



(19) REPUBLIKA HRVATSKA
DRŽAVNI ZAVOD ZA
INTELEKTUALNO VLASNIŠTVO

(10) Identifikator
dokumenta:



HR P930183 A2

HR P930183 A2

(12) PRIJAVA PATENTA

(51) MKP: **C07D 307/60** (2006.01) (21) Broj prijave: P930183A
(22) Datum podnošenja prijave patenta: 12.02.1993.
(43) Datum objave prijave patenta: 31.08.1994.
(31) Broj prve prijave: 07/836.434 (32) Datum podnošenja prve prijave: 18.02.1992. (33) Država ili organizacija podnošenja prve prijave: US

(71) Podnositelj prijave: **Monsanto Company, 800 North Lindbergh Boulevard, 63167 St. Louis, MO, US**
(72) Izumitelj: **Jerry Rudolph Ebner, 233 Bentwood Lane, 63376 St. Peters, MO, US**
(74) Zastupnik: **Hraste & Partneri odvjetničko društvo, Zagreb, HR**
PRODUCTA d.o.o., Zagreb, HR
odvjetnik Damir Mijatović, Zagreb, HR

(54) Naziv izuma: **POSTUPAK ZA POBOLJŠANJE DJELOVANJA VPO KATALIZATORA**

(57) Sažetak: Poboljšanje se odnosi na proces za proizvodnju anhidrida maleinske kiseline pomoću katalitičke oksidacije n-butana u prisustvu trimetil fosfata, a preko učvršćenog sloja katalizatora vanadija i fosfora u cjevastom reaktoru. Sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor održava se u granicama od oko (0.9) N i oko (1.1)N, gdje N predstavlja normiranu koncentraciju trimetil fosfata koja je određena na temelju slijedećeg odnosa:

$$N = 5 \times C_4 + 6 \times (H_2O - 2.4) + 0.75 \times (CONV - c) + (SV / (25 \times P_{in}))$$

gdje je:

C_4 - mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor

H_2O - mol % vlage u plinu koji ulazi u reaktor

CONV - postotak konverzije butana u reaktoru

SV - brzina prolaza plina na sat pri ulazu u reaktor reducirana na atmosferski pritisak i 60 F,

P_{in} - pritisak pri ulazu u reaktor (psig) i

$c = 84 - 0.05 ((SV \times C_4) P_{in})$.

Bez obzira na proračun za N, sadržaj trimetilfosfata je najmanje oko 1 ppm.

HR P930183 A2

Područje tehnike

Izum spada u područje katalitičke oksidacije.

Tehnički problem

Ovaj izum poboljšava kontrolu procesa za pravljenje anhidrida maleinske kiseline.

Stanje tehnike

Obično se anhidrid maleinske kiseline proizvodi provođenjem plina koji sadrži n-butan, i kisika kroz sloj fiksiranog katalizatora u cjevastom protočnom reaktoru koji sadrži katalizator, koji se sastoji od mješavine oksida vanadija i fosfora. Taj katalizator može da sadrži i malu količinu promotora ili aktivatora, kao što su željezo, litij, cink, krom, uran, tungsten, razne druge metale, bor i/ili silicij. Oksidacijska reakcija je vrlo egzotermna. Obično se koriste školjkasti ili cjevasti razmjenjivač topline, kao reaktor, u kojem je katalizator punjen u cijevi kroz koje prolaze reaktantski plinovi. Sa vanjske strane cijevi, prelijeva se rashladna tekućina, obično topljena sol. Kako je odnos duljine prema promjeru cijevi visok, reakcioni sustav se približava cilindričnom protoku. Kapacitet hlađenja je bitno izjednačen kroz cijeli reaktor, ali brzina reakcije znatno varira, s obzirom na koncentraciju ugljikovodičnog reaktanta i temperature. Kako se reaktantski plinovi uvode u sloj katalizatora pri relativno niskoj temperaturi, to je brzina reakcije mala u dijelu koji je neposredno na granici sa ulazom. Međutim, kada reakcija jednom počne, brzo se nastavlja, a ubrzava se povišenjem temperature koja nastaje zbog oslobađanja reakcione topline. Temperatura nastavlja da raste sa udaljavanjem uzduž dužine cijevi reaktora, sve dok se ne dostigne točka kod koje iscrpljenje ugljikovodika izazove i usporenje brzine proizvodnje, što omogućuje da ostatak reaktora radi pod nižom temperaturnom razlikom. Tako se postiže točka maksimalne temperature, koja se uopćeno naziva "vruća točka" reaktora.

Prilikom rada reaktora problemi nastaju kada temperatura vruće točke postane previsoka. Selektivnost katalizatora varira obrnuto sa temperaturom reakcije, a brzina reakcije varira direktno. Tako, što je vruća točka viša i oštija, to je veća proporcija dopremanog n-butana koji se troši u reakciji pri visokoj temperaturi i niskoj selektivnosti. To može nepovoljno utjecati na prinos anhidrida maleinske kiseline. Što više izlaganje sloja katalizatora suvišnim temperaturama ide za degradacijom katalizatora smanjujući produktivnost tvornice, a nekad i bitnu selektivnost katalizatora tj. selektivnost kod dane temperature reakcije. Kako brzina reakcije stalno eksponencijalno raste sa temperaturom, to reakcija može da izbjegne kontroli, ukoliko temperatura plina bitno povisuje temperaturu rashladne tekućine za 80°C. Uz to, visoka temperatura teži da favorizira kompletnu oksidaciju ugljikovodika u CO₂ i vodu. Ovo ne samo da smanjuje prinos i proizvodnju željenog proizvoda, već viša toplota reakcije, koja se oslobađa prilikom promjene u CO₂, izaziva problem, koji je složeniji daljim povećanjem temperature.

