

POSTUPAK ZA PROIZVODNJU SIRĆETNE KISELINE

OBLAST TEHNIKE

Prikazani pronalazak se odnosi na postupak za proizvodnju sirćetne kiseline karbonilacijom metanola, a naročito na postupak za proizvodnju sirćetne kiseline karbonilacijom metanola u prisustvu iridijumovog katalizatora za karbonilaciju i promotera rutenijuma.

TEHNIČKI PROBLEM

Tehnički problem koji se rešava predmetnim pronalaskom je pronalaženje poboljšanog karbonilacionog postupka u kome su smanjeni gubici promotera i/ili katalizatora usled nastanka čvrste supstance u toku regeneracije proizvoda sirćetne kiseline.

STANJE TEHNIKE

Proizvodnja sirćetne kiseline karbonilacijom metanola u prisustvu katalizatora iridijuma i promotera rutenijuma je opisana na primer u US 5672743, EP-A-0752406, EP-A-0849248, EP-A-0849249, EP-A-0849250, EP-A-0999198 i EP-A-1002785. U takvim postupcima karbonilacije u tečnoj fazi, sirćetna kiselina kao proizvod može biti regenerisana uklanjanjem tečne karbonilacione kompozicije iz karbonilacionog reaktora i podvrgavanjem kompozicije jednom ili više stupnjeva odvajanja da bi se regenerisala sirćetna kiselina i vraćanje ostalih komponenti kompozicije u karbonilacioni reaktor.

Stabilnost iridijumovog katalizatora za karbonilaciju u toku stupnja regeneracije proizvoda je predmet nekoliko prijava kao što su WO 96/14286 i EP-A-0616997.

US 5,237,097 odnosi se na postupak karbonilovanja u kojem tečan karbonilacioni rastvor proizvoda je prenet u zonu odvajanja koja je održavana na nižem ukupnom pritisku u odnosu na pritisak u reakcionoj zoni i simultano, je uveden gas koji sadrži ugljen monoksid koji doprinosi parcijalnom pritisku do 30 psia prema ukupnom pritisku u zoni odvajanja. Rečeno je da je metal iz VIII grupe u katalizatoru poželjno rodijum, rutenijum, paladijum, kobalt i nikl, od kojih su rodijum, kobalt i nikl naročito povoljni, a samo je rodijum prikazan u primeru i predmet je patentnih zahteva.

EP-A-0728729 odnosi se na postupak prečišćavanja frakcije karboksilne kiseline dobijene karbonilacijom u tečnoj fazi u kojoj isparljivi iridijum i/ili isparljivi kopro-moter (kao što su rutenijum, osmijum i renijum) kao kontaminirajuća materija su pretvoreni u neisparljive oblike dovođenjem u kontakt sa jodidom u odsustvu ugljen dioksida ili pri parcijalnom pritisku ugljen monoksida nižem nego u karbonilacionoj reakciji. Ovde je izneto da parcijalni pritisak ugljen monoksida može biti od 0 do 5 bar, poželjno manje od 0.25 bar. Nije razmatran aspekt taloženja u petlji regeneracije katalizatora.

Nađeno je da pod izvesnim radnim uslovima u postupku karbonilacije koji je katalizovan iridijumom za proizvodnju sirćetne kiseline, sistem katalizatora (gde je katalizator iridijum i promoter rutenijum) se može staložiti i dati čvrstu supstancu. Tipično čvrsta supstanca je smeša katalizatora i promotera i uglavnom je crvene ili crvenkaste boje. Naročito, nastajanje čvrste supstance dešava se kada je tečna kompozicija reakcije propuštena kroz drugu reakcionu zonu u kojoj bar 1% rastvorenog i/ili suspendovanog ugljen monoksida reaguje da bi se proizvela dodatna sirćena kiselina, kao što je opisano u EP-A-0846674.

Prema tome ostaje potreba za poboljšanim karbonilacionim postupkom u kome su smanjeni gubici promotera i/ili katalizatora usled nastanka čvrste supstance u toku regeneracije proizvoda sirćetne kiseline.

Sada je nađeno da održavanje definisane količine ugljen-monoksida u toku stupnja regeneracije sirćetne kiseline i opciono drugoj reakcionoj zoni/zonama, mogu poboljšati stabilnost sistema katalizatora i smanjiti gubitke.

SUŠTINA PRONALASKA

Prema prikazanom pronalasku obezbeđen je postupak za proizvodnju sirćetne kiseline, a postupak se sastoji od stupnjeva

(1) karbonilovanja metanola i/ili njegovih reaktivnih derivata u prvoj karbonilacionoj reaktivnoj zoni u tečnoj reakcionoj kompoziciji koja se sastoji od katalizatora za karbonilaciju iridijuma, promotera rutenijuma, metil jodida ko-katalizatora, metil acetata, sirćetne kiseline i vode;

(2) uklanjanje tečne reakcione kompozicije zajedno sa rastvorenim i/ili suspendovanim ugljen monoksidom i drugim gasovima iz pomenute karbonilacione reakcione zone;

(3) opciono propuštanje pomenute uklonjene tečne reakcione kompozicije kroz jednu ili više drugih reakcionih zona da bi se potrošio bar deo rastvorenog i/ili suspendovanog ugljen monoksida;

(4) propuštanje pomenute kompozicije iz stupnja (2) i opciono stupnja (3) kroz jedan ili više stupnjeva odvajanja isparavanjem da bi se dobila (i) frakcija pare koja sadrži komponente koje mogu kondenzovati i izlazni gas niskog pritiska, komponente koje mogu da kondenzuju sadrže proizvod sirćetnu kiselinu i izlazni gas niskog pritiska koji sadrži ugljen monoksid i druge gasove rastvorene i/ili sususpendovane u uklonjenoj tečnoj kompoziciji karbonilacione reakcije i (ii) tečna frakcija koja se sastoji od katalizatora za karbonilaciju iridijuma, promotera rutenijuma i rastvarača sirćetne kiseline;

(5) odvajanje komponenti koje mogu kondenzovati od izlaznog gasa niskog pritiska; i

(6) recikovanje tečne frakcije iz stupnja odvajanja isparavanjem u prvu karbonilacionu reakcionu zonu,

gde je koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu održavana prema formuli:

$$Y > mX + C$$

gde Y je molarna koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska,

X je koncentracija u ppm prema težini rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji

m je 0.012 i C je -8.7.

Postupak prema prikazanom pronalasku rešava gore definisani tehnički problem održavanjem količine ugljen monoksida u kontaktu sa gornjim promoterom na definisanom nivou. Nađeno je da ovo smanjuje gubitak promotera i/ili katalizatora usled nestabilnosti u toku stupnjeva regeneracije proizvoda sirćente kiseline.

