا بالنقاوة المرغوب فيها (على سبيل المثال في البراءة الألمانية DE-A 19606877 أو في البراءة الألمانية DE-A 19838845) من المادة الممتصة التي تحتوي على المركب المستهدف (على سبيل المثال حمض الأكريليك acrylic acid) الذي تم فصله أساسا كما هو مبين في المجال السابق (على سبيل المثال تلك المذكورة للامتصاص)، يمكن إعادة استخدام المادة الماصة التي تم فيها إزالة المنتج المستهدف في الامتصاص (على سبيل المثال، بواسطة إزالة حمض الأكريليك acrylic acid علويا من المادة الماصة العضوية في المادة الممتصة العضوية وأيضا التنقية بشكل تقطيري و/ أو تبلوري (على سبيل المثال بلورة المعلق مع إزالة البلورة في عمود غسل المادة المصهورة، أو أيضاً إزالة المادة من المادة الممتصة المائية بالتقطير العلوي بواسطة عامل أزيوتروبي عضوي organic azeotroping وحمض الأكريليك acrylic acid من طور سائل يحتوي على حمض الأكريليك acrylic acid بالتقطير و/ أو التبلور crystallizatively بأية نقاوة يرغب فيها. وفي الحالة الأخيرة، يتم توجه عام فصل المنتج العلوي إلى طورين (بالتبريد)، ويتم إعادة دوران الطور العضوي إلى عمود التقطير والطور المائي إلى عمود الامتصاص (في كل حالة عند قمة العمود)).

يمكن أيضا أن يتم تبريد خليط الغاز gas mixture المنتج المتبقي، الغير ممتص بغرض إزالة الجزء القابل للتكثيف بسهولة من المكونات الثانوية المنخفضة الغليان (على سبيل المثال الماء، الفورمالدهيد وحمض الخليك acetic acid) (بوجه عام يشار إليها بالماء الحامض acid water) وطبقاً للإختراع، يمكن أن تتم تجزئة خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المتبقي إلى جزئين ويمكن أن يعاد دوران أحد الجزئين كغاز دوران (إلى مرحلة التفاعل) ويتم

التخلص من الجزء الآخر. وطبقا للاختراع، يفضل ألا تكون هناك إزالة للماء الحامض. وبصفة خاصة عندما يتم استخدام بخار الماء كغاز مخفف في مرحلة التفاعل الخاصة بالعملية موضوع الاختراع (عندما يتم استخدام تركيبات من أكسيد متعدد الفلزات multimetal oxide (I)، (II)، (III) أو (IV) يكون هذا من المفضل لانتقائية تكوين الناتج المستهدف) فإنه يفضل أن يجري الفصل الرئيسي المبتكر للمنتج المستهدف المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج الخاص بمرحلة التفاعل إلى الطور السائل (بغض النظر عن أن عملية فصل يتم استخدامها، وبصفة خاصة تلك المبينة في هذا المستند) بطريقة ما بحيث تتم إعادة دوران جزء على الأقل من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المتبقي (كغاز دائر) طبقا للاختراع إلى مرحلة التفاعل، وتكون النسبة الجزيئية الجرامية W الخاصة ببخار الماء المتواجد فيه إلى البروبان propane المتواجد فيه قدرها ٥٠٪ على الأكثر، والأفضل ٣٠ أو ٤٠٪ على الأكثر، والأفضل أيضا ٢٠ أو ١٠٪ على الأكثر، ويفضل ٥٪ على الأكثر، أصغر من النسبة الجزيئية الجرامية المناظرة W` في خليط الغاز gas mixture الناتج الخاص بمرحلة التفاعل. وفي الحالة النهائية، قد تكون النسب السابق ذكرها W و W` في العملية موضوع الاختراع متماثلة.

وتكون محاولة ترك بخار ماء كثير على قدر الإمكان في خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف معا الغرض هو أن يكون قدرا على الاستبدال بشحنة جديدة (أو التكثيف وإعادة التبخير) لبخار الماء إلى خليط غاز التفاعل الموجود في البداية.

وعلى أية حالة، يجب أن يحتوي الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يتم تفريغه كناتج في العملية موضوع الاختراع يحتوي على ماء كثير على الأقل حيث أنه ينتج ثانويا في مرحلة التفاعل وذلك بغرض منع تراكم الماء في خليط غاز التفاعل (كلما تم التفاعل في مرحلة التفاعل بانتقائية أكبر كلما كانت كمية المراد تصريفها أكبر). وهذا أيضا يطبق بشكل مناظر على المكونات الثانوية الأخرى المتكونة في مرحلة التفاعل. وعندما يستخدم هواء في العملية موضوع الاختراع كمصدر الأكسجين oxygen، نجد أن كمية ناتج خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف عند نفس الوقت يجب أن تكون هي تلك الكمية بحيث تناظر كمية النيتروجين nitrogen المتواجدة فيه على الأقل لتلك المتواجدة في شحنة الهواء.

وعندما تكون المادة الماصة المستخدمة أحد المذيبات العضوية المرتفعة الغليان، فإن الامتصاص في هذه الحالة على نحو مفضل سوف يجري بطريقة ما (بصفة خاصة في حالة امتصاص حمض الأكريليك acrylic acid) بحيث أن التيار الخارج من عمود الامتصاص يكون أحادي الطور. وخلاف لذلك، فإن نسبة بخار الماء الموجودة في خليط الغاز gas mixture الناتج المتبقي في الامتصاص، بغض النظر عن المادة الماصة المختارة، يمكن أن يتم ضبطها بواسطة اختيار مناسب لدرجة حرارة الامتصاص.

وكبديل لفصل رئيسي لمنتج مستهدف إلى طور سائل بواسطة الامتصاص في مذيب. ويمكن أيضا أن يتم الفصل الرئيسي (بصفة خاصة في حالة حمض الأكريليك acrylic acid) بواسطة التكثيف، وبصفة خاصة التكثيف التجزيئي، كما هو مبين، على سبيل المثال، بواسطة البراءة الألمانية – ١٩٩٢٤٥٣٢أ، البراءة الألمانية – ١٠٢٠٠٥٨٣، البراءة الألمانية – ١٠٠٥٣٠٨٦أ، البراءة الألمانية – ١٩٦٢٧٨٤٧أ، البراءة الألمانية – ١٩٧٤٠٢٥٣أ، البراءة الألمانية ١٩٧٤٠٢٥٢أ، البراءة الألمانية – أ ١٩٧٤٠٢٥٣، البراءة الألمانية – ١٩٨١٤٣٨٧ والبراءة الألمانية – ١٠٢٤٧٢٤أ.

