



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010113915/04, 13.08.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.08.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
11.09.2007 US 11/853,473

(43) Дата публикации заявки: 20.10.2011 Бюл. № 29

(45) Опубликовано: 27.01.2013 Бюл. № 3

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 22294327 C2, 27.02.2007. RU 22296126
C2, 27.03.2007. WO 2005/035513 A1, 21.04.2005.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 12.04.2010(86) Заявка РСТ:
US 2008/072947 (13.08.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/035809 (19.03.2009)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городиский и
Партнеры"

(72) Автор(ы):

**РИЗКАЛЛА Нэйбил (US),
САКС Говард (US),
ХУССЕЙН Мансоор (US),
ГЮККЕЛЬ Кристиан Й. (DE),
РОКИЦКИ Анджей (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**СД
ЛИЦЕНЦФЕРВЕРТУНГСГЕЗЕЛЛЬШАФТ
МБХ УНД КО.КГ (DE)****(54) ПРОИЗВОДСТВО ЭТИЛЕНОКСИДА, В КОТОРОМ ИСПОЛЬЗУЮТ ФИКСИРОВАННУЮ
КОНЦЕНТРАЦИЮ ЗАМЕДЛИТЕЛЯ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к вариантам способа контролируемого окисления этилена с образованием этиленоксида, в котором используют этилен и кислород совместно с катализатором на основе серебра, замедлителем и со-замедлителем. При управлении реакцией окисления этилена для оптимизации свойств катализатора, таких как активность и/или селективность катализатора, концентрацию замедлителя поддерживают

постоянной в пределах относительно узкого рабочего диапазона концентраций, а концентрацию со-замедлителя варьируют внутри относительно широкого рабочего диапазона концентраций. При этом концентрацию замедлителя снижают в течение срока службы катализатора. Технический результат - сохранение эффективности катализатора на основе серебра в реакции окисления этилена по мере его старения. 3 н. и 13 з.п. ф-лы, 3 табл., 6 пр.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 473 547** (13) **C2**

(51) Int. Cl.
C07D 301/10 (2006.01)
C07D 303/04 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010113915/04, 13.08.2008**

(24) Effective date for property rights:
13.08.2008

Priority:

(30) Convention priority:
11.09.2007 US 11/853,473

(43) Application published: **20.10.2011 Bull. 29**

(45) Date of publication: **27.01.2013 Bull. 3**

(85) Commencement of national phase: **12.04.2010**

(86) PCT application:
US 2008/072947 (13.08.2008)

(87) PCT publication:
WO 2009/035809 (19.03.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery"**

(72) Inventor(s):

**RIZKALLA Nehjbil (US),
SAKS Govard (US),
KhUSSEJN Mansoor (US),
GJuKKEL' Kristian J. (DE),
ROKITsKI Andzhej (US)**

(73) Proprietor(s):

**SD LITsENTsFERVERTUNGSGEZELL'ShAFT
MBKh UND KO.KG (DE)**

(54) **PRODUCING ETHYLENE OXIDE USING FIXED CONCENTRATION OF RETARDANT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to versions of a method for controlled oxidation of ethylene to form ethylene oxide, wherein ethylene and oxygen are used along with a silver-based catalyst, a retardant and a co-retardant. When controlling oxidation of ethylene, in order to optimise catalyst properties such as activity and/or selectivity, concentration of the

retardant is kept constant within a relatively narrow operating concentration range, and concentration of the co-retardant is varied within a relatively wide operating concentration range. Concentration of the retardant is reduced during the service life of the catalyst.

EFFECT: maintaining efficiency of a silver-based catalyst during oxidation of ethylene as it ages.

16 cl, 3 tbl, 6 ex

R U
2 4 7 3 5 4 7
C 2

R U
2 4 7 3 5 4 7
C 2

ПРЕДПОСЫЛКИ СОЗДАНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ ОБЛАСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение, в целом, относится к управлению технологическим процессом в химических реакциях. Более конкретно, изобретение относится к
5 усовершенствованному управлению технологическим процессом в химических реакциях окисления этилена.