U tehnici je poznato podešavanje aktivnosti katalizatora i povećanje selektivnosti dodavanjem male količine fosfornog spoja u dopremani plin, koji ulazi u cjevasti reaktor. Iako potpuno ne razumijemo djelovanje fosfornog spoja, vjeruje se da dio tog spoja može biti apsorbiran od katalizatora, pa se tako poveća ili obnovi odnos fosfor/vanadija u katalizatoru n nivou koji je najpogodniji za selektivnost katalizatora. Smatra se da se fosfor iz katalitičke smjese gubi u uvjetima katalitičke oksidacije, te da dodavanje fosfora teži da povrati odnos P/V na željeni novo, koji potpomaže stvaranje anhidrida maleinske kiseline umjesto raznih nus-proizvoda.

U tehnici je isto poznato ubacivanje vlage u dopremani plin koji ulazi u reaktor anhidrida maleinske kiseline. I ovdje djelovanje tog dodatka nije u cijelosti razjašnjeno. Smatra se da ubacivanje vlage pomaže ujednačavanje distribucije fosfornog spoja kroz cijeli sloj katalizatora. U odsustvu vlage, primijećeno je da fosforni spoj dodat dopremljenom plinu, teži da se sakuplja u zoni u neposrednom susjedstvu ulaza u cijevni reaktor.

Kerr U.S. Patent 3,474,041 opisuje dodavanje jednog organofosfornog spoja radi reaktiviranja smjese katalizatora vanadija i fosfornog oksida za oksidaciju butana u anhidrid maleinske kiseline. Opisani su razni načini uvođenja tog spoja u katalizator, uključujući i uvođenje fosfornog spoja u dopremani plin, koji sadrži butan i kisik i koji ulazi u reaktor. Kažu da se najbolji rezultati postižu kada se organofosforni spoj dodaje poslije prekida protoka ugljikovodika i propuhivanja zrakom reaktiviranog katalizatora prije no što se ponovo uvede ugljikovodik. Kažu da je velik broj organofosfornih spojeva pogodan za Kerr proces. Pogodniji su oni fosforni spojevi u kojima fosfor posjeduje valenciju nižu od plus 5, kao što su fosfini, fosfin oksidi, fosfiniti, esteri fosfinita, dialkil fosfiti, trialkil fosfiti, tetra alkil fosfiti i njihove smjese. Reference bilježe, da fosforni spojevi mogu da posluže kao stabilizator i reaktivator katalizatora.

Click i sar. U.S. Patent 4,515,899, opisuju parnu regeneraciju vanadij/fosfor/kisik katalizatora za anhidrid maleinske kiseline tretiran fosforom. Reference bilježe da tretiranje katalizatora sa fosfornim spojem smanjuje aktivnost, ali povećava selektivnost a gubitak aktivnosti se nadoknađuje povećanjem temperature reakcije. U praksi je utvrđeno da se fosforni spojevi koncentriraju blizu mjesta unosa u reaktor što zahtjeva da se ograniči količina dodanog fosfora.

Dodavanje pare poslije tretiranja sa fosforim spojem raspodjeljuje fosfori spoj mnogo ujednačenije kroz zonu reakcije. Jednim uključivanjem tretman sa fosforim spojem može da se provodi duže vrijeme prije tretmana sa parom, dok u drugom uključanju tretman sa fosforim spojem i tretman sa parom mogu biti neprekidni, tako da tretman sa parom odmah slijedi poslije svakog tretmana sa fosforom. Među najčešće korištene fosforne spojeve u procesu Click-a i sur. spadaju trimetil fosin i trimetil fosfit.

Edwards, U.S. Patent 4,701,433 koristi vodu i fosfori spoj in situ u količinama dovoljnim da djelomično deaktivira dio katalizatora. Edwards objašnjava da dodatak kombinacije fosforog spoja sa vodom služi za deaktivira područja u kojima se pojavljuje vruća točka reakcije, te da tako pomiče vruću točku niz protok i omogućuje reaktivaciju područja u koje se prethodno pojavila vruća točka. Usporedo korištenje fosforog spoja i vode također utječe da je temperaturni profil više izoterman, što povećava prinos anhidrida maleinske kiseline. Sličan dokaz sadržan je i u Edwards U.S. Patent 4,810,803. Obje reference potvrđuju korištenje alkil fosfita i alkil fosfata, uključujući i trimetil fosfata, za tretman sloja katalizatora.

Iako je dobro poznat povoljan efekt ubacivanja fosforog spoja na selektivnost katalizatora i njegov život u reaktoru za anhidrid maleinske kiseline, dostupna tehnička literatura nije bliže identificirala količine određenog fosforog spoja koje su najpogodnije. Ako se u dopremu reaktora ubaci povećana proporcija fosforog spoja postiže se ne samo povećanje koštanja uslijed potrošnje fosforog spoja, već se potpuno nepotrebno smanjuje aktivnost katalizatora, a i doprinos je nepovoljan. Određivanje odgovarajuće količine trimetil fosfata u dopremani plin, koji se unosi u reaktor za anhidrid maleinske kiseline, komplicirano je ako se tom plinu također dodaje voda. Prema tome, postoji velika potreba za tehnikom i metodom za kontrolu dodavanja fosforog spoja, kako bi se postigle bitne koristi bez nepotrebnog žrtvovanja produktivnosti ili doprinosa.

Opis rješenja tehničkog izuma

Među više predmeta ovog izuma treba spomenuti kontrolu uvjeta reakcije, kako bi se povećala selektivnost katalizatora u procesu proizvodnje anhidrida maleinske kiseline pomoću katalitičke oksidacije n-butana pomoću fosfor/vanadij/kisik katalizatora, kontrola uvjeta reakcije u takvom procesu kako bi se produžio život katalizatora, kontrola uvjeta u takvom procesu kako bi se povećala produktivnost i prinos te stvaranje takvog procesa u kojem će temperaturni profil u reaktoru biti kontroliran kako bi se smanjio temperaturni pik u vrućoj točki i tako se ostvarila visoka selektivnost, visoka produktivnost i visoki doprinos.

Poseban predmet ovog izuma se sastoji u kontroli brzine dodavanja fosforog spoja smjesi n-butana i kisika koja ulazi u reaktor za anhidrid maleinske kiseline, kako bi se postigla visoka selektivnost bez suvišnog trošenja fosforog spoja ili nepotrebnog štetnog efekta na aktivnost katalizatora.