وفي هذا التكثيف، يتم تعريض خليط الغاز gas mixture الناتج الخاص بمرحلة التفاعل، اختياريا بعد التبريد المسبق المباشر و/ أو الغير مباشر في عمود فصل مجهز بأجزاء داخلية فاصلة، إلى تكثيف تجزيئي تتم إزالة المنتج المستهدف عن طريق تيار جانبي من عمود الفصل وتعريضه، كما هو مبين في المجال السابق، إلى خطوات فصل بلوري و/ أو تقطيري أخرى.

وتكون أعمدة التكثيف المفضلة التي تحتوي على أجزاء داخلية للفصل عبارة عن أعمدة ذات أحواض مسطحة التي تكون الأجزاء الداخلية الفاصلة الخاصة بها من القاع إلى القمة عبارة عن أحواض مسطحة ثنائية التدفق ثم أحواض مسطحة ذات تدفق متعاكس ممنوع تسريبه هيدروليكياً hydraulically.

وتعطي الأفضلية أيضا طبقا للاختراع لإجراء التكثيف التجزيئي السابق ذكرها بطبقة ما بحيث أنه لا تتواجد هناك إزالة للماء المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج وبعبارات أخرى لا يكون هناك أيضا إزالة للماء الحامضي.

وعلى أية حالة، يمكن أن يتم غسل جزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المنقى الذي تم تفريغه كناتج بالماء قبل خروجه، وذلك لمنع الفقد في حمض الميثاكريليك methacrylic acid أو حمض الأكريليك acrylic acid. ويمكن أن يتم استخلاص حمض الأكريليك acrylic acid أو حمض الميثاكريليك methacrylic acid واي نواتج عضوية أخرى لها قيمتها من الماء الحامض الذي يحتوي على حمض الميثاكريليك methacrylic acid أو حمض الأكريليك acrylic acid الناتج، على سبيل المثال باستخدام المادة الماصة العضوية المستخدمة للامتصاص، والاتحاد بالمادة الممتصة.

ويغرض منع الانخفاض في الضغط المتزايد، فإن كل من عمود الامتصاص وعمود التكثيف التجزيئي قد يتم استبداله مبدئيا مجموعة متصلة من مراحل التبريد السريع والمفاجئ التي يتم تشغيلها بواسطة المادة الماصة أو ناتج التكثيف.

وبوجه عام، يتم تثبيط البلمرة في حالة الفصل الرئيسي للمنتج المستهدف من خليط الغاز gas mixture الناتج إلى طور سائل كما هو مبين في المجال السابق الخاص بمثبطات البلمرة الملائمة.

من الضروري للاختراع ألا يحتوي فقط خليط الغاز gas mixture المتبقي الذي يظل في الفصل الأساسي للمنتج المستهدف على بروبان propane و/ أو أيزوبيوتان isobutane وأيضا في بعض الحالات بروبين propene و/ أو أيزوبيوتين isobutene ولكن أيضا عادة ٥٪ على الأقل بالحجم، عادة ١٠٪ بالحجم على الأقل، من المكونات التي تكون بها درجة غليان أقل من تلك الخاصة بالمنتج المستهدف عند الضغط الجوي. وهذه بصفة خاصة تكون عبارة عن مكونات (على سبيل المثال N_2، CO، CO_2) خليط الغاز gas mixture الناتج التي يكون لها درجة غليان أقل من الماء عند الضغط الجوي، وأيضا يفضل الماء وحده.

أحد مزايا العملية موضوع الاختراع هي أن الغاز الدائر cycle gas يمكن بوجه عام أن يعاد ضغطه (من ضغط الخروج تقريبا P^3) إلى ضغط الدخول P^1 وذلك بواسطة منفاخ. وفي هذا النص، يكون المنفاخ عبارة عن وحدة ضغط (عادة وحدة ضغط محوري) له نسبة ضغط منخفضة الضغط النهائي إلى ضغط الخروج مثلا ١,١: ١ إلى ٣ : ١). وعلى العكس، يتم ضغط الهواء المستخدم كمصدر للأكسجين oxygen بشكل عادي (من الضغط المحيط تقريباً)، إلى

ضغط الدخول P^1 بواسطة وحدة ضغط نصف قطرية. ومبدئياً، يمكن إجراء عمليات الضغط المشار إليها هنا في هذا المستند بشكل ثابت الحرارة أو متعدد الانتماء. وتعطي الأفضلية طبقا للاختراع إلى الأخيرة.

ويتم الحصول على بعض مزايا الطريقة موضوع الاختراع حتى عندما تتم إزالة البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane وأي بروبين propene / أيزوبيوتين isobutene متواجد في جزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المراد تصريفه، اختياريا بعد الإزالة بالتكثيف نسبة الماء المتواجدة فيه (يمكن إعادة دورانها إلى مرحلة التفاعل)، منه وإعادة دورانه إلى مرحلة التفاعل وإعادة ضغطها إلى ضغط الدخول P^1.

وسوف يتم إجراء هذه الأزالة (التي ينصح بها في المجال السابق للكمية الكلية من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف ويمكن أن يتم استخدامها (بصفة خاصة كما هو مبين هنا فيما يلي))، على سبيل المثال، بطريقة ما (أنظر البراءة الدولية WO 0196271) بحيث يتم إزالة البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane وايضا أي بروبين propene و/ أو أيزوبيوتين isobutene متواجدين في الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المراد تعريفه عن طريق الامتصاص و/ أو الامتزاز ثم تحريره مرة أخرى بواسطة المج. فعلى سبيل المثال، هذا التحرير من المادة الممتصة يمكن إجراءه بواسطة النزع بالهواء، كما هو مبين، على سبيل المثال في البراءة الدولية WO 0196271. ويمكن بعد ذلك أن يتم ضغط هذا الهواء وأيضا إعادة دورانه إلى مرحلة التفاعل.