ОПИСАНИЕ ПРЕДШЕСТВУЮЩЕГО УРОВНЯ ТЕХНИКИ

Имеющие промышленное значение химические реакции, в общем, можно
10 осуществлять или в химическом реакторе периодического действия, или в химическом реакторе непрерывного действия. Во многих химических реакциях, имеющих промышленное значение, в качестве дополнительных веществ к реагентам и продуктам реакции, включают также вещества, представляющие собой: (1)
15 катализаторы, которые облегчают химическое взаимодействие определенного реагента, приводящее к образованию определенного продукта; (2) промоторы, которые обычно вводят в конкретный катализатор, для стимуляции эффективности конкретного катализатора в отношении конкретной химической реакции (то есть, когда эффективность можно оптимизировать, по крайней мере, в отношении
20 активности и специфичности катализатора); и (3) замедлители, которые предназначены для введения в отдельную порцию реагентов или поток реагентов, чтобы соответствующим образом замедлять действие конкретного катализатора по отношению к конкретной химической реакции.

Наряду с тем, что существует много химических реакций, имеющих промышленное
25 значение, которые можно использовать для получения больших количеств (то есть, тысячи тонн в год) органических химических интермедиатов или продуктов, неорганических химических интермедиатов (промежуточных продуктов) или продуктов и смешанных органических и неорганических химических интермедиатов
30 или продуктов, особенно важной промышленно значимой химической реакцией является реакция химического окисления (то есть, реакция химического эпоксицирования) этилена кислородом, с образованием этиленоксида (то есть, эпоксиэтилена). В свою очередь, этиленоксид, который образуется по предшествующей реакции химического окисления, можно подвергнуть гидролизу с
35 образованием этиленгликолей, которые, кроме того, содержат еще один промышленно значимый органический химический продукт и/или органический химический интермедиат.

Имеющее промышленное значение производство этиленоксида посредством
40 каталитической реакции этилена с молекулярным кислородом с использованием катализатора на основе серебра в многотрубном реакторе непрерывного действия было хорошо известно, продуктивно использовалось и поэтапно улучшалось в течение многих десятилетий. Вопреки вышесказанному, вследствие чрезвычайного масштаба объемов в промышленно значимом производстве этиленоксида, по-
45 видимому, несущественное в противном случае усовершенствование способа производства, еще не осуществленное в промышленном производстве этиленоксида, может, однако, все же дать значительные экономические дивиденды.

Разнообразные аспекты получения этиленоксида по реакции этилена и
50 молекулярного кислорода в присутствии катализатора на основе серебра известны в области химических технологий. Особый интерес представляет использование в этом способе хлоридного замедлителя. Например, R. McNamce, USP 2238474, описывал добавление этилендихлорида к подаваемому сырью для окисления этилена, чтобы

усилить эффективность катализатора.

G. Law, USP 2279469, описывал, что добавление соединения галогена к сырью подавляет образование двуокиси углерода.

5 G. Sears, USP 2615900, описывал, что добавление галогенида металла к катализатору на основе серебра уменьшает образование двуокиси углерода.

D. Sacken, USP 2765283, описывал, что промывание носителя, предназначенного для катализатора получения этиленоксида, хлорсодержащим соединением, приводило к более высоким степеням превращения и более высокому выходу.

10 Lauritzen, USP 4874879, описывал предварительное хлоридирование свежего Re-содержащего катализатора перед добавлением кислорода в подаваемое сырье.

M. Nakajima, USP 4831162, описывал сырье, которое содержало “хлорсодержащий замедлитель реакции обжига” и оксид азота для высокоселективного катализатора, содержащего Rb и серебро.

15 T. Notermann, USP 4994587 и P. Hayden, USP 5387751, оба описывали газовую подачу, содержащую хлоридный замедлитель и оксид азота для высокой селективности катализатора.

20 P. Shankar, USP 5155242, показал, что предварительное хлоридирование свежего катализатора облегчит ввод в действие катализатора, содержащего Cs и серебро. Также было показано, что предварительное хлоридирование позволяет ввести в действие Re-содержащий катализатор при более низкой температуре.

25 P. Hayden, EP 0057066, показал, что хлорсодержащие замедлители обладают различной эффективностью. Если подаваемое сырье содержит несколько соединений - замедлителей, то на производительность катализатора влияние будет оказывать эффективное, а не абсолютное количество замедлителей

Y. Oka, USP 6300507, описал добавление хлоридного замедлителя в виде жидкости, которую инжектировали в поток подаваемого сырья.

30 W. Evans, USP 6372925 and 6717001, показал, что в процессе эксплуатации высокоселективных катализаторов, чтобы поддерживать максимальную селективность, концентрация замедлителя должна быть неоднократно оптимизирована. Также было показано, что незначительные изменения в уровне замедлителя оказывают отчетливое воздействие на эффективность катализатора.