Ukratko, ovaj izum je usmjeren u pravcu poboljšanja u procesu za proizvodnju anhidrida maleinske kiseline prolazom kroz cjevasti reaktor plina koji prvobitno sadrži n-butan, kisik, i trimetil fosfat, a pri kojem cjevasti reaktor sadrži učvršćeni sloj katalizatora koji sadrži vanadij, fosfor i kisik i u kojem n-butan i kisik reagiraju kako bi se proizveo anhidrid maleinske kiseline u fazi vodene pare. U suglasnosti s poboljšanjem sadržaj se u granicama u plinu koji ulazi u cjevasti reaktor kontrolira se u granicama koncentracije koje se kreću od (0,9)N i oko (1,1)N, gdje je N normativna koncentracija trimetil fosfata u ppm, a koja je određena slijedećim odnosima:

$$N = 5 \times C_4 + 6 \times (H_2O - 2.4) + 0.75 \times (CONV - c) + (SV / (25 \times P_{in}))$$

gdje je:

C_4 - mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor

H_2O - mol % vlage u plinu koji ulazi u reaktor

CONV - postotak konverzije butana u reaktoru

SV - brzina prolaza na sat plina pri ulazu u reaktor, reducirana na pritisak od jedne atmosfere i 60°F

P_{in} - pritisak pri ulazu u reaktor (psig) i

c - $84 - 0.05[(SV \times C_4)/P_{in}]$ Međutim, bez obzira na gornji proračun N, koncentracija trimetil fosfata je bar oko 1 ppm.

Ostali predmeti i oblici bit će djelomično jasni ili djelomično otkriveni kasnije.

U suglasnosti sa izumom otkriveno je da se optimalni efekt ili blizu optimalnog, na produktivnost katalitičke oksidacije n-butana u anhidrid maleinske kiseline postiže dodavanjem trimetil fosfata u definiranim granicama proporcija plinu koji ulazi u katalitički reaktor. Uopćeno rečeno, saznalo se da kako se povećava koncentracija butana u dopremanim plinu u reaktor, i povećava brzina prolaza ili smanjuje tlak, željena konverzija butana, treba da se smanji, kako bi se održao najbolji mogući doprinos.

Selektivnost i prinos se povećavaju dodavanjem nekog fosfornog spoja, najpogodnije trimetil fosfata, u plin koji ulazi u reaktor. Najkorisnija kombinacija trimetil fosfata i vodene pare, koja se ubacuje u plin koji ulazi u reaktor.

- 5 Posebno je utvrđeno da u okviru poželjnih granica uvjeta rada, najdjelotvornije rukovanje se postiže, kada se sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor kreće između $(0.9)N$ i $(1.1)N$, gdje N predstavlja normativni odnos trimetil fosfata, koji je određen na temelju odnosa:

$$N = 5 \times C_4 + 6 \times (H_2O - 2.4) + 0.75 \times (CONV - c) + (SV / (25 \times P_{in}))$$

10 gdje je:

C_4 - mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor

H_2O - mol % vlage u plinu koji ulazi u reaktor

CONV - postotak konverzije butana u reaktoru

SV - brzina prolaza na sat plina pri ulazu u reaktor reducirana na pritisak od jedne atmosfere i $60^\circ F$

15 P_{in} - pritisak pri ulazu u reaktor psig i

c = $84 - 0.05[(SV \times C_4) / P_{in}]$.

20 pri izvjesnim, relativno neuobičajenim kombinacijama uvjeta, gornji algoritam može dostići za N vrijednost koja je vrlo niska, pa čak i negativna. Utvrđeno je, da bez obzira na proračun za N sadržaj trimetil fosfata mora da se održava pri najmanje od oko 1 ppm. Ako je sadržaj trimetil fosfata veći od 1 ppm, vrijednost N je između $(0.9)N$ i oko $(1.1)N$.

25 Za spomenuti odnos je utvrđeno da identificira posebnu povoljnu granicu doze trimetil fosfata za operaciju unutar povoljnih granica koncentracije n-butana u dovodnom plinu, temperature u sistemu reaktora, konverzije i ostale varijable. Brzina uvođenja ugljikovodika u sloj katalizatora kontrolira se tako da je konverzija ugljikovodika bar 65% pri jednom prolazu, da razlika u temperaturi između plina i tekućine za hlađenje ne prelazi nigdje u katalitičkom sloju $80^\circ C$. Temperatura reakcije može da varira između $350^\circ C$ do oko $510^\circ C$. Obično se kao tekućina za hlađenje koristi solno kupatilo oko cijevi koje sadrže katalizator, a temperatura solnog kupatila se održava u granicama između $340^\circ C$ i $460^\circ C$, najpogodnije između $350^\circ C$ do oko $510^\circ C$. Brzina unošenja ugljikovodika kontrolira se variranjem prvobitne koncentracije ugljikovodika, brzine prolaza ili oba. Najpogodnije je da sadržaj ugljikovodika u ulaznom plinu bude 30 između oko 1% po volumenu, i oko 4% po volumenu. Za brzine prolaza najpovoljnije je da su u granicama između 750 i 4000 h^{-1} , odnosno još bolje između 1000 do oko 3000 h^{-1} . Kako niži pritisci i veća brzina prolaza limitiraju maksimalnu izvodljivu C_4 koncentraciju i obrnuto, korisno je razmotriti produkt ova dva parametra koji se izražava u obliku "faktora opterećenja plina", koji se matematički definira kao:

$$35 \quad GLF = (SV \times C_4) / P_{in}$$

gdje je GLF faktor opterećenja plina (gas loading factor), a SV, C_4 i P_{in} su ranije definirani.