Bez želje za ograničavanjem bilo kojom teorijom, veruje se da je taloženje, bar delom, usled nastanka polimernih oblika promotera rutenijuma u zoni za odvajanje isparavanjem.

Nađeno je da delom nestabilnost može biti tolerisana jer bilo koja staložena supstanca može biti ponovo rastvorena pri vraćanju u karbonilacioni reaktor, a ukoliko stabilnost prevazilazi izvesne nivoe, brzina rastvaranja je niža nego brzina taloženja i postoji pad u količini promotera rutenijuma i katalizatora iridijuma u reaktoru. Ovo zahteva dodavanje više promotera i katalizatora u cilju održavanja celokupne aktivnosti reaktora.

Staložena čvrsta supstanca može za sebe predstavljati probleme u radu kao što su gubitak materijala i blokiranje postupaka i/ili instrumentalnih vodova.

Prva reakciona zona može sadržati konvencionalnu karbonilacionu reakcionu zonu za tečnu fazu. Pritisak karbonilacione reakcije u prvoj reakcionoj zoni je pogodno u opsegu od 15 do 200 barg, poželjno od 15 do 100 barg, najpoželjnije od 15 do 50 barg i još poželjnije od 18 do 35 barg. Temperatura karbonilacione reakcije u prvoj reakcionoj zoni je pogodno u opsegu od 100 do 300°C, poželjno u opsegu od 150 do 220°C.

Poželjno, korišćene su dve reakcione zone, prva i druga reakciona zona koje su održavane u odvojenim reakcionim sudovima sa sredstvima za uklanjanje iz prvog reakcionog suda i puštanjem u drugi reakcioni sud tečne kompozicije reakcije iz prvog reakcionog suda sa rastvorenim i/ili suspendovanim ugljen monoksidom. Takav drugi reakcioni sud može sadržati deo cevi između prvog reakcionog suda i ventila za isparavanje tečne reakcione kompozicije. Poželjno cev je puna tečnosti. Tipično dužina cevi prema prečniku može biti oko 12:1, mada može biti korišćen viši ili niži odnos dužine prema prečniku.

Tipično, bar deo tečne kompozicije reakcije zajedno sa rastvorenim i/ili suspendovanim ugljen monoksidom je uklonjeno iz prve reakcione zone i bar deo uklonjene tečnosti i rastvorenog i/ili suspendovanog ugljen monoksida je propušten u drugu reakcionu zonu. Poželjno suštinski sve tečne reakcione kompozicije zajedno sa rastvorenim i/ili suspendovanim ugljen monoksidom povučene iz prve reakcione zone su propuštene u drugu reakcionu zonu.

Druga reakciona zona može raditi na reakcionoj temperaturi u opsegu od 100 do 300°C, poželjno u opsegu od 150 do 230°C. Druga reakciona zona može raditi na temperaturi višoj od prve reakcione zone, tipično do 20°C višoj. Druga reakciona zona može raditi na reakcionom pritisku u opsegu od 10 do 200 barg, poželjno u opsegu od 15 barg do 100 barg. Poželjno, reakcioni pritisak u drugoj reakcionoj zoni je jednak ili niži od reakcionog pritiska u prvoj reakcionoj zoni. Vreme boravka tečne reakcione kompozicije u drugoj reakcionoj zoni je pogodno u opsegu od 5 do 300 sekundi, poželjno od 10 do 100 sekundi.

U drugu reakcionu zonu može biti unet ugljen monoksid pored onog uvedenog u drugu reakcionu zonu kao rastvoreni i/ili suspendovani ugljen monoksid. Takav dodatni ugljen monoksid može biti pridružen prvoj tečnoj reakcionoj kompoziciji pre uvođenja u drugu reakcionu zonu i/ili može biti napajan odvojeno sa jedne ili više lokacija u okviru druge reakcione zone.

Takav dodatni ugljen monoksid može sadržati nečistoće, kao što su na primer H_2 , N_2 , CO_2 i CH_4 . Dodatni ugljen monoksid može biti izlazni gas pod visokim pritiskom iz prve reakcione zone koji će poželjno omogućiti prvoj reakcionoj zoni da radi na višim pritiscima CO sa rezultujućim većim protokom napajanja ugljen monoksida u drugu reakcionu zonu. Pored toga, može eliminisati zahteve za tretiranjem izlaznog gasa pod visokim pritiskom.

Dodatni ugljen monoksid može se takođe sastojati od još jedne struje gasa koja sadrži ugljen monoksid kao što je na primer struja bogata ugljen monoksidom iz druge fabrike.

Poželjno više od 10%, poželjnije više od 25%, najpoželjnije više od 50% na primer bar 95%, rastvorenog i/ili suspendovanog ugljen monoksida u povučenoj reakcionoj kompoziciji iz prve reakcione zone je korišćeno u drugoj reakcionoj zoni.

U postupku prikazanog pronalaska, pogodni reaktivni derivati metanola uključuju metil acetat, dimetil etar i metil jodid. Smeša metanola i njegovih reaktivnih derivata može biti korišćena kao reaktanti u postupku prikazanog pronalaska. Potrebna je voda kao ko-reaktant za etarske ili esterske reaktante. Poželjno metanol i/ili metil acetat su korišćeni kao reaktanti.

Bar deo metanola i/ili njegovog reaktivnog derivata će biti pretvoreni u, i prema tome prisutan kao, metil acetat u tečnoj reakcionoj kompoziciji reakcijom proizvoda karboksilne kiseline ili rastvarača. Poželjno, koncentracije metil acetata u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni su nezavisno u opsegu od 1 do 70 težinskih%, poželjnije od 2 do 50 težinskih%, najpoželjnije od 3 do 35 težinskih%.

Voda može nastati in situ u tečnoj reakcionoj kompoziciji, na primer, esterifikacijom reakcije između metanolnog reaktanta i proizvoda sirćetne kiseline. Voda može biti nezavisno uvedena u prvu i drugu karbonilacionu reakcionu zonu zajedno sa ili odvojeno od drugih komponenti tečne reakcione kompozicije. Voda može biti odvojena od drugih komponenti reakcione kompozicije uklonjene iz reakcione zone i može biti reciklovana u kontrolisanim količinama da bi se održala željena koncentracija vode u tečnoj reakcionoj kompoziciji. Poželjno, koncentracije vode u tečnoj reakcionoj kompoziciji u prvoj ili drugoj reakcionoj zoni su nezavisno u opsegu od 0.1 do 20 težinskih %, najpoželjnije od 1 do 15 težinskih %, još poželjnije od 1 do 10 težinskih %.

Poželjno, koncentracija ko-katalizatora metil jodida u tečnoj kompoziciji karbonilacione reakcije u prvoj i drugoj reakcionoj zoni je nezavisno u opsegu od 1 do 20 težinskih %, poželjno od 2 do 16 težinskih %.