35 Finally, P. Chipman, USP 7193094, показали, что при функционировании высокоселективного катализатора на основе серебра, уровень замедлителя регулируют путем изменения температуры реакции.

40 В дополнение, в открытой печати Montrasi и другие, в работе “Oxidation of Ethylene to Ethylene Oxide: Role of Organic Chlorides,” Oxidation Communications, Vol. 3 (3-4), 259-67 (1983), показывают, как вещество органического хлоридного замедлителя, которое обратимо воздействует на активность и селективность катализатора на основе серебра в катализируемом катализатором на основе серебра взаимодействии этилена и молекулярного кислорода, приводит к образованию этиленоксида. При снижении

45 активности катализатора уровень замедлителя необходимо повысить. Также в предшествующей ссылке показали, что использование вещества, являющегося “акцептором хлорида”, позволяет использовать более широкий рабочий диапазон для органического хлоридного замедлителя.

50 Имеющие промышленное значение химические реакции, такие как, в частности, реакции окисления этилена, несомненно, остаются чрезвычайно важными как в отечественной, так и в мировой экономике. Таким образом, желательными являются методы, с помощью которых могут быть эффективно оптимизированы эти важные

промышленные реакции окисления этилена.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В изобретении предлагают способ оптимизации химической реакции, в частности, реакции окисления этилена. Способ применим, в частности, для катализируемой химической реакции окисления этилена, в которой используют катализатор на основе серебра, который проявляет эффект старения. Термин “эффект старения” означает, что, по крайней мере, один рабочий параметр катализатора на основе серебра в катализируемой химической реакции окисления этилена ухудшается в зависимости от времени использования катализатора на основе серебра. Рабочие параметры могут включать в себя, кроме прочих, активность катализатора на основе серебра и селективность катализатора на основе серебра. В химической реакции окисления этилена также используют газовую смесь реагентов, которая содержит замедлитель, который влияет на производительность катализатора на основе серебра в реакции химического окисления этилена, и со-замедлитель, который воздействует на катализатор на основе серебра и замедлитель в реакции химического окисления этилена. В изобретении не предполагают, что со-замедлитель в известной мере воздействует на катализатор на основе серебра (то есть, обычно в контексте селективности катализатора на основе серебра и/или активности катализатора на основе серебра) в отсутствие замедлителя.

Изобретение приносит особую пользу, когда эксплуатационный интервал концентраций со-замедлителя шире эксплуатационного интервала концентраций замедлителя. В этих условиях концентрацию замедлителя, которая эффективна в более узком эксплуатационном диапазоне концентраций, можно поддерживать постоянной, тогда как концентрацию со-замедлителя, которая является действенной в более широком рабочем диапазоне концентраций, можно варьировать, чтобы оптимизировать (т.е. или непрерывно, или дискретно) химическую реакцию окисления этилена, когда катализатор на основе серебра, проявляющий эффект старения, стареет. Изобретение имеет ценность, поскольку при эффективном регулировании концентрации со-замедлителя, который эффективен в более широком эксплуатационном интервале концентраций, обычно возникают меньшие затруднения для управления эффективным химическим процессом, чем при регулировании концентрации замедлителя, который эффективен в более узком эксплуатационном интервале концентраций.

Конкретный способ контролируемого окисления этилена включает взаимодействие этилена с кислородом в присутствии катализатора на основе серебра, замедлителя и со-замедлителя с образованием этиленоксида. Этот конкретный способ также включает поддержание концентрации замедлителя постоянной, но варьирование концентрации со-замедлителя при старении катализатора на основе серебра.

Еще один конкретный способ контролируемого окисления этилена включает взаимодействие этилена с кислородом в присутствии катализатора на основе серебра, который содержит рениевый промотор, замедлитель и со-замедлитель, с образованием этиленоксида. Этот другой конкретный способ также включает в себя поддержание постоянной концентрации замедлителя, но варьирование концентрации со-замедлителя при старении катализатора на основе серебра.

Еще один конкретный способ контролируемого окисления этилена включает в себя взаимодействие этилена с кислородом, в присутствии катализатора на основе серебра, органического галогенидного замедлителя и органического негалогенидного со-замедлителя, с образованием этиленоксида. Этот другой конкретный способ также

включает в себя поддержание постоянной концентрации органического галогенидного замедлителя, но варьирование концентрации органического негалогенидного со-замедлителя при старении катализатора на основе серебра.