40 Povoljno je da je faktor opterećenja plina između 15 i oko 350% $C_4/\text{psig-hr}$, a još povoljnije između 90 i oko 275% $C_4/\text{psig-hr}$. Pritisak može da se kreće od oko $1.0 \times 10^2 \text{ kPa}$ manometarski (15 psig) do oko $3.45 \times 10^2 \text{ kPa}$ manometarski (50 psig), a još povoljnije je od oko 1.0×10^2 do oko $2.75 \times 10^2 \text{ kPa}$ manometarski (15 do 40 psig).

Gornji odnos je razvijen na osnovu posmatranja operacije prilikom korištenja katalizatora predstavljenog formulom:

$$45 \quad (VO)_2(M)_m P_2O_7 \times b(P_2/cO)$$

gdje je M promotorni element, m je broj od 0 do oko 0.2, b je broj uzet da predstavi odnos P/V atoma od oko 1.0 do oko 1.3, c je broj koji označava oksidacijski broj fosfora i ima vrijednost 5. Promotorski element koji sačinjava M, uključuje zapravo bilo koji element iz grupe IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB i VIIIA u periodičnom sustavu elemenata.

Ovakav katalizator se sprema transformacijom prethodnika katalizatora, koji je predstavljen formulom:

$$55 \quad VO(M)_m HPO_u \times aH_2O \times b(P_2/cO) \times n (\text{organski spoj})$$

gdje su M, m, b i c definirani kao i gore, a je broj od bar 0.5, n je broj preuzet da predstavlja težinski postotak dodatne organske komponente. Prilikom pripremanja katalizatora, prethodnik se grije zrakom parom, inertnim plinom ili njihovom smjesom, do temperature koja ne prelazi $300^\circ C$. Prethodnik katalizatora se održava na toj temperaturi u atmosferi koja sadrži molekularni kisik, paru i dodatno inertni plin, koji se predstavlja formulom

$$60 \quad (O_2)_x (H_2O)_y (IG)_z$$

gdje je IG neki inertni plin, a x, y i z predstavljaju odgovarajuće postotke molova O_2 , H_2O i IG komponente u atmosferi koja sadrži molekularni kisik/paru. Parametar x ima vrijednost veću od 0 mol%, a manju od 100 mol %, y ima vrijednost veću od 0%, a manju od 100 mol %, te z ima vrijednost koja predstavlja ostatak atmosfere koja sadrži kisik/paru. Temperatura se zatim povećava programiranom brzinom od oko 2°C/min do oko 12°C/min i to do vrijednosti koja omogućuje eliminaciju hidratacijske vode iz prethodnika katalizatora. Zatim se temperatura podesi do vrijednosti više od 350°C, ali niže od 550°C, pa se fosfor/vanadij sadržaj održava na zadnjoj temperaturi i u atmosferi koja sadrži molekularni kisik/paru, dovoljno vremena da se održi oksidacijsko stanje vanadija od oko plus 4.0 do oko plus 4.5. Smjesa se zatim održava na istoj temperaturi u atmosferi koja sadrži neoksidirajuću paru dovoljno vremena da se izvrši potpuna promjena prethodnika katalizatora u aktivni katalizator. Proces pripremanja katalizatora detaljnije je opisan u patentnoj prijavi serijski broj 07/722,070, prijavljenoj 27. lipnja 199. godine, odvjjetnički dosje 24-21/7928/2, koji je ovdje uključen kao referenca.

Da se postigne maksimalna korist od kontrole brzine dodavanja trimetil fosfata u granicama od 0.9 N do 1.1 N kao što je određeno gore utvrđenim odnosom, važno je održavati brzinu dodavanja u tim granicama u operaciji koja se održava tokom dužeg vremenskog razdoblja. Prednost se ne gubi uslijed povremenog kratkotrajnog odstupanja od brzine dodavanja, ali je bolje npr. da se brzina dodavanja kontrolira tako da je koncentracija trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor između 0.9 N i oko 1.1 N i to barem tokom 80% vremena rada reaktora tokom bar 6 mjeseci, još bolje tokom jedne godine i to tokom stvarno kontinuirane operacije. Najpovoljnije je da se koncentracija održava u navedenim granicama bar tokom 80% vremena rada reaktora bitno više od života katalizatora.

Usklađivanje brzine dodavanja trimetil fosfata može se vršiti i ručno na temelju određivanja mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor, konverzije n-butana, sadržaja vlage u plinu koji ulazi u reaktor, brzine protoka plina na sat, i pritiska plina koji ulazi u reaktor. Osobe vične tehnici znaju mjeriti protok, temperaturu, pritisak i koncentraciju, što je neophodno za ova određivanja. Npr. mjerenje se može obaviti za temperaturu, pritisak, sadržaj vlage, koncentraciju n-butana i volumsku brzinu protoka kako plina koji ulazi u reaktor, tako i plina koji izlazi iz reaktora. Zajedno s informacijom o volumenu sloja katalizatora, ova mjerenja omogućuju lako izračunavanje mol % n-butana koji se doprema, konverzija butana i brzine protoka na sat. Koristeći gornje odnose, može se izračunati N, a brzina dodavanja trimetil fosfata se usklađuje prema zahtjevima za održavanje koncentracije trimetil fosfata u gore navedenim granicama.

U obliku izuma kojem se daje prednost, brzina dodavanja trimetil fosfata se automatski kontrolira korištenjem kompjutorskog programa da se izračuna N u suglasnosti s navedenim odnosom. Mjerenje se obavlja na različitim parametrima, kao što su mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor, sadržaj vlage u plinu koji ulazi u reaktor, postotak konverzije n-butana u reaktoru, brzina protoka plina i pritisak plina koji ulazi u reaktor. Mjerenja koja su naprijed prodiskutirana, obično se obavljaju u vezi ručne kontrole brzine dodavanja trimetil fosfata.