Katalizator iridijum u tečnoj reakcionoj kompoziciji u prvoj i drugoj reakcionoj zoni može sadržati i jedinjenje koje sadrži iridijum koje je rastvoreno u tečnoj reakcionoj kompoziciji. Katalizator iridijum može biti dodat u tečnu reakcionu kompoziciju u pogodnom obliku koji se rastvara u tečnoj reakcionoj kompoziciji ili se može pretvoriti u rastvorni oblik. Poželjno iridijum može biti korišćen kao jedinjenje bez hlorida kao što su acetati koji su rastvorni u jednoj ili više tečnih reakcionih komponenti kompozicije, na primer vodi i/ili sirćetnoj kiselini i tako mogu biti dodati u reakciju kao njihovi rastvori. Primeri pogodnih jedinjenja koja sadrže iridijum i koja mogu biti dodata u tečnu reakcionu kompoziciju uključuju IrCl_3 , IrI_3 , IrBr_3 , $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}]_2$, $[\text{Ir}(\text{CO})_4\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{Br}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CO})_2\text{I}_2]^- \text{H}^+$, $[\text{Ir}(\text{CH}_3)_3(\text{CO})_2]^- \text{H}^+$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{IrCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{IrBr}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ir}_3(\text{CO})_{12}$, metalni iridijum, Ir_2O_3 , IrO_2 , $\text{Ir}(\text{acac})(\text{CO})_2$, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, iridijum acetat, $[\text{Ir}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3][\text{OAc}]$ i heksahloroiridijumska kiselina $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$, poželjno kompleksi iridijuma bez hlorida kao što su acetati, oksalati i acetoacetati.

Poželjno, koncentracija iridijum katalizatora u tečnoj reakcionoj kompoziciji prve i druge reakcione zone je nezavisno u opsegu od 100 do 6000 ppm težinskih iridijuma.

Tečne reakcione kompozicije u prvoj i drugoj reakcionoj zoni dodatno se sastoje od bar jednog promotera rutenijuma. Promoter može da se sastoji od jedinjenja koje sadrži rutenijum koje je rastvorno u tečnim reakcionim kompozicijama. Promoter rutenijum može biti dodat u tečnu reakcionu kompoziciju u bilo kom pogodnom obliku koji se rastvara u tečnoj reakcionoj kompoziciji ili se može pretvoriti u tečni oblik. Poželjno, rutenijumovo jedinjenje kao promoter može biti korišćeno kao jedinjenje bez hlorida kao što su acetati koji su rastvorni u jednoj ili više komponenti tečne reakcione kompozicije, na primer vodi i/ili sirćetnoj kiselini i tako mogu biti dodati u reakciju kao njihov rastvor.

Primeri pogodnih jedinjenja koja sadrže rutenijum koja mogu biti korišćena uključuju rutenijum (III) hlorid, rutenijum (III) hlorid trihidrat, rutenijum (IV) hlorid, rutenijum (III) bromid, rutenijum (III) jodid, rutenijum metal, rutenijum oksid, rutenijum (III) formijat, $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{I}_3]^- \text{H}^+$, tetra(aceto)hlororutenijum(II, III), rutenijum (III) acetat, rutenijum (III) propionat, rutenijum (III) butirat, rutenijum

pentakarbonil, trirutenijumdodekakarbonil i mešani rutenijum halokarbonil i kao što su dihlortrikarbonilrutenijum (II) dimer, dibromotrikarbonilrutenijum (II) dimer i drugi organorutenijumovi kompleksi kao što su tetrahlorobis(4-cimen)dirutenijum(II), tetrahlorobis(benzen)dirutenijum(II), dihloro(ciklookta-1,5-dien)rutenijum (II) polimer i tria(acetilacetonat)rutenijum (III).

Poželjno, jedinjenja koja sadrže rutenijum su slobodna od svih nečistoća koje obezbeđuje ili generiše in-situ jonske jodide koji mogu inhibirati reakciju, na primer alkalni ili zemnoalkalni metali ili ostalne metalne soli.

Poželjno, promoter rutenijum je prisutan u efikasnoj količini do granice njegove rastvorljivosti u tečnoj reakcionoj kompoziciji i/ili bilo kojoj recikliranoj struji tečnog postupka u karbonilacionu reakcionu zonu iz stupnja regeneracije sirćetne kiseline. Promoter rutenijum je pogodno prisutan u tečnoj reakcionoj kompoziciji u molarnom odnosu promoter rutenijum:iridijum u opsegu [0.1 do 100]:1, poželjno [više nego 0.5]: 1, poželjnije [više nego 1]:1 i poželjno [do 20]: 1, poželjnije [do 15]: 1 i još poželjnije [do 10]: 1.

Koncentracija promotera rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji i prve i druge reakcione zone je, nezavisno, manje od 6000 ppm. Pogodni promoter koncentracije je 400 do 5000 ppm, kao stoje 2000 do 4000 ppm.

Mada je poželjno generalno da postupak funkcioniše u bez dodatih jodidnih soli, tj. soli koje imaju ili disosuju jodidni jon, može biti moguće pod izvesnim uslovima da se takva so toleriše. Prema tome, jonski kontaminat kao što su, na primer (a) korozivni metali, naročito nikl, gvožđe i hrom i (b) fosfini ili jedinjenja koja sadrže azot ili ligande koji mogu kvaternizovati in situ, treba da su održavani na minimumu ili ih treba eliminisati iz tečne reakcione kompozicije s obzirom da oni mogu generalno imati neželjene efekte na reakciju usled stvaranja I^- u tečnoj reakcionoj kompoziciji koja ima neželjene efekte na brzinu reakcije. Neki zagađivači korozivnog metala kao što je na primer molibden je nađeno da je manje podložan stvaranju I^- . Korozivni metali koji imaju neželjene efekte na brzinu reakcije mogu biti minimalizovani korišćenjem pogodnih konstrukcionih

materijala otpornih na koroziju. Slično, materije koje kontaminiraju kao što su jodidi alkalnih metala, na primer litijum jodid, treba održavati na minimumu. Korozivni metali i druge jonske nečistoće mogu biti smanjene upotrebom pogodnih nosača od jonoizmenjivačkih smola da bi se tretirala reakciona kompozicija ili poželjno struja regeneracije katalizatora. Takav postupak je opisan u US 4,007,130. Poželjno, jonski zagađivači su održavani ispod koncentracije na kojoj će oni generisati manje od 500 ppm I⁻, poželjno manje od 250 ppm I⁻ u tačnoj reakcionoj kompoziciji, najpoželjnije manjoj od 50 ppm I⁻.