وكبديل، يمكن أيضا أن يتم شحن جزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المراد تصريفه إلى مفاعل أكسدة آخر، اختياريا بعد الامداد بالأكسجين oxygen، بغرض زيادة تحويل ثاني أكسيد الكربون carbon dioxide.

وبوجه عام، كما ذكر بالفعل، يكون هناك منفاخ بغرض إعادة ضغط الغاز الدائر cycle gas في العملية موضوع الاختراع.

شكل ١ المرفق بهذا المستند يوضح تجسيم تمثيلي للعملية موضوع الاختراع.

وفي هذا الشكل، يتم تعريف الأرقام التالية كما يلي:-

١- مرحلة التفاعل

٢- مرحلة المعالجة

٣- وحدة ضغط (نفخ) الغاز الدائر cycle gas

٤- وحدة تمدد الناتج

٥- الناتج

٦- هواء كمصدر للأكسجين oxygen

٧- وحدة ضغط الهواء

٨- بروبان propane و/ أو أيزوبيوتان isobutane جديد وأيضا بخار ماء اختيارياً.

٩- غاز دائر معاد ضغطه.

الأمثلة

١- تحضير حفاز له تركيب فعال من الأكسيد المتعدد الفلزات multimetal oxide

$MO_1V_{0.29}Te_{0.13}Nb_{0.13}O_x$ (طور-i نقي)

تمت إذابة ٧,٦١ جم ميتافانادات الأمونيوم ammonium metavanadate (٧٨,٥٥٪ بالوزن من V_2O_5 G. F. E, Nuremberg) عند ٨٠°م في ٣٠٤٠ مل من الماء (دورق ثلاثي العنق مجهز بمقلب، ترمومتر ومكثف ارتجاع). وتم تكوين محلول رائق مائل للإصفر. تم تبريد هذا المحلول إلى ٦٠°م وبعد ذلك، بينما يتم الحفاظ على درجة الحرارة عند ٦٠°م، تم تقليب ٠,٣ / ١١٧ جم من حمض التيلوريك (٩٩٪ بالوزن من H_6TeO_6، من Aldriech) و ٤٠٠,٠٠ جم من سابع موليبدات الأمونيوم ammonium heptamolybdate (٨٢,٥٢٪ بالوزن من MoO_3، من Starck، Go Slar) على التتابع. وتم تبريد المحلول الأحمر الداكن الناتج إلى ٣٠°م (محلول أ).

في كأس، تمت إذابة ١١٢,٦٧ جم من أوكسالات الأمونيوم والنيوبيوم ammonium niobium oxalate (٢٠,٨٪ بالوزن من Nb، من Starck، Goslar) بشكل منفصل عند ٦٠°م في ٥٠٠ من الماء (محلول ب).

تم تبريد المحلول ب إلى ٣٠°م واتحد عند هذه الدرجة بالمحلول أ بواسطة إضافة المحلول ب إلى المحلول أ. وتم ذلك بشكل مستمر لفترة حوالي ٥ دقائق. وتم تكوين معلق مائي برتقالي اللون مع الراسب المعلق. وتم بعد ذلك تجفيف هذا المعلق بالرش (Treservoir =

٣٠°م، T^{in} = ٣٢٠°م، T^{out} = ١١٠°م، الزمن = ١,٥ ساعة، برج رش من شركة Niro من النوع الرذاذي). وكانت المادة التي تم رشها بالمثل برتقالية اللون وتحتوي على الاتحاد العنصري $Mo_1 V_{0.33} Te_{0.22} Nb_{0.11}$.

تم تسخين ٢ × ١٠٠ جم من مسحوق الرش حراريا من فرن كروي دوار طبقاً للشكل ١ الخاص بالبراءة الالمانية DE-A 10119933 (حجم داخلي ١ لتر) بواسطة التسخين أولا من ٢٥°م إلى ٢٧٥°م لمدة ٢٧,٥ دقيقة بتدرج خطي للتسخين تحت تيار هواء ٥٠ لتر (عند درجة الحرارة الضغط القياسين) / ساعة وبعد ذلك الحفاظ على درجة الحرارة هذه لمدة ساعة واحد. وبعد ذلك، تم تسخين الفرن من ٢٧٥°م إلى ٦٠٠°م بتدريج خطي للتسخين خلال ٣٢,٥ دقيقة، وأثناء ذلك تم استبدال تيار الهواء بـ ٥٠ لتر (عند درجة الحرارة والضغط القياس) / ساعة من تيار النيتروجين nitrogen. وبينما تم الحفاظ على تيار النيتروجين nitrogen، تم تثبيت درجة الحرارة ٦٠٠°م لمدة ساعتين. وتم بعد ذلك السماح للفرن بأكمله بأن يبرد إلى درجة حرارة الغرفة.

وتم تقليب ١٠٠ جم من التركيب الأكسيدي الناتج في ١٠٠ مل من ١٠٪ بالوزن من محلول HNO_3 المائي عند ٧٠°م تمت الارتجاع ٧ ساعات، وتم ترشيح المادة الصلبة المتبقية من المعجون الناتج وغسلها بالماء (٢٥°م) لإزالة النترات منها.

وأعطي التحليل الكيميائي للمادة الصلبة الناتجة التركيب

$Mo_1 V_{0.29} Te_{0.13} Nb_{0.13} O_x$. ويعزي نمط حيود أشعة أكس المرافق إلى طور- i نقي.

وبعد ذلك، تم طحن المادة المجففة، كما هو مبين في البراءة الألمانية DE-A 10119933، في مطحنة إلى نوع Restch (حجم الحبيبات ≥ ٠,١٢ مم) و، كما في مثال (أ) (أ من البراءة الألمانية DE-A 10119933، ثم معالجتها لإعطاء حفاز مغلف:

١- ٣٨ جم من تركيب فعال مطحون؛ ١٥٠ جم من جسم دعامي كروي له قطر يتراوح من ٢,٢ إلى ٣,٢ مم (مادة الدعاية: Steatite C-220 من Ceram Tec, DE ذات خشونة للسطح R_2 ٤٥ ميكرولتر)، عامل لزوجة، ٣٠ مل من خليط من جلسرول glycerol وماء water (النسبة الوزنية للجلسرول glycerol: الماء water = ١ : ٣)، زمن التجفيف = ١٦ ساعة عند ١٥٠°م؛

كان نسبة التركيب الفعال في الحفاز المغلف الناتج ٢٠٪ بالوزن (على أساس وزن الحفاز المغلف).