Također se mjere parametri iz kojih bi se mogla odrediti brzina dodavanja trimetil fosfata plinu koji ulazi u reaktor ili sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor. Pobuđuju se signali, koji reflektiraju razne parametre koji se mjere, koji se prenose u kompjutor, koji je programiran, kako bi obavio proračun za N. Po želji, kompjutor se može programirati da izračunava brzinu dodavanja trimetil fosfata, tako da njegov sadržaj u plinu koji ulazi u reaktor bude jednak N. Kompjutor vrši uspoređivanje, kako bi se utvrdilo da li je brzina dodavanja trimetil fosfata u željenim granicama. Prema jednoj varijanti, kompjutor uspoređuje određenu brzinu dodavanja trimetil fosfata koji u lazi u reaktor s proračunatom brzinom, neophodnom da bi sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor bio jednak N. Pobuđeni signal o grešci označava svako odstupanje između brzine dodavanja koja je utvrđena i proračunata. Ovaj signal o grešci se prenosi na kontroler protoka, ili neki drugi uređaj, koji kontrolira brzinu dodavanja trimetil fosfata. Signal iz kontrolera protoka se prenosi na automatski ventil na dovodu trimetilfosfata, ili na upravljač na tom ventilu, pa se na taj način usklađuje brzina dodavanja trimetil fosfata, na željenu vrijednost ili unutar željene granice.

U jednom alternativnom prijedlogu, sadržaj trimetil fosfata u plinu se određuje poslije mjesta dodavanja trimetil fosfata, a kompjutor uspoređuje izmjereni sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor sa N. Opet se pobuđuje signal o grešci, koji ukazuje na razliku. Ovaj signal se prenosi do automatskog ventila ili na upravljač ventila da se uskladi brzina dodavanja trimetil fosfata na nivo koji će smanjiti signal o grešci na nulu ili na prihvatljivi maksimum.

Iako je navedeni algoritam izveden na cjevastom reaktoru pokusne tvornice, dobiveni podaci održavaju osnovni odnos koji se uopćeno može prenijeti na komercijalne reaktore za proizvodnju anhidrida maleinske kiseline u granicama i uvjetima koji su gore navedeni. Međutim, precizna optimalna koncentracija može vrlo malo da varira od N koji je određen iz algoritma. Ovakva mala razlika u optimalnoj koncentraciji TMF može nastati uslijed razlika između reaktora pokusne tvornice i komercijalnih reaktora s fiksiranim slojem, obzirom na karakteristike prijenosa topline, brzine protoka tekućine za rashlađivanje, obrascu protoka, čišćenja cijevi, vremena zadržavanja plina i drugih parametara kod kojih ne postoji točan odnos jedan prema jedan između reaktora pokusne i komercijalne tvornice.

U suglasnosti s izumom, treba primijeniti tehniku evolucijske operacije (EVOP), kako bi se u račun uzele osobitosti nekog određenog reaktora, a radi ispravke računa za N na koncentraciju bližu apsolutnom optimumu za takav sustav.

Obično se apsolutni optimum za komercijalni reaktor znatno približava korištenjem EVOP za određivanje jedne korekcije izraza (dN) pomoću kojeg se N može algebarski uskladiti, radi određivanja termina usklađivanja pomoću EVOP, reaktor jedne komercijalne tvornice prvobitno radi na nivou TMF koncentracije N koja se poželjno održava u granici N plus-minus 5% a još poželjnije unutar N plus-minus 1%. Pri početnoj TMF koncentraciji sakupljaju se podaci u funkciji vremena za razne važne indikativne parametre sustava, u koje treba npr. uključiti: temperaturu vruće točke, mjesto vruće točke, razliku u temperaturi između tekućine za rashlađivanje i reakcijskog plina, kao i prinos. Koncentracija TMF se održava u prvobitnoj granici, tokom vremena dovoljnog da se odrede statistički značajne srednje vrijednosti i trendovi karakteristični za barem 5 dana. Koncentracija TMF se zatim varira u granicama drugih opsega, npr. N plus-minus 10%, koji je dovoljno širi od prvobitnog opsega, da se dobiju podaci o indikativnim parametrima iz kojih se može izračunati statistički značajne razlike i trendovi prema prvobitnom opsegu tokom razumnog EVOP perioda, npr. 5 do 10 dana. Poslije perioda rada unutar drugog opsega, koncentracija TMF se dalje varira u granicama slijedećeg opsega, npr. N plus-minus 20%, koji je dovoljno širi od drugog opsega, npr. N plus-minus 20%, koji je dovoljno širi od drugog opsega, kako bi se identificirale dalje statistički značajne razlike između srednjih vrijednosti i trendova drugog i trećeg opsega, tokom razumnog EVOP perioda, opet obično 5 do 10 dana. Daljnji stupnjevi EVOP operacije mogu se po želji razviti koristeći sve šire opsege koncentracije TMF. Pri svakoj promjeni koncentracije TMF bilježe se podaci o indikativnim parametrima u funkciji vremena. Koristeći statističku metodu EVOP poznatu u tehnici može se odrediti korekcija za izraz dN za algoritam kako bi se dobio maksimalni prinos s minimumom pika temperature u vrućoj točki, minimalna razlika u temperaturi između reakcijskog plina i rashladne tekućine i mjesto vruće točke u dužini prvih 60% sloja katalizatora u cijevnom reaktoru.

Stručnjaci će lako zapaziti varijacije u specifičnim protokolima koji se mogu koristiti za EVOP određivanje. Kao alternativa za određivanje jedne korekcije izraza dN može se obaviti finije prilagođavanje procesa koristeći EVOP tehniku i obradu podataka za identifikaciju korekcijskih izraza ili faktora za individualne koeficijente algoritma. Međutim, za komercijalne svrhe, jednostavna korekcija za N pomoću dN obično postiže sva, ili skoro sva, ekonomski značajna poboljšanja metode izuma radi maksimaliziranja sadržaja TMF.