Reaktant ugljen monoksid za reakcije karbonilacije može biti čist ili može sadržati inertne nečistoće kao što je ugljen dioksid, metan, azot, plemenite gasove, vodu i C₁ do C₄ parafinske ugljovodonike. Prisutnost vodonika u ugljen monoksidu i stvorenog in situ reakciom vodenog gasa se poželjno održava nisko, na primer, niže od 1 bar parcijalnog pritiska, a njegova prisutnost može dovesti do nastanka hidrogenacionih proizvoda. Parcijalni pritisak ugljen monoksida u prvoj i drugoj reakcionoj zoni je poželjno nezavisno u opsegu od 1 do 70 bar, poželjno od 1 do 35 bar i poželjnije od 1 do 15 bara.

Proizvod sirćetne kiseline može biti regenerisan iz druge reakcione zone i opciono zajedno sa ili odvojeno od prve reakcione zone odvajanjem isparavanjem. Odvajanje isparavanjem tečne reakcione kompozicije je propuštanje kroz zonu isparavanja preko ventila za isparavanje. Zona odvajanja isparavanjem mora biti adiabatski sud za isparavanje ili može imati dodatna sredstva za zagrevanje. U zoni odvajanja isparavanjem tečna frakcija koja sadrži većinu katalizatora iridijuma i većinu promotera rutenijuma je odvojena od gasovite frakcije koja sadrži sirćetenu kiselinu, karbonilizabilni reaktant, vodu i metil jodid ko-katalizator za karbonilaciju i ne-kondenzabilne gasove kao što je azot, ugljen monoksid, vodonik i ugljen dioksid; tečna frakcija je reciklovana u prvu reakcionu zonu i gasovita frakcija je propuštena u jednu ili više destilacionih zona. U prvoj destilacionoj zoni proizvod sirćetne kiseline je odvojen od lakih komponenti (metil jodida i metil acetata). Lake komponente su uklonjene kao glavna frakcija i reciklovane u prvu i/ili drugu reakcionu zonu. Takođe kao glavna frakcija je uklonjen izlazni gas pod niskim pritiskom koji sadrži nekondenzabilne gasove kao

što su azot, ugljen monoksid, vodonik i ugljen dioksid. Takva struja izlaznog gasa pod niskim pritiskom može biti propuštena kroz deo za tretiranje izlaznog gasa da bi se uklonili kondenzabilni materijali kao što je metil jodid, pre nego što se ispuste u atmosferu, na primer sagorevanjem.

U saglasnosti sa prikazanim pronalaskom, koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska mora biti veća nego koncentracija definisana preko koncentracije rutenijuma prema formuli $Y > mX + C$.

Pogodno, koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu pod niskim pritiskom je bar 30 mol%, kao što je od 30 do 60 mol%, na primer 30-40 mol% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 3000 ppm težinski.

Poželjno, koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska je bar 50 mol% poželjno u opsegu od 50 do 60 mol% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 6000 težinskih ppm.

Poželjnije, koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu je bar 55 mol%, kao što je u opsegu od 55 do 65 mol.% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 5500 težinskih ppm.

Dobijena sirćetna kiselina postupkom prema prikazanom pronalasku može dalje biti prečišćena konvencionalnim postupcima, na primer daljom destilacijom da bi se uklonile nečistoće kao što je voda, neizreagovani karbonilacioni reaktant i/ili njihovi derivati estera i sporedni proizvodi sa višom tačkom ključanja.

Postupak prema prikazanom pronalasku je poželjno izveden kao kontinuirani postupak.

OPIS SLIKA NACRTA

Slika 1 je shematski prikaz dijagrama aparature korišćene u primerima.

Slika 2 je grafik uticaja ugljen monoksida i koncentracije rutenijuma na taloženje čvrste materije.

DETALJAN OPIS PRONALASKA

Prikazani pronalazak je prikazan kroz niz primera koji slede i pozivanjem na slike 1 i 2.

Eksperiment A i Primeri/Ekspeimenti 1-18

Korišćena apratura je prikazana na Slici 1. Aparatura prikazana na Slici 1 se sastoji od primarnog reaktora (1) za karbonilaciju koji se meša, sekundarnog reaktora (2) za karbonilaciju, tanka za ispravanje (3) i destilacione kolone.

Metanol komercijalne čistoće, koji je korišćen da se ispere izlani gas, je karbonilovan u primarnom reaktoru (1) od 6 litara u prisustvu katalizatora za karbonilaciju iridijuma i promotera rutenijuma pri pritisku od 27.6 barg (2.27×10^6 N/m²) i temperaturi od 190°C. Primarni reaktor (1) je snabdeven sa mešalicom/propelerom (4) i pregradom da bi se osiguralo blisko mešanje tečnih i gasnih reaktanata. Ugljen monoksid je uvođen iz boca pod pritiskom u primarni reaktor (1) preko cevi (5) pod pritiskom, smeštene ispod mešalice (4). Da bi se smanjio ulaz gvožđa u primarni reaktor (1) ugljen monoksid je propušan kroz filter od ugljenika. Košuljica, kroz koju cirkuliše vrelo ulje omogućava da reakciona tečnost u primarnom reaktoru (1) bude održana na konstantnoj reakcionoj temperaturi. Kao mera brzine nastanka čvrste materije, korišćena je brzina prljanja bliske infra crvene ćelije smeštene na petlju za uzorak u reaktoru. Ona radi na 90°C i smeštena je na izlaz reaktora (linja isparavanja) neposredno u gornjem delu ventila za isparavanje. Prljanje je mereno absorpcijom jedinica/danu.

Da bi pročistili inertne gasove, izlazni gas pod niskim pritiskom je uklonjen iz primarnog reaktora (1) kroz vod (6). Propušten je kroz kondenzator pre nego što je pritisak pao preko ventila (7) i pre napajanja u sistem prečišćavanja. Tečna

reakciona kompozicija je povučena iz primarnog reaktora (1) dole kroz čelični otvor (8) preko voda (9) u tank za isparavanje (3) uz kontrolu nivoa u reaktoru. U tanku za isparavanje (3) tečna reakciona kompozicija je isparena snižavanjem pritiska ispod 1.48 barg ($1.48 \times 10^5 \text{ N/m}^2$). Rezultujuća smeša pare i tečnosti je odvojena; tečnost bogata katalizatorom je vraćena u primarni reaktor (1) vodom (10) i pumpom (nije prikazana) a para je propuštena kroz uređaj za čišćenje struje gasa od ponetih čestica tečnosti (12) a zatim direktno u destilacionu kolonu (nije pokazano) kao para.