٢- الأكسدة oxidation المباشرة الجزئية المحفزة لا تجانسيا للبروبان propane إلى حمض أكريليك acrylic acid عند ضغوط مختلفة.

تم استخدام الحفاز المخلق من ١ لشحن أنبوبة تفاعل (طولها ١٤٠ سم) مصنعة من صلب V2A (قطر خارجي = ٦٠ مم، قطر داخلي = ٨٠٥ مم). وكان طول الشحن المختار ٥٣ سم (= تقريبا ٣٥,٠ جم من الحفاز المغلف. وعملت طبقة مهد ابتدائية ذات طول ٣٠ سم من كريات الأستيتيت المستخدمة كمادة دعامية على تحديد منطقة الحفاز. تم استخدام نفس كريات الأستيتيت لملء أنبوبة التفاعل بعد منطقة التفاعل (منطقة تسخين مسبق لتسخين خليط غاز التفاعل الموجود في البداية). وتم تسخين أنبوبة التفاعل من الخارج على طوله الكلي بواسطة حصائر تسخين كهربية. وكان التركيب الجزيئي الجرامي لخليط غاز التفاعل الموجود في البداية عبارة عن بروبان propane : هواء : ماء = ١ : ١٥ : ١٤. ويوضح الجدول التالي تحويل البروبان propane الناتج على دورة وحدة (C^{PAN}، مول٪) انتقائية تكوين حمض الأكريليك acrylic acid (S^{ACA}، مول٪) المصاحب لهذا التحويل كدالة في ضغط الدخول المختار وأيضا درجة الحرارة المصاحبة لشبكات التسخين. وكان زمن البقاء (المعتمد على حجم طبقة المهد الحفازة) في كل الحالات ٢,٤ ثانية.

وبالإضافة إلى ذلك، يوضح الجدول انتقائية الانتاج الثانوي للبروبين propene بواسطة S^{PEB}

جدول

ضغط الدخول [بار، مطلق]	درجة الحرارة [°م]	C^{PAN} (مول ٪)	S^{ACA}، (مول٪)	S^{PEB} [مول٪]
١,٣	٣٩٠	٢٨	٧٠	١٠
١,٣	٤٤٠	٥٣	٣٩	٥
٦	٣٣٠	٣٢	٦٩	٥
٦	٣٥٠	٥٠	٧٠	٣
٦	٣٩٠	٧٧	٦٠	١

وعند ضغط تشغيل أعلى: ينتج تحويلات عالية للبروبان propane عند درجات حـــرارة منخفضة مع انتقائية غير متغيرة أساساً للمركب الناتج المرغوب فيه. وخلافا لذلك، يحتوي خليط الغاز gas mixture الناتج في كل الحالات على كميات صغيرة من أحماض أخرى، على سبيل المثال حمض الأسيتيك acetic acid. وأيضاً CO_x.

٣- خرج الضاغط الثابت الحرارة في العملية موضوع الاختراع كدالة في ضـــغط الخـــروج P^3 عند نسبة معينة من الغاز الدائر cycle gas.

ويتم إجراء العملية ٢ في جهاز طبقا لشكل ٢. ويكون الأساس هو تحويـــل ٤٠ مـــول٪ وانتقائية لتكوين حمض الأكريليك acrylic acid ٧٠ مول٪. ويناظر التركيب الجزيئي الجرامـــي للبروبان propane: الأكسجين oxygen: الماء التركيب في ٢. ويؤثر ضبط الغاز الدائر cycle gas على نسبة النيتروجين nitrogen. ويتم تعيين الأرقام المختلفة كما يلي.

١ = مرحلة تفاعل

٢ = مرحلة معالجة

٣= جزء تم تصريفه من خليط الغاز gas mixture الناتج المختلف

٤ = وحدة ضغط (وحدة نفخ) الغاز الدائر cycle gas

٥= ضاغط هواء

٦ = هواء كمصدر للأكسجين oxygen

٧ = بروبان propane جديد وبخار ماء جديد

٨ = غاز دوران معاد ضغطه

٩ = جهاز خانق لتنظيم ضغط الخروج P^3

١٠ = خليط غاز التفاعل الموجود في البداية له ضغط للدخول P^1

يكون البروبان propane الجديد وبخار الماء الجديد متاحان من ضغط الدخول الـــلازم في كل حالة.

بعبارات أخرى، يؤثر التغير في P^3 فقط على خرج وحدة ضغط الغاز الدائر cycle gas وخرج cycle gas وحدة ضغط الهواء.

وبغرض التبسيط، يتم افتراض ضغط ثابت الحرارة لكل وحدات الضغط.

وطبقا لـــ

VDI-Wormeatlas, Verlag dse Vereins Deutscher Ingenieure, Dusseldorf

الطبعة الخامسة، ١٩٨٨، ورقة La1، يكون خرج وحدة الضغط ذاتي درجـــة الحـــرارة الثابتـــة لوحدة ضغط الهواء (V^L) هو:

$$V^L = \frac{\dot{m}_L}{n_L} \cdot Z_L \cdot R \cdot T_L \cdot \ln\left(\frac{P^1}{1}\right), \qquad ٥$$

حيث:

$\dot{m}_L$ = معدل تدفق هواء جديد؛

n_L = كفاءة وحدة ضغط الهواء؛

Z_L = معامل الغاز الحقيقي للهواء؛ ١٠

R = ثابت الغاز النوعي = ثابت الغاز المثالي مقسوما على الكتلة الجزيئية الجرامية؛

T_L = درجة الحرارة التي عندها يتم سحب (شفط) الهواء من البيئة؛

1 = الضغط الجوي (الضغط المحيط) = ١ بار يتم عنده شفط الهواء؛

P^1 = ضغط الدخول إلى مرحلة التعامل التي يتم ضغط الهواء إلى قيمته

وبعبارات أخرى، $V^L = \dot{m}_L$. A. In. P^1، حيث A تكون ثابتة. ١٥

وبطريقة مناظرة، يكون خرج وحدة الضغط الثابتة الحرارة لوحدة ضغط الغاز الـــدائر V^k cycle gas هي

$$V^K = \frac{\dot{m}_K}{n_K} \cdot Z_K \cdot R \cdot T_K \cdot \ln\frac{P^1}{P^3}.$$