PRIMJER 1

U bocu od 12 litara, s priključenim lopatastim mješačem, termometrom i grijaćom oblogom, te povratnim kondenzatorom, doda se izobutil alkohol (9000 ml), oksalna kiselina (378.3 mg) i V_2O_5 (848.4mg). Zatim se u bocu doda fosforna kiselina (105.7 % H_3PO_4 , 997.6 mg). Nastala smjesa se refluksira oko 16 sati, da bi se dobila otvoreno plava reakcijska smjesa. Otprilike jedna četvrtina alkoholnog otapala se izgubi iz smjese, poslije čega se ostatak u reaktoru hladi, a polovina preostalog otapala se dekantira, kako bi se dobio koncentrirani mulj. Ovaj mulj se prenese u plitki tanjur i suši pri temperaturi između 110°C i 150°C u dušiku. Osušeni materijal se zatim po volji dalje suši zagrijavanjem na zraku pri 250° do 260°C nekoliko sati, da se dobije sivo-crni prah prethodnika VPO katalizatora. Prah prethodnika VPO katalizatora, dobiven na ovaj način ima P/V odnos od 1.08 plus-minus 0.05.

Koristeći kružnu mašinu za tabletiranje Stokes 512, opremljenu s potrebnim bojama i bušačima, prah VPO prethodnika pripremljen na gornji način se formira u razne oblike katalizatora. Ovi oblici se obrade u kutijastoj peći uz slijedeći protokol o temperaturi i sastavu plina. Forme katalizatora se griju na zraku ili dušiku do 250°C kao početne temperature za daljnje grijanje. Zatim se peć zagrijava od 250°C na 425°C pri kontroliranom porastu temperature 4° na minutu u atmosferi od 50% zraka i 50% pare. Katalitički oblici se zatim jedan sat drže na 425°C u navedenoj atmosferi od 50% zraka i 50% pare. Poslije tog jednosatnog održavanja plinska atmosfera se promjeni u 50% dušika i 50% pare pa se katalitički oblici drže dodatnih 6 sati pri 425°C, poslije čega se hlade.

PRIMJER 2

Razni katalizatori pripremljeni na način opisan u Primjeru 1 testirani su na efikasnost, s obzirom na prinos reakcije stvaranja anhidrida maleinske kiseline iz n-butana koristeći smjesu butana koja sadrži varirajuće nivoe trimetil fosfata. Pri svakom testu katalitički oblici se pune u cijevni reaktor sa čvrstim slojem dug 600 cm, a s unutrašnjim dijametrom od 2.10 cm, pa se reakcija oksidacije provodi stotinama sati. Provedene su dvije serije test reakcija. U prvoj test seriji označenoj kao C 2770, sloj katalizatora je bio pripremljen na slijedeći način, mjereno longitudinalno od ulaza reaktora: 2" inertnog aluminijsa, 49" trorežnja dijametra 5/32", 60" od trorežnja dijametra 1/4", 118" od trorežnja dijametra 5/32". U seriji označenoj sa C 2754 reaktor je sadržavao 2" inertnog aluminijsa, iza kojeg slijedi 30" trorežnja od 5/32", 62" trorežnja od 1/4" i 114" trorežnja od 5/32". U svakoj test reakciji katalizator se privodi protiv-strujno pri niskoj koncentraciji butana, koja se povećava do (0.9) do (1.1) N, koja je proračunata prema gore navedenom algoritmu. Kada se mijenja nivo vode u dolazećem traku, što je uobičajeno prilikom promjene vremenskih uvjeta, zapažuju se efekti štetni po rad, kao što je prikazano u Tabeli 1. Međutim, ovi štetni efekti mogu se značajno umanjiti ako se nivo TMF prikladno uskladi. Tako podaci iz Tabele 1 ilustriraju da rad izvan odgovarajućih granica koncentracije TMF umanjuje prinos reakcije i izaziva povećane temperaturne pikove u vrućoj točki te šire temperaturne razlike između reagirajućih plinova i rashladne tekućine (slane kupelji). U tehnici je poznato da visoke temperature vruće točke mogu štetiti kako kratkoj, tako i dugoj performansi katalizatora i zato ih treba smanjiti tokom rada reaktora za anhidrid maleinske kiseline.

Kako je dalje prikazano u Tabeli 1, kada se nivo TMF vrati na vrijednosti propisanom algoritmom, opet se vraća visoka performansa. Tako je dokazano da brzo usklađivanje nivoa TMF koje reflektiraju postojeće uvjete reakcije maksimira vrijeme toka pri nivou najvišeg djelovanja katalizatora.

5 PRIMJER 3

Dalje strukture katalizatora koje su pripremljene na način uopćeno opisan u Primjeru 1, testirane su pomoću metoda uopćeno prikazanih u Primjeru 2. U test reakcijama iz ovog Primjera, katalizator je stavljen u reaktor na slijedeći način, mjereno od ulaza u reaktor: 2" inertnog aluminijskog trorežnja, 48" trorežnja dijametara od 5/32", 60" od 1/4" dijametara trorežnja i 118" od 1/4" dijametara trorežnja. Rezultati testova iz ovog Primjera su prikazani u Tabeli 2. Podaci iz Tabele 2 nadalje ilustriraju rezultate rada sa katalizatorom unutar i izvan granice od 0.9 do 1.1 N pri uvjetima procesa koji inače nisu bitno izmijenjeni. Kada se nivo TMF uskladi suglasno algoritmu, dolazi do sniženja vrućih točaka, nižih temperaturnih razlika i boljeg prinosa reakcije.