Zapremina sekundarnog reaktora (2) je priključena na vod isparavanja (9) i snabdevena je izolacionim ventilima takvim da tok koji izlazi iz primarnog reaktora (1) ili prolazi direktno u ventil za isparavanje ili direktno kroz sekundarni reaktor (2) u ventil za isparavanje. Sekundarni reaktor (2) sastoji se od cevi prečnika 2.5 cm, dužine 30 cm i zajedno u vezi sa cevovodom ima zapreminu koja je približno 4% do 8% od primarnog reaktora (1). Cev je postavljena paralelno sa vodom isparavanja (9) i obezbeđeno je snabdevanje dodatnim ugljen monoksidom preko voda (14). Sekundarni reaktor (2) je radio na istom pritisku kao primarni reaktor (1).

Para iz uređaja za čišćenje struje gasa od ponetih čestica tečnosti (12) je ulazila u destilacionu kolonu gde je regenerisana vodena sirćena kiselina iz pare sa bočnim ogrankom destilacione kolone i dalje je prečišćena i osušena u sistemu za prečišćavanje i izlazni gas pod sniženim pritiskom koji sadrži ugljen monoksid je propuštan kroz ispiralicu pre nego stoje zapaljen.

Eksperiment A

Korišćenjem aparature i postupka opisanog pozivanjem na Sliku 1 i gde tok koji izlazi iz primarnog reaktora (1) je propuštan direktno u ventil za isparavanje (nije korišten sekundarni reaktor), metanol je karbonilovan u primarnom reaktoru (1) na 190°C i ukupnom pritisku od 27.6 barg ($2.76 \times 10^6 \text{ N/m}^2$). Tečna kompozicija reakcije je uklonjena iz primarnog reaktora (1) kroz vod (9). Tečna reakciona kompozicija u primarnom reaktoru (1) sadržala je približno 7 težinskih % metil

jodida, približno 10 težinskih % metil acetata, približno 4 težinskih % vode, približno 79 težinskih % sirćetne kiseline, 1450 ppm iridijuma i 4450 ppm rutenijuma. Tečna reakciona kompozicija iz primarnog reaktora (1) je propuštena u sud za odvajanje ispravanjem (3) koji radi na pritisku od 1.48 barg ($1.48 \times 10^5 \text{ N/m}^2$). Brzina prljanja je merenja korišćenjem bliske infra crvene analize kao što je gore opisano i rezultati su prikazani u Tabeli 2.

Primer 1

Korišćenjem aparata i postupka opisanog pozivanjem na sliku 3, metanol je karbonilovan u primarnom reaktoru (1) na 190°C i ukupnom pritisku od 27.6 barg ($2.76 \times 10^6 \text{ N/m}^2$). Tečna reakciona kompozicija je uklonjena iz primarnog reaktora (1) preko voda (9). Tečna reakciona kompozicija u primarnom reaktoru (1) sadrži približno 7 težinskih % metil jodida, 11 težinskih % metil acetata, 4 težinskih % vode, približno 78 težinskih % sirćetne kiseline, 1520 ppm iridijuma i 4410 ppm rutenijuma. Zatim, tečna reakciona kompozicija uklonjena iz primarnog reaktora (1) je preusmerena u drugi reaktor (2). Tečna reakciona kompozicija je dalje karbonilovana u drugom reakcionom reaktoru (2) na srednjoj temperaturi od 190°C i ukupnom pritisku od 27.6 barg ($2.76 \times 10^6 \text{ N/m}^2$) sa vremenom zadržavnja od 40-50 sekundi.

Tečna reakciona kompozicija iz drugog reaktora (2) je propuštena u sud (3) za odvajanje isparavanjem pri pritisku od 1.48 barg ($1.48 \times 10^5 \text{ N/m}^2$). Brzina prljanja je merena koristeći blisku infra-crvenu analizu kao što je opisano gore i rezultati su prikazani u Tabeli 2.

Primeri 2 i 4

Postupak iz primera 1 je ponavljen pri radnim uslovima koji su prikazani u Tabeli 1. Koncentracije rutenijuma i ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska su varirale kao što je prikazano u Tabeli 2.

Primeri 5 do 18

Postupak prema primeru 1 je ponavljan sa radnim uslovima koji su prikazani u Tabeli 1, osim što je ili koncentracija rutenijuma bila veća od 6000 ppm ili je koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu bila manja od 50%. Koncentracija reutenijuma i ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska je prikazana na Tabeli 2.

Tabela 1

	[H ₂ O] tež%	[MeI] tež%	[MeOAc] tež%	[Ir] ppm	[Ru] ppm	2. reaktor CO napajanje g/h	zapremina 2. reaktora %
Eksperiment A	4.4	6.5	9.6	1450	4450	-	-
Primer 1	4.3	6.9	11.2	1460	4330	200	8
Primer 2	4.1	6.1	7.7	1460	4300	200	8
Primer 3	4.2	7.0	10.1	1440	3370	200	8
Primer 4	4.1	7.0	10.6	1530	4920	100	4
Primer 5	4.1	7.3	10.6	1520	4410	-	8
Primer 6	3.8	6.2	8.8	1390	4220	130	8
Primer 7	4.5	7.6	10.6	1400	4270	120	8
Primer 8	4.2	6.7	11.0	1460	3230	140	8
Primer 9	4.2	6.7	10.4	1460	3220	90	8
Primer 10	4.4	6.8	10.6	1450	3210	50	8
Primer 11	4.4	6.8	10.8	1420	2980	10	8
Primer 12	4.4	6.5	10.1	1490	6210	200	8
Primer 13	3.8	6.5	9.7	1480	6110	150	8
Primer 14	3.9	6.7	10.5	1420	5750	100	8
Primer 15	3.8	6.5	10.2	1510	4830	10	4
Primer 16	5.1	6.9	12.6	1830	2430	0	8
Primer 17	4.6	7.5	13.5	1970	2490	0	8
Primer 18	4.6	6.9	9.7	1550	2880	0	8

Tabela 2

	[Ru] ppm	Brzina karbonizacije mol/l/h	ppCO bara	izlazni gas NP [CO] mol%	Brzina prljanja	2. reaktor temperatura na izlazu °C
Ekspiriment A	4450	22	8.3	48	0.01	-
Primer 1	4430	24.2	7.8	56	0.01	192.7
Primer 2	4300	23.6	9.5	63	0.01	194
Primer 3	3370	26.2	11.5	57	0.01	195.9
Primer 4	4920	27.2	11.8	57	0	188.5
Primer 5	4410	25.2	8.2	32	0.11	
Primer 6	4220	23.9	8.2	45	0.11	193.5
Primer 7	4270	28.9	9.7	45	0.2	195.4
Primer 8	3230	26.8	11.2	42	0.06	196.3
Primer 9	3220	24.9	10.7	31	0.08	195.7
Primer 10	3210	24.4	10.2	23	0.06	194.6
Primer 11	2980	23.5	9.9	13	0.15	193
Primer 12	6210	28.9	9.8	55	0.02	196

Iz rezultata primera 1-4 i Eksperimenata 5-18 može se videti da kada koncentracija promotera rutenijuma je manja od 6000 ppm i koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska je bar 50 mol %, praktično ne postoji taloženje (prljanje). Pored toga može se videti da stupanj taloženja je u vezi sa dešavanjem taloženja u nedostatku sekundarnog reaktora. Kada je koncentracija promotera rutenijuma i ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska pala van ovih opsega, brzina taloženja (prljanja) čvrstih materija je značajna.