وبعبارة أخرى،

$$V^K = \dot{m}_K \cdot A' \cdot \ln\frac{P^1}{P^3}$$

، حيث A` هي ثابت حيث: A≈A`. ٢٠

وبذلك، بالنسبة لخرج وحدة الضغط الكلية $V_{ges} = V^L+V^k$ المراد استخدامه

$$V_{ges} = \dot{m}_L \cdot A \cdot \ln \cdot P^1 + \dot{m}_K \cdot A' \ln\frac{P^1}{P^3}.$$

$P^3 - P^3 = C \cdot \frac{1}{P^1}$ ، حيث C هي ثابت مميز لجهاز التفاعل والمعالجة المستخدم، و

$$\frac{\dot{m}_K \cdot A`}{\dot{m}_L \cdot A} \approx \frac{\dot{m}_K}{\dot{m}_L} = K_r$$

= نسبة الغاز المتحدة لإعطاء

$$V_{ges} = \dot{m}_K \cdot A \cdot \left[\left(1 + \frac{1}{K_r}\right) \ln \left(\frac{P^3}{2} + \sqrt{\left(\frac{P^3}{2}\right)^2 + C} \right) - \ln P^3 \right].$$

وعندما يتم اختيار نسبة الغاز الدائر cycle gas مرة تساوي ٢,٥ ومرة تساوي ٣,٥، فإنه يتم تعيين الثابت C بـ C = ١,٥ بار + $P_{1.5}\ \Delta \cdot \Delta\ P_{1.5}$

حيث $P_{1.5}\ \Delta$ هو الانخفاض في الضغط الحادث كليا ضغط الخروج (الخروج من مرحلة المعالجة) الذي قدره ١,٥ بار فوق مرحلة التفاعل ومرحلة المعالجة، وعند انخفاض في الضغط يكون معبر عن العملية موضوع الاختراع قدره ٢ بار، فإن ذلك يعطي C = (١,٥ بار+٢ بار) ٢٠ بار = ٧ بار^2، وهذا يعطي (يتم اختيار قيم m_k بطريقة ما بحيث يكون الناتج الزمني الفراغي لحمض الأكريليك acrylic acid هو نفسه في كل الحالات)، عند K_r = ٢,٥ مع معدل تدفق الغاز الدائر cycle gas m_k = ١٦٦ كجم / ثانية وعند K_r = ٣,٥ مع معدل تدفق للغاز الدائر m_k = ٢,٣ كجم / ثانية، بالنسبة لنسبتي الغاز الدائر cycle gas المختارتين، الرسوم البيانية في شكل ٣ لـ V_{ges} كدالة في P^3 (وفقا للافتراض، الذي يتم الحفاظ عليه طبقا للنتائج في ٢، لتحويل وانتقائية ثابتين مع زيادة الضغط).

وبدءاً من P^3 = ١,٥ بار، يزداد خرج الضاغط المراد استخدامه كليا مع زيادة P^3 في الكل الحالات، مما يثبت مزايا الطريقة المخترعة.

عناصر الحماية

١ ١- عملية للاكسدة المباشرة الجزئية partial direct oxidation المحفزة بشكل غير متجانس
٢ للبروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane إلى واحدا على الأقل من الناتجين المستهدفين
٣ من حمض الأكريليك acrylic acid، حمض الميثاكريليك methacrylic acid، وذلك بواسطة
٤ شحن خليط بداية من غاز التفاعل يتضمن على البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان
٥ isobutane، أكسجين جزيئي molecular oxygen وغاز خامل inert gas واحد على الأقل له
٦ ضغط عند الدخول P^1 إلى مرحلة تفاعل يتم منع تسريبهاً، بعيدا عن مدخل خليط البداية المكون
٧ من غاز التفاعل، واختيارياً بعيداً عن المداخل الأخرى الخاصة بالغازات المساعدة
٨ auxiliary gases، ومخرج خليط الغاز gas mixture الناتج، على جانب الغاز، في مرحلة
٩ التفاعل تعمل على نحو مباشر على أكسدة البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane
١٠ المتواجد في خليط البداية المكون من غاز التفاعل جزئيا إلى واحد على الأقل من الناتجين
١١ المستهدفين وذلك بواسطة إمرار خليط البداية المكون من غاز التفاعل عند درجة حرارة عالية
١٢ فوق حفاز في حالة صلبة، وتوصيل خليط غاز التفاعل كخليط من غاز ناتج يتضمن على ناتج
١٣ مرغوب فيه واحد على الأقل وله ضغط عند الخروج P^2 يخرج من مرحلة التفاعل، وبهذا
١٤ الضغط P^2، إلى مرحلة يتم منع تسربها، بعيدا عن مدخل خليط الغاز gas mixture الناتج،
١٥ واختياريا بعيدا على المداخل الأخرى الخاصة بالغازات المساعدة، ومخرج خليط الغاز
١٦ gas mixture الناتج المتخلف، على جانب الغاز، في مرحلة المعالجة التي تفصل أساسا الناتج
١٧ المرغوب فيه (المستهدف) والمتواجد في خليط التفاعل الناتج في مرحلة التفاعل عن خليط الغاز
١٨ gas mixture الناتج إلى طور سائل توصيل خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المتبقي
١٩ الذي لا يتضمن فقط على البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane ولكن أيضا في
٢٠ بعض الحالات البروبين propene و/ أو الأيزوبيوتين isobutene وله ضغط عند الخروج P^3،
٢١ حيث $P^1 > P^3$، خارج مرحلة المعالجة وإعادة دوران البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان
٢٢ isobutane المتواجدين في خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف إلى مرحلة التفاعل
٢٣ وتتضمن على اختيار P^1 بطريقة ما بحيث تكون $P^3 \leq$ ١,٥ بار وتجزئة خليط الغاز

gas mixture الناتج المتبقي إلى جزئين لهما نفس التركيب وتصريف جزء واحد كمخرج وإعادة دوران الجزء الثاني كغاز دائر وشحنة خلفيا إلى مرحلة التفاعل، ضغطه إلى ضغط الدخول P^1، كمكون من خليط غاز البداية.