15

TABELA 1

EKSP.	OST HRS	ULAZ PSIG	P SV HR-1	%C4	%H ₂ O	KUPAT. (°C)	VRUĆA TOČKA (°C)	DELTA (HS-B)	%KONV.	%PRIN.	PROD	TMF N=TMF IZRAČUNATO	GRAN 0.9 N	TMF 1.1 N	GLF
C2770															
A	908	31.1	1625	2.39	2.4	416	447	31	83	60.7	6.12	17	17.8	16.0	125
	945	31.1	1625	2.4	2.4	416	448	32	82.4	60	6.05	17	17.4	15.7	125
	969	31.1	1625	2.4	2.4	416	447	31	82.1	60.6	6.1	17	17.2	15.5	125
B															
	1031	31.1	1625	2.4	4	416	476	60	83.3	57.8	5.82	17	27.7	24.9	125
	1064	31.2	1624	2.4	4	416	483	67	82.5	58.4	5.88	20	27.1	24.4	125
C															
	1174	30.9	1628	2.4	4	422	457	35	83.5	60.8	6.13	28	27.9	25.1	126
	1225	31	1628	2.4	4	422	457	35	83.7	59.9	6.04	28	28.1	25.2	126
	1284	31	1628	2.39	4	423	458	35	83.8	60	6.04	28	28.1	25.3	126
	1344	31.1	1628	2.4	4	422	461	39	83.1	59.9	6.01	28	27.6	24.8	126
C2754															
A	1514	30.9	1627	2.4	5	417	493	76	84.3	57.7	5.83	8	34.5	31.1	126
KONAČNI PODACI PRIJE PREMJEŠTANJA VRUĆE TOČKE															
B	1604	30.8	1627	2.4	2.4	415	444	29	83.6	58.9	5.92	11	11.2	10.1	127
C	1672	30.9	1625	2.4	2.4	407	483	76	83.5	55	5.54	8	5.1	4.6	126

TABELA 2

EKSP.	OST HRS	ULAZ PSIG	P SV HR-1	%C4	%H ₂ O	KUPAT. (°C)	VRUĆA TOČKA (°C)	DELTA (HS-B)	%KONV.	%PRIN.	PROD	TMF N=TMF IZRAČUNATO	GRAN 0.9 N	TMF 1.1 N	GLF
A	481	31	1626	2.4	3	422	461	39	83.8	58.3	5.86	21	19.9	24.3	126
	484	31	1626	2.4	3	422	465	43	84.5	59.7	6.02	21	20.4	24.9	126
B	631	31	1626	2.4	3	420	478	58	83.6	56.3	5.68	17	19.8	24.2	126
	636	31	1630	2.39	3	419	478	59	83.8	56.1	5.65	17	19.9	24.3	126

PATENTNI ZAHTJEVI

1. U procesu za proizvodnju anhidrida maleinske kiseline, **naznačen time**, što prolazom kroz cjevasti reaktor plina koji početno sadrži n-butan, kisik i trimetil fosfat, navedeni cjevasti reaktor sadrži fiksiran sloj katalizatora, koji sadrži vanadij, fosfor i kisik, a u kojem reagiraju n-butan i kisik dajući anhidrid maleinske kiseline u parnoj fazi, poboljšanje obuhvaća kontrolu sadržaja trimetil fosfata u plinu koji ulazi u spomenuti cjevasti reaktor i to u granicama koncentracije između oko (0.9) i oko (1.1)N, gdje je N normirana koncentracija trimetil fosfata u ppm, a koja je određena na temelju slijedećeg odnosa:

$$N = 5 \times C_4 + 6 \times (H_2O - 2.4) + 0.75 \times (CONV - c) + (SV / (25 \times P_{in}))$$

gdje je:

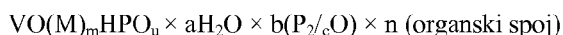
- C_4 - mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor
 H_2O - mol % vlage u plinu koji ulazi u reaktor
 CONV - postotak konverzije butana u reaktoru
 SV - brzina prolaza na sat plina pri ulazu u reaktor, reducirana na pritisak od jedne atmosfere i 60°F
 P_{in} - pritisak pri ulazu u reaktor (psig) i
 c - $84 - 0.05[(SV \times C_4)/P_{in}]$

pod uvjetom, da je sadržaj trimetil fosfata najmanje oko 1 ppm.

2. Poboljšani proces je postavljen u zahtjevu 1, **naznačen time**, gdje se koncentracija trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor kontrolira da bude između (0.9) N i oko (1.1) N tokom bar 80% vremena rada reaktora i to tokom perioda od bar 6 mjeseci kontinuiranog rada.
3. Poboljšani proces je postavljen u zahtjevu 2, **naznačen time**, gdje se koncentracija trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor kontrolira da bude između (0.9) N i oko (1.1) N tokom bar 80% vremena rada reaktora i to tokom perioda od bar jedne godine bitno kontinuiranog rada.
4. Poboljšani proces, **naznačen time**, kako je postavljen u zahtjevu 3, gdje je koncentracija trimetil fosfata u plinu koji ulazi u navedeni reaktor održavana da bude između cca (0.9) N i oko (1.1) N tokom bar 80% vremena rada reaktora permanentno za života katalizatora.
5. Poboljšani proces, **naznačen time**, kako je postavljen u zahtjevu 1, gdje je trimetil fosfat dodan plinu koji ulazi u navedeni reaktor, pri čemu je dodatak trimetil fosfata kontroliran: određivanjem molnog udjela n-butana u plinu koji ulazi u reaktor, udjela konverzije n-butana u reaktoru, sadržaja vlage u plinu koji ulazi u generator, spomenute prostorne brzine plina na sat, navedenog tlaka i dodavanja trimetil fosfata u navedeni ulazni plin, brzinom koja je dovoljna da se sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor zadržava da bude između cca (0.9) N i cca (1.1) N.
6. Poboljšani proces kako je postavljen u zahtjevu 5, **naznačen time**, da nadalje sadrži slijedeće korake: mjerjenje parametara pomoću kojih se može odrediti brzina dodavanja trimetil fosfata u plin koji ulazi u reaktor, mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor, postotak konverzije n-butana u reaktoru sadržaja vlage u plinu koji ulazi u reaktor, navedene brzine prolaza plina na sat i promjene navedenog pritiska, izazivanje signala koji reflektiraju navedena mjerenja, prenošenje navedenih signala u kompjutor koji je programiran da izračunava N prema navedenom odnosu, da izračunava brzinu dodavanja trimetil fosfata koja je potrebna da bi sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor bio N, i nastajanje signala greške koji reflektira razliku između stvarne brzine dodavanja trimetil fosfata i one koja se zahtjeva kako bi se zadržao navedeni sadržaj trimetil fosfata jednak N, prenošenje navedenog signala greške u uređaj za kontrolu dodavanja trimetil fosfata u plin koji ulazi u reaktor, usklađivanje navedenog uređaja potrebnog za kontrolu dodavanja trimetil fosfata plinu koji ulazi u reaktor tako da proporcija trimetil fosfata u plinu koji ulazi u navedeni reaktor bude između oko (0.9) N i oko (1.1) N.
7. Poboljšani proces kako je postavljen u zahtjevu 5, **naznačen time**, dalje sadrži slijedeće korake: mjerjenje parametara kojima se može odrediti mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor, postotka konverzije n-butana u reaktoru, sadržaja vlage u plinu koji ulazi u reaktor, navedene brzine prolaza plina na sat i navedenog pritiska, navedeni sadržaj trimetil fosfata mjeri se u točki poslije davanja trimetil fosfata, izazivanje signala koji reflektiraju navedena mjerenja, prenošenje navedenih signala u kompjutor koji je programiran da izračunava N u suglasnosti s navedenim odnosom i izazivanje signala greške koji reflektira razliku između izmjerenog sadržaja trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor i sadržaja trimetil fosfata koji je jednak N, prenošenje navedenih signala greške na uređaj za kontrolu brzine dodavanja trimetil fosfata u plin koji ulazi u reaktor, te usklađivanje navedenog uređaja prema zahtjevu radi kontrole brzine dodavanja trimetil fosfata plinu koji ulazi u reaktor, tako da sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u navedeni reaktor bude između oko (0.9) N i oko (1.1) N.
8. Poboljšani proces postavljen je u zahtjevu 1, **naznačen time**, gdje navedeni katalizator ima sastav koji odgovara formuli:

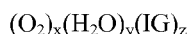


gdje M predstavlja barem jedan promotorski element odabran iz grupe IA, IB, IIA, IIB, IIIA, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIB i VIIA u periodičnoj tablici elemenata, kao i njihove smjese, m je neki broj od nule (0) do oko 0.2, b je neki broj uzet da označi odnos P/V atoma od oko 1.0 do oko 1.3, c je broj koji predstavlja oksidacijski broj fosfora i ima vrijednost 5, navedeni katalizator bio je pripremljen transformacijom prethodnika katalizatora predstavljenog formulom:



gdje su M, m, b i c određeni kao i gore, a je neki broj od barem oko 0.5 a n je broj uzet da predstavlja težinski postotak ubačene organske komponente, navedena transformacija je izvedena:

- a) zagrijavanjem prethodnika katalizatora do temperature koja ne prelazi oko 300° u atmosferi koja je odabrana iz grupe koja se sastoji od zraka, pare, inertnog plina i njihovih smjesa,
- b) održavanjem prethodnika katalizatora pri x iz zahtjeva a) u atmosferi koja sadrži molekularni kisik, paru i po izboru inertni plin, gdje je atmosfera predstavljena formulom



gdje IG označava inertni plin, a x, y i z predstavljaju mol postotke O₂, H₂O i IG komponentu u atmosferi koja sadrži molekularni kisik/paru sa x koji ima veću vrijednost od nule (0) mol %, ali manju od 100 mol %, a z ima vrijednost koja predstavlja ostatak atmosfere koja sadrži molekularni kisik/paru,

- c) povećanjem temperature programiranom brzinom od oko 2°C/min do oko 12°C/min do vrijednosti sposobne da eliminiira hidratacijsku vodu iz prethodnika katalizatora,
 - d) prilagođavanjem temperature iz zahvata c) do vrijednosti veće od 350°C, ali manje od 550°C, te održavanjem prilagođene temperature u atmosferi koja sadrži molekularni kisik/paru tokom vremena koja će omogućiti oksidacijsko stanje vanadija od oko plus 4.0 do oko plus 4.5 i
 - e) nastavljanjem održavanja usklađene temperature u neoksidirajućoj atmosferi koja sadrži paru tokom vremena dovoljnog da dovrši pretvaranje prethodnika katalizatora u aktivni katalizator kako bi se dobio aktivni katalizator.
9. Proces u zahtjevu 8, **naznačen time**, što je postavljen tako da sadržaj n-butana u plinu koji ulazi u reaktor iznosi između oko 1% i oko 4% po volumenu, brzina prolaza u reaktoru iznosi između 750 i oko 4000 hr⁻¹, a pritisak između oko 1.0×10⁻² i oko 3.45×10² kPa manometarski.
 10. Proces u zahtjevu 9, **naznačen time**, što je postavljen tako da faktor opterećenja plina iznosi između 15 i oko 350% C₄/psig-hr.
 11. proces postavljen u zahtjevu 1, **naznačen time**, što zahtjeva korištenje tehnike evolucione operacije kako bi se uzele u obzir osobitosti određenog reaktora i korigiralo izračunavanje N, te se dobila koncentracija bliža apsolutnom optimumu za takav sustav.

SAŽETAK

Poboljšanje se odnosi na proces za proizvodnju anhidrida maleinske kiseline pomoću katalitičke oksidacije n-butana u prisustvu trimetil fosfata, a preko učvršćenog sloja katalizatora vanadija i fosfora u cjevastom reaktoru. Sadržaj trimetil fosfata u plinu koji ulazi u reaktor održava se u granicama od oko (0.9) N i oko (1.1) N, gdje N predstavlja normiranu koncentraciju trimetil fosfata koja je određena na temelju slijedećeg odnosa:

$$N = 5 \times C_4 + 6 \times (\text{H}_2\text{O}-2.4) + 0.75 \times (\text{CONV}-c) + (\text{SV}/(25 \times P_{\text{in}}))$$

gdje je:

C₄ - mol % n-butana u plinu koji ulazi u reaktor

H₂O - mol % vlage u plinu koji ulazi u reaktor

CONV - postotak konverzije butana u reaktoru

SV - brzina prolaza plina na sat pri ulazu u reaktor reducirana na atmosferski pritisak i 60°F

P_{in} - pritisak pri ulazu u reaktor (psig) i

c = 84 - 0.05[(SV×C₄)/P_{in}]

Bez obzira na proračun za N, sadržaj trimetilfosfata je najmanje oko 1 ppm.