Primeri 19 do 22, Eksperiment 23

Postupak prema primeru 1 je ponovljen u radnim uslovima kao što je pokazano na tabeli 3. Koncentracije rutenijuma i ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska su varirale kao što je prikazano na Tabeli 4.

Tabela 3

	[H ₂ O] tež%	[MeI] tež%	[MeOAc] tež%	[Ir] ppm	[Ru] ppm	2. reaktor CO napajanje g/h	zapremina 2. reaktora %
Primer 19	5.3	7.0	12.9	1370	4160	-	-
Primer 20	4.9	6.2	12.5	1750	3980	0	4
Primer 21	5.0	6.9	12.8	1270	3790	0	4
Primer 22	4.8	6.7	13.0	1180	3490	-	-
Primer 23	5.0	6.8	12.6	1750	3850	0	4

Tabela 4

	[Ru] ppm	Brzina karbonilacije mol/l/h	ppCO bara	izlazni gas NP [CO] mol%	Brzina prljanja AU/dnevno
Primer 19	4160	20.2	9.3	60	0
Primer 20	3980	22.3	9.4	37	-0.001
Primer 21	3790	19.9	9.9	44	0.003
Primer 22	3490	18.8	9.4	59	-0.001
Primer 23	3850	22.1	9	30	-0.001

Primeri 24 do 27 i Eksperimenti 28 do 34

Postupak primera 1 je ponovljen pri radnim uslovima koji su prikazani u tabeli 5. Koncentracije rutenijuma i ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska su varirale kao što je prikazano na tabeli 6. Brzina prljanja je određena akumulacijom čvrste supstance na filteru smeštenom u reciklacionu liniju katalizatora.

Tabela 5

	[H ₂ O] tež%	[MeI] tež%	[MeO Ac] tež%	[Ir] ppm	[Ru] ppm	2. reaktor CO napajanje g/h	2. reaktor zapremina %
Primer 24	4.9	6.8	12.1	1530	3440	90	8
Primer 25	4.7	5.9	12.2	1390	3220	80	8
Primer 26	5.2	6.7	11.7	1580	3370	40	8
Primer 27	4.8	7.2	11.2	1670	3650	60	8
Eksperiment 28	5.0	7.1	11.9	1570	3380	20	8
Eksperiment 29	5.2	6.6	11.9	1570	3380	0	8
Eksperiment 30	4.4	6.5	11.5	1650	4360	60	8
Eksperiment 31	4.9	6.1	11.8	1680	5130	60	8
Eksperiment 32	4.8	6.7	12.3	1480	4910	60	8
Eksperiment 33	5.0	6.9	11.8	1410	5780	60	8
Eksperiment 34	4.3	6.2	9.8	1590	6260	60	8

Tabela 6

	[Ru] ppm	Brzina karbonilizacij e mol/l/h	ppCO bara	izlazni gas NP [CO]	Brzina prljanja g/h
Primer 24	3440	22.1	9.5	57	0.0038
Primer 25	3220	21.3	9.3	52	0.0034
Primer 26	3370	21	9.8	35	0.0037
Primer 27	3650	21.5	9.3	45	0.0088
Eksperiment 28	3380	20.9	9.6	27	0.0043
Eksperiment 29	3380	20.2	9.9	12	0.0063
Eksperiment 30	4360	21.5	9.2	43	0.0112
Eksperiment 31	5130	22.6	9.9	42	0.0123
Eksperiment 32	4910	22.6	8.2	43	0.0116
Eksperiment 33	5780	21.9	9	40	0.009
Eksperiment 34	6260	23.9	9.9	41	0.0143

Iz upoređivanja rezultata primera 24 do 27 sa eksperimentima 28 do 34 u Tabeli 6 može se jasno videti da gde je koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu pod niskom pritisku održavana prema formuli: $Y > mX + C$

gde Y je molarna koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu sa niskim pritiskom, X je koncentracija u ppm prema težini rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji, m je 0.012 i C je -8.7, brzina prljanja je značajno smanjena.

Slika 2 prikazuje na grafiku vezu između koncentracije ugljen monoksida u izlaznom gasu pod sniženim pritiskom i koncentracije rutenijuma i nastanak čvrste supstance. Podaci na grafiku su rezultati iz primera i eksperimenata gore navedenih u Tabelama 1 do 6. Sa grafika izvedena je korelacija (tačkasta linija) koja ukazuje da je nastanak čvrste supstance smanjen ukoliko koncentracija ugljen monoksida Y u izlaznom gasu niskog pritiska je održavana prema formuli: $Y > mX + C$

gde Y je molarna koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu pod niskim pritiskom, X je koncentracija u ppm prema težini rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji, m je 0.012 i C je -8.7. Gde kada je brzina prljanja veća od 0.01 AU/dnevno ili 0.004 g/h pretpostavlja se da dolazi do nastanka čvrste supstance.

Potpis podnosioca prijave

PATENTNI ZAHTEVI

1. Postupak proizvodnje sirćetne kiseline, naznačen time, što se sastoji od stupnjeva:

(1) karbonilacije metanola i/ili njegovog reaktivnog derivata odabranog od metil acetata, dimetil etra i metil jododa, u prvoj reakcionoj karbonilacionoj zoni u tečnoj reakcionoj kompoziciji koja sadrži kao katalizator za karbonilaciju iridijum, promoter rutenijum, ko-katalizator metil jodid, metil acetat, sirćetnu kiselinu i vodu;

(2) uklanjanja tečne reakcione kompozicije zajedno sa rastvorenim i/ili suspendovanim ugljen monoksidom i drugim gasovima iz pomenute reakcione karbonilacione zone;

(3) propuštanja bar dela pomenute uklonjene tečne reakcione kompozicije kroz drugu reakcionu zonu da bi se iskoristio bar deo rastvorenog i/ili suspendovanog ugljen monoksida;

(4) propuštanja pomenute kompozicije iz stupnja (2) i stupnja (3) kroz jedan ili više stupnjeva odvajanja isparavanjem da bi nastala (i) frakcija pare koja sadrži komponente koje mogu kondenzovati i izlazni gas niskog pritiska, komponente koje mogu kondenzovati sadrže proizvod sirćetnu kiselinu a izlazni gas niskog pritiska sadrži ugljen monoksid i druge gasove rastvorene i/ili suspendovane u uklonjenoj tečnoj kompoziciji karbonilacione reakcije i (ii) tečna frakcija koja se sastoji od katalizatora za karbonilaciju iridijuma, promotera rutenijuma i rastvarača sirćetne kiseline;

(5) odvajanja komponenti koje kondenzuju od izlaznog gasa sa niskim pritiskom;
i

(6) reciklovanja tečne frakcije iz stupnja prečišćavanja isparavanjem u prvu karbonilacionu reakcionu zonu,

gde je koncentracija ugljen monoksida u izlaznim gasu sa sniženim pritiskom održavana prema formuli:

$$Y > mX + C$$

gde Y je molarna koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu pod niskim pritiskom, X je koncentracija u ppm prema težini rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji, m je 0.012 i C je -8.7.