٢- عملية كما ذكرت في عنصر الحماية ١، فيها يحتوي خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف في ٥٪ على الأقل بالحجم من المكونات خلاف البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane وأيضا غير البروبين propene و/ أو الأيزوبيوتين isobutene.

٣- عملية كما ذكرت في عنصر الحماية ٢، فيها يحتوي خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف في ١٠٪ على الأقل بالحجم من المكونات خلاف البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane وايضا غير البروبين propene و/ أو الأيزوبيوتين isobutene.

٤- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٣، فيها يكون الضغط $P^3 \leq$ ١,٥ بار و≥ ٢٥ بار.

٥- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٣، فيها يكون الضغط $P^3 \leq$ ١,٥ بار و≥ ٢٠ بار.

٦- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٣، فيها يكون الضغط $P^3 \leq$ ١,٥ بار و≥ ١٠ بار.

٧- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٣، فيها يكون الضغط $P^3 \leq$ ٢ بار و≥ ٨ بار.

٨- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٣، فيها يزيد الضغط P^1 بمقدار يتراوح من ١ إلى ٤ بار عند الضغط P^3.

٩- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٤، فيها يزيد الضغط P^1 بمقدار يتراوح من ١,٥ إلى ٤ بار عند الضغط P^3.

١٠- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٩، فيها يتراوح P^1 من ٣ إلى ١٠ بار.

١١- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٩، فيها يتراوح P^1 من ٤ إلى ٨ بار.

١٢- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١١، فيها يتم تصريف جزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يتم تصريفه كناتج (خرج) عن طريق وحدة تمدد.

١٣- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٢، فيها تكون مرحلة التعامل عبارة عن مفاعل ذي حزمة من الأنابيب مشحونة بالحفاز أو مفاعل ذي طبقة مهد متميعة.

١٤- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٣، فيها تكون مرحلة المعالجة عبارة عن عمود إمتصاص أو عمود للتكثيف التجزيئي fractional condensation أو مجموعة مرتبة من مراحل الإخماد (التبريد المفاجئ والسريع).

١٥- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٤، فيها يكون التركيب الفعال للحفاز عبارة عن تركيب أكسيد متعدد الفلزات multimetal oxide يتضمن على العناصر Mo، V، وواحد على الأقل من العنصرين Te، Sb، وواحد على الأقل من العناصر من المجموعة التي تتكون من Nb، Ta، W، Ti، Al، Zr، Cr، Mn، Ga، Fe، Ru، Co، Cs، Ca، Sr، Ba،

٥ Rh، Ni، Pd، Pt، La، Pd، Cu، Re، Ir، Y، Pr، Nd، Tb، Bi، B، Ce، Sn، Zn، Si،
٦ Na، Li، K، Mg، Au و In في مجموعة متحدة.

١ ١٦- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٤، فيها يكون التركيب الفعال للحفاز
٢ عبارة عن تركيب أكسيد oxide composition متعدد الفلزات يحتوي على اتحاد العناصر الـذي
٣ لها الصيغة I:-

٤ $$(I) \qquad Mo_1 V_b M^1_c M^2_d$$

٥ حيث

٦ M^1 = Te و/ أو Sb،

٧ M^2 = واحد على الأقل من العناصر المختارة من المجموعة التي تتكون من Nb، Ta، W، Ti،
٨ Al، Zr، Cs، Ca، Sr، Ba، Cr، Mn، Ga، Fe، Ru، Ni، Pd، Pt، La، Bi، Pb، Cu، Re،
٩ Ir، V، Nd، Tb، Sn Ce، Zn، Si، Na، Li، K، Mg، Au وIn.

١٠ b = من ٠,٠١ إلى ١،

١١ c = من > صفر إلى ١، و

١٢ d = من > صفر إلى ١.

١ ١٧- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٦، فيها يكون مصـدر الأكسـجين
٢ oxygen المستخدم هو الهواء.

١ ١٨- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٧، فيها تكون درجة حرارة التفاعل
٢ من ٢٠٠ إلى ٧٠٠°م.

١ ١٩- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٨، فيها يحتوي خليط غاز التفاعـل
٢ الموجود في البداية

من ٠,٥ إلى ١٥، وكثيرا ما يتراوح من ١ إلى ٧، ٪ بالحجم من البروبان propane أو الأيزوبيوتان isobutane.

من ١٠ إلى ٩٠، وكثيرا ما يتراوح من ٢٠ إلى ٥٠، ٪ بالحجم من الهواء.

من صفر إلى ٥٠٪، بالحجم من بخار الماء و

الجزء المتبقي من الغاز الدائر cycle gas.

٢٠- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٨، فيها يحتوي خليط غاز التفاعل الموجود في البداية

من ٠,٥ إلى ١٥، وكثيراً ما يتراوح من ١ إلى ٧، ٪ بالحجم من البروبان propane أو الأيزوبيوتان isobutane.

من ١٠ إلى ٩٠، وكثيرا ما يتراوح من ٢٠ إلى ٥٠، ٪ بالحجم من الهواء.

من صفر إلى ٥٠٪، بالحجم من بخار الماء و

الجزء المتبقي من الغاز الدائر cycle gas.

٢١- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ١٨، فيها يحتوي خليط الغاز gas mixture الموجود في البداية:

من ٧٠ إلى ٩٠ ٪ بالحجم من البروبان propane الأيزوبيوتان isobutane،

من ٥ إلى ٢٥٪ بالحجم من الاكسجين الجزيئي molecular oxygen،

من صفر إلى ٢٥٪ بالحجم من بخار الماء و

تكون البقية عبارة من غاز دائر.

٢٢- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٢١، فيها يتراوح التحويل من البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان، إعتمادا على إمرار لمدة واحدة لخليط غاز التفاعل خلال مرحلة التفاعل، من ١٠ إلى ٧٠ مول٪.

٢٣- عملية كما ذكرت في عنصر الحماية ٢٢، فيها تتراوح انتقائية تكوين المنتج المستهدف من ٤٠ إلى ٩٨ مول.

٢٤- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٢٣، فيها يتم أساسا فصل المنتج المستهدف المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج الخاص بمرحلة التفاعل إلى الطور السائل بطريقة ما بحيث تقل النسبة الجزيئية الجرامية W لبخار الماء المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف إلى البروبان propane المتواجد فيه بمقدار ٥٠٪ على الأقل من النسبة الجزيئية الجرامية المناظرة `W في خليط الغاز gas mixture الناتج الخاص بمرحلة التفاعل.

٢٥- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٢٤، فيها يتم أساسا فصل المنتج المستهدف المتواجد في خليط الغاز gas mixture الناتج الخاص بمرحلة التفاعل إلى الطور السائل في عمود امتصاص بواسطة الإمتصاص في مذيب عضوي بطريقة ما بحيث يكون التصريف من عمود الامتصاص أحادي الطور.

٢٦- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٢٤، فيها تتم إزالة البروبان propane و/ أو الأيزوبيوتان isobutane وأيضا أي بروبين propene و/ أو أيزوبيوتين isobutene متواجدين في الجزء الخاص بخليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يتم تصريفه كناتج من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف المذكور ويعاد دورانه إلى مرحلة التفاعل وإعادة ضغطه إلى ضغط الدخول P^1.

٢٧- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٢٦، فيها تكون النسبة V الخاصة بذلك الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يعاد دورانه كغاز دائر إلى ذلك الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يتم تصريفه كناتج $\leq$ ٠,٥ و $\geq$ ٣٠.

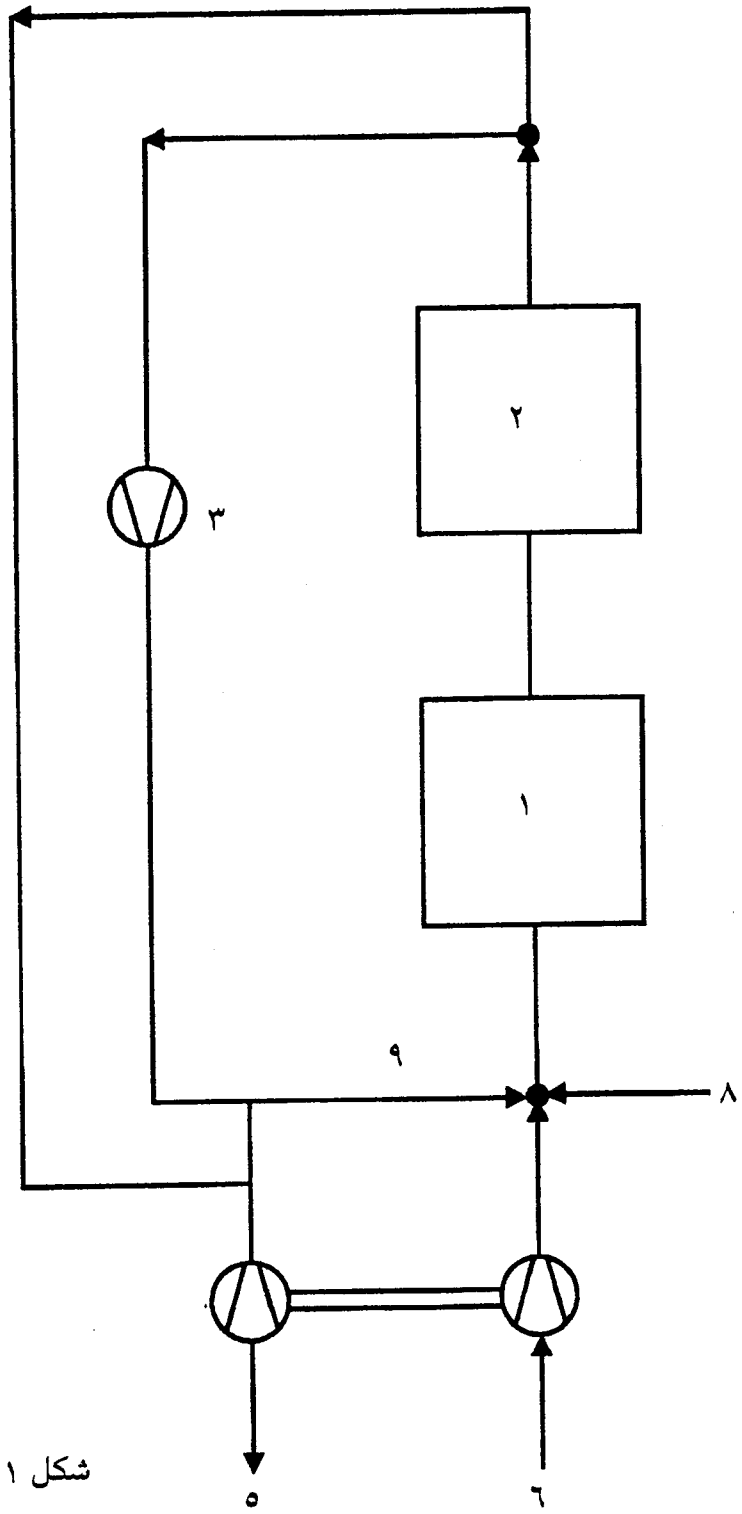
١ ٢٨- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٢٦، فيها تكون النسبة V الخاصة
٢ بذلك الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يعاد دورانه كغاز دائر إلى ذلك
٣ الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يتم تصريفه كناتج ≤ ٢ و ≥ ٢٥.

١ ٢٩- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٢٦، فيها تكون النسبة V الخاصة
٢ بذلك الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يعاد دورانه كغاز دائر إلى ذلك
٣ الجزء من خليط الغاز gas mixture الناتج المتخلف الذي يتم تصريفه كناتج ≤ ٣ و ≥ ٢٠.