2. Postupak prema zahtevu 1, naznačen time, što ugljen monoksid, pored onog koji je uveden u drugu reakcionu zonu kao rastvoreni i/ili suspendovani ugljen monoksid, je uveden u drugu reakcionu zonu.
3. Postupak prema zahtevu 2, naznačen time, što dodatni ugljen monoksid je priključen prvoj tečnoj reakcionoj kompoziciji pre uvođenja u drugu reakcionu zonu i/ili je odvojeno napajan sa jedne ili više lokacija u drugu reakcionu zonu.
4. Postupak prema zahtevima 2 ili 3, naznačen time, što dodatni ugljen monoksid sadrži nečistoće.
5. Postupak prema bilo kom od zahteva 2 do 4, naznačen time, što dodatni ugljen monoksid sadrži izlazni gas pod visokim pritiskom iz prve reakcione zone.
6. Postupak prema bilo kom od zahteva 2 do 4, naznačen time, što dodatni ugljen monoksid se sastoji od struje gasa koja sadrži ugljen monoksid.
7. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 6, naznačen time, što se više od 10% rastvorenog i/ili suspendovanog ugljen monoksida u tečnoj reakcionoj kompoziciji uklonjenoj iz prve reakcione zone koristi u drugoj reakcionoj zoni.
8. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 6, naznačen time, što se više od 25% rastvorenog i/ili suspendovanog ugljen monoksida u tečnoj reakcionoj kompoziciji uklonjenoj iz prve reakcione zone koristi u drugoj reakcionj zoni.
9. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 6, naznačen time, što se više od 50% rastvorenog i/ili suspendovanog ugljen monoksida u tečnoj reakcionoj kompoziciji uklonjenoj iz prve reakcione zone koristi u drugoj reakcionoj zoni.
10. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 9, naznačen time, što metanol i/ili metil acetat su karbonilovani sa ugljen monoksidom u prvoj reakcionoj zoni.
11. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 10, naznačen time, što je koncentracija metil acetata u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni nezavisno u opsegu 1 do 70 težinskih %.
12. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 11, naznačen time, što je koncentracija vode u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni nezavisno u opsegu od 0.1 do 20 težinskih %.
13. Postupak prema bilo kom zahtevu 1 do 12, naznačen time, što je koncentracija ko-katalizatora metil jodida u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni nezavisno 1 do 20 težinskih %.

14. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 13, naznačen time, što je koncentracija katalizatora za karbonilaciju iridijuma u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni nezavisno u opsegu 100 do 6000 ppm.
15. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 14, naznačen time, što je promoter rutenijum prisutan u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni u molarnom odnosu rutenijum promoter: iridijum u opsegu [0.1 do 100]:1.
16. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 15, naznačen time, što je promoter rutenijum prisutan u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni u molarnom odnosu rutenijum promoter : iridijum u opsegu [do 10]: 1.
17. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 16, naznačen time, stoje koncentracija rutenijuma u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni nezavisno manja od 6000 ppm.
18. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 17, naznačen time, što je koncentracija rutenijuma u tečnim reakcionim kompozicijama u prvoj i drugoj reakcionoj zoni nezavisno 400 do 5000 ppm.
19. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 18, naznačen time, što je delimični pritisak ugljen monoksida u prvoj i drugoj reakcionoj zoni nezavisno u opsegu od 1 do 70 bar.
20. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 19, naznačen time, što je delimičan pritisak ugljen monoksida u prvoj i drugoj reakcionoj zoni nezavisno u opsegu 1 do 15 bara.
21. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 20, naznačen time, što je koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska bar 30 mol% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 3000 težinskih ppm.
22. Postupak prema bilo kom od zahteva 21, naznačen time, što je koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska 30 do 40 mol% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 3000 težinskih ppm.
23. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 20, naznačen time, što je koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu pod niskim pritiskom bar 50% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 6000 težinskih ppm.

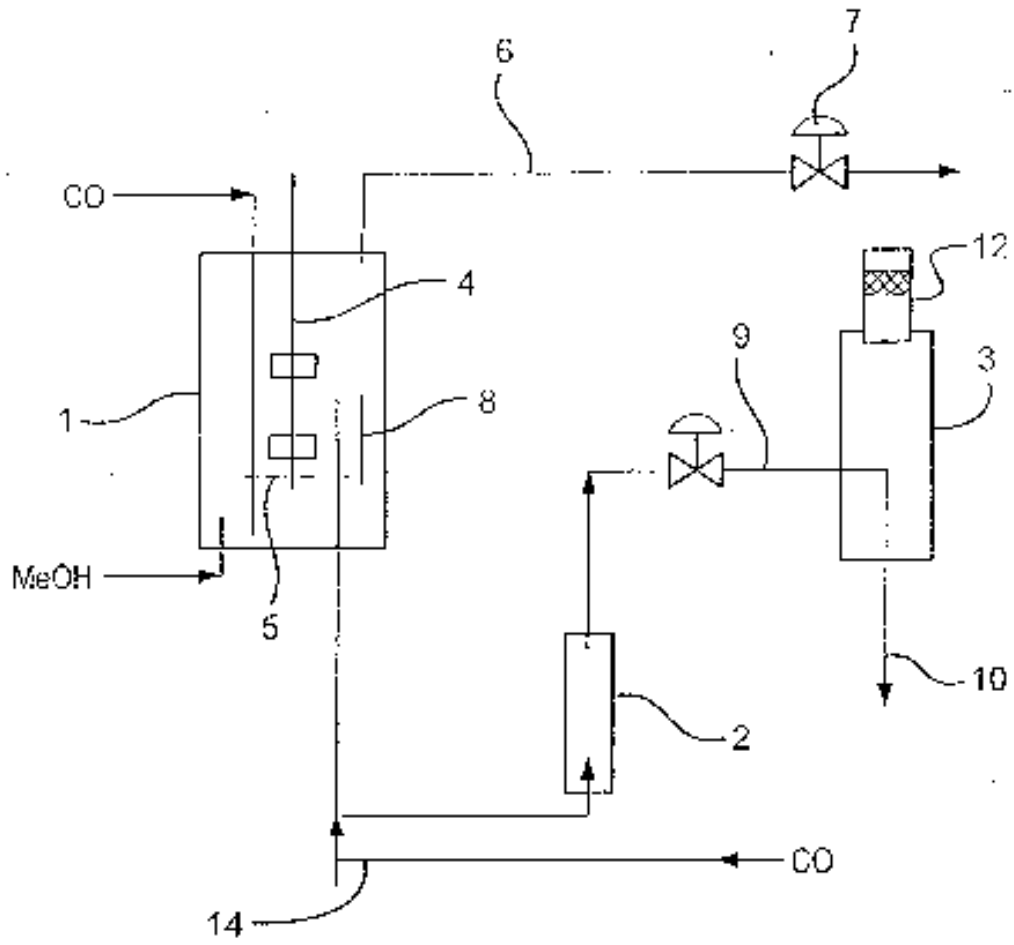
24. Postupak prema zahtevu 23, naznačen time, što koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska je 50 do 60 mol% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 6000 težinskih ppm.
25. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 20, naznačen time, što je koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska bar 55 mol% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 5500 težinskih ppm.
26. Postupak prema zahtevu 25, naznačen time, što je koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu pod niskim pritiskom u opsegu 55 do 65 mol% i koncentracija rutenijuma u tečnoj reakcionoj kompoziciji je do 5500 težinskih ppm.
27. Postupak prema bilo kom od zahteva 1 do 26, naznačen time, što postupak radi kao kontinulani postupak.

Potpis podnosioca prijave

APSTRAKT

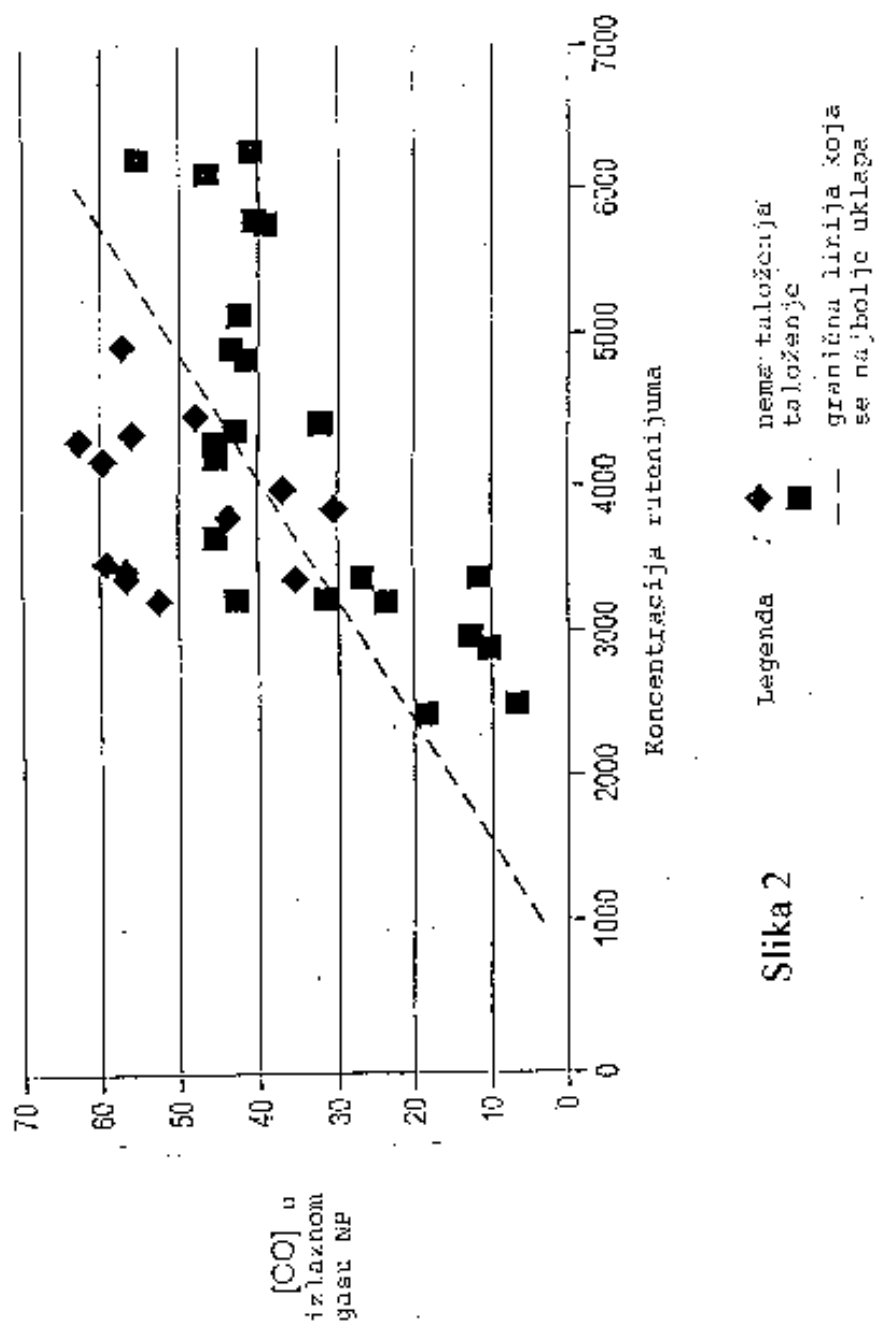
Postupak proizvodnje sirćetne kiseline koji se sastoji od karbonilacije metanola i/ili njegovih reaktivnih derivata u jednom ili više reaktora u tečnoj reakcionoj kompoziciji koja se sastoji od katalizatora za karbonilaciju iridijuma, promotera rutenijuma, ko-katalizatora metil jodida, metil acetata, sirćetne kiseline i vode. Tečna reakciona kompozicija iz jednog ili više reaktora je propuššana kroz jedan ili više stupnjeva za odvajanje da bi se dobila (i) frakcija pare koja se sastoji iz komponenti koja mogu kondenzovati i izlaznog gasa niskog pritiska koji sadrži ugljen monoksid i (ii) tečna frakcija koja se sastoji od katalizatora za karbonilaciju iridijuma, promotera rutenijuma i sirćetne kiseline rastvarača. Komponente koje mogu kondenzovati su odvojene od izlaznog gasa niskog pritiska. Koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska je održavana prema formuli: $Y > mX + C$, gde Y je molarna koncentracija ugljen monoksida u izlaznom gasu niskog pritiska, X je koncentracija u težinskim ppm prema rutenijumu u tečnoj reakcionoj kompoziciji, m je oko 0.012 i C je oko -8.7.

Potpis podnosioca prijave



Slika 1

Potpis podnosioca prijave



Slika 2

Potpis podnosioca prijave