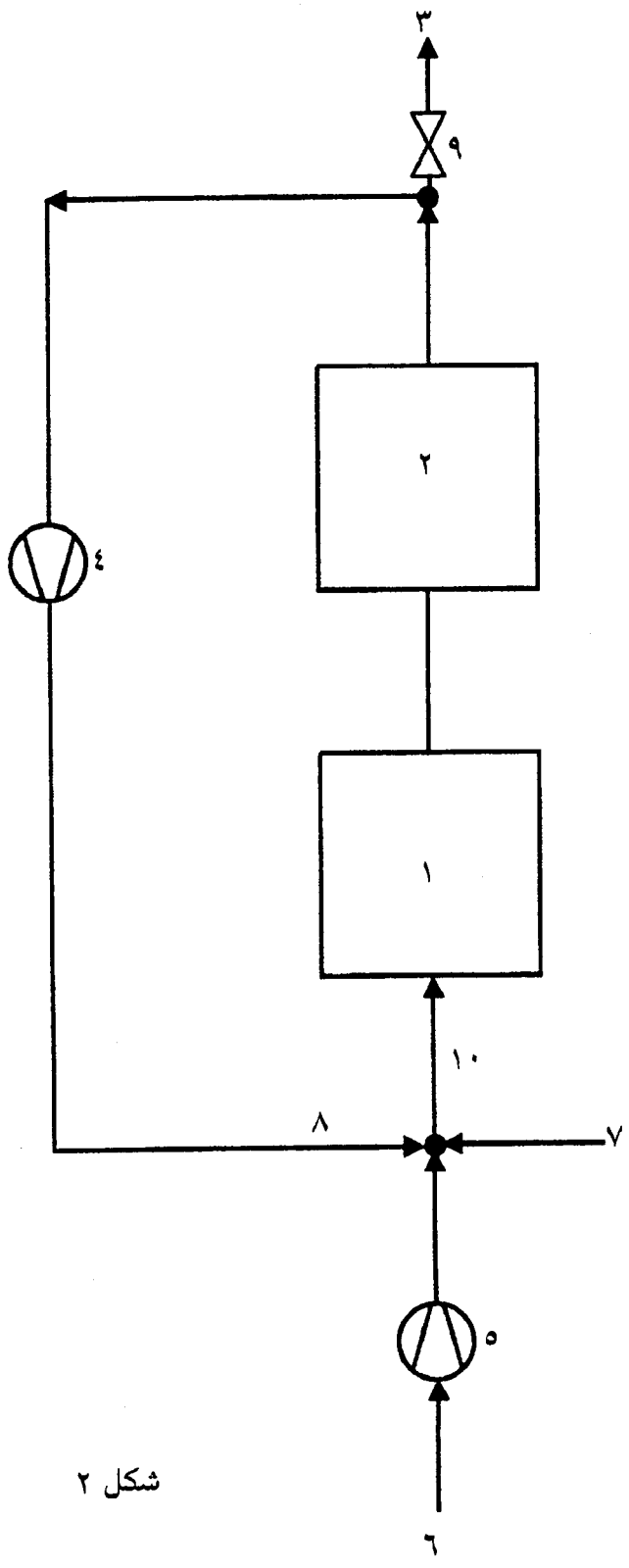
١ ٣٠- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٢٩، فيها يتم إعادة ضغط الغاز الدائر
٢ cycle gas إلى ضغط الدخول P^1 باستخدام وحدة نفخ.

١ ٣١- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٣٠، فيها يكون مصدر الأكسجين
٢ oxygen المستخدم هو الهواء الذي يتم ضغطه الى ضغط المدخل P^1 بواسطة وحدة ضغط
٣ نصف قطرية.

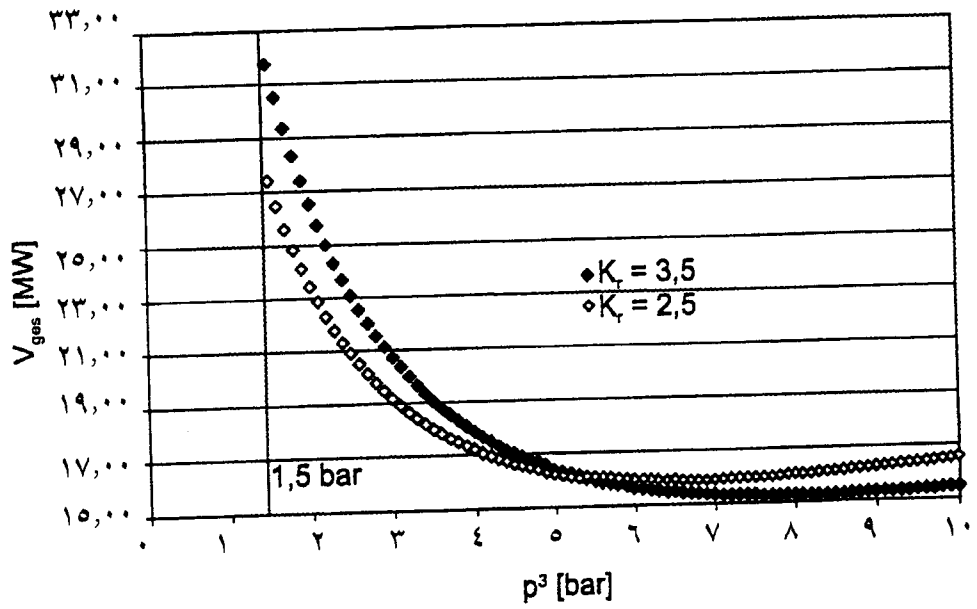
١ ٣٢- عملية كما ذكرت في أي من عناصر الحماية ١ إلى ٣١، تكون عبارة عن عملية للاكسدة
٢ المباشرة الجزئية partial direct oxidation للبروبان propane إلى حمض أكريليك
٣ acrylic acid.



شكل ١



شكل ٢


٣٣,٠٠
٣١,٠٠
٢٩,٠٠
٢٧,٠٠
٢٥,٠٠
٢٣,٠٠
٢١,٠٠
١٩,٠٠
١٧,٠٠
١٥,٠٠
V_ges [MW]
◆K_r = 3,5
◇K_r = 2,5
1,5 bar
٠ ١ ٢ ٣ ٤ ٥ ٦ ٧ ٨ ٩ ١٠
p³ [bar]

شكل ٣