В изобретении также предлагают эффективный способ поддержания эксплуатационных качеств катализатора на их максимальном уровне. Было обнаружено, что когда эффективность катализатора оптимизируют посредством регулирования концентрации замедлителя, то для вывода катализатора на новый уровень необходим длительный период времени, который составляет 10-24 часа. В противоположность и неожиданно, в рамках настоящего изобретения, когда эффективность катализатора оптимизируют путем регулирования концентрации со-замедлителя, то для вывода катализатора на новый уровень требуется ограниченный период времени, который составляет 4-8 часов.

ОПИСАНИЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОГО ВАРИАНТА ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение, которое включает в себя способ оптимизации химической реакции окисления этилена, понятен в контексте нижеследующего описания. Отдельный вариант осуществления изобретения в рамках нижеследующего описания применим в условиях, когда химический реагент этилен в присутствии катализатора на основе серебра подвергают взаимодействию с образованием химического продукта, этиленоксида, где химическая реакция окисления этилена для компенсации эффекта старения может быть замедлена путем использования: (1) замедлителя, который обладает активностью по отношению к катализатору; и (2) со-замедлителя, который обладает активностью и по отношению к катализатору, и по отношению к замедлителю.

Обычно, в способе промышленного производства этиленоксида предусматривают непрерывное контактирование внутри реактора кислородсодержащего газа-окислителя с этиленом в присутствии катализатора на основе серебра, при температуре, находящейся в интервале от, приблизительно, 180°C до, приблизительно, 330°C, более предпочтительно от, приблизительно, 200°C до, приблизительно, 325°C, и, наиболее предпочтительно, от, приблизительно, 210°C до, приблизительно, 270°C. Давление в реакторе может меняться, приблизительно, от атмосферного давления до, приблизительно, 30 атмосфер, в зависимости от требуемых массовой скорости и производительности (то есть, объема выпуска). Однако в рамках любых из нескольких вариантов осуществления изобретения могут быть использованы более высокие давления внутри реактора.

Подаваемая газовая смесь для реакции окисления этилена может содержать, приблизительно, от 0,5 до, приблизительно, 45% (объемных) этилена, приблизительно от 3 до 15% (объемных) кислорода, и до, приблизительно, 8% (объемных) двуокиси углерода. Уровень кислорода в подаче не должен превышать уровня порога воспламеняемости, который будет определяться уровнем углеводородов в подаче. Равновесная подаваемая газовая смесь может содержать относительно инертные вещества, включая, кроме прочих, азот, метан, аргон и тому подобное. Обычно, только часть газообразного этиленового реагента и газообразного кислородного окислителя взаимодействуют при прохождении внутри реактора над катализатором на основе серебра, когда газообразный этиленовый реагент и газообразный кислородный окислитель взаимодействуют с образованием этиленоксида. После отделения этиленоксида, требуемого продукта химической реакции, и удаления нежелательных инертных газов и газообразных побочных продуктов,

непрореагировавший газообразный этиленовый реагент и непрореагировавший газообразный кислородный окислитель направляют на рециркуляцию в реактор.

В рамках контекста описания, приведенного выше, настоящий вариант осуществления изобретения наиболее часто обращают к использованию как замедлителя (то есть, как правило, газа), так и со-замедлителя (то есть также, как правило, газа) в катализируемой катализатором на основе серебра реакции этилена и кислорода, приводящей к образованию этиленоксида. Также к настоящему варианту осуществления изобретения имеет отношение взаимодействие вещества замедлителя и вещества со-замедлителя с катализатором на основе серебра. Таким образом, далее следует дальнейшее обсуждение вещества катализатора на основе серебра, вещества замедлителя и вещества со-замедлителя.

Как замечено в контексте описания, приведенного выше, катализатор в реакции окисления этилена обычно представляет собой катализатор на основе серебра, закрепленный на керамическом носителе. Керамические носители, содержащие окись алюминия, особенно распространены. Не исключены другие керамические носители, используемые в качестве альтернативы или в качестве добавок, хотя обычно они являются менее распространенными. Площадь поверхности пригодных керамических носителей обычно будет составлять от, приблизительно, 0,3 до, приблизительно, 2,0 квадратных метров на грамм, а величина гигроскопичности будет составлять, приблизительно, от 0,30 до, приблизительно, 0,60 миллилитров на грамм.

Керамический носитель катализатора на основе серебра содержит каталитически эффективное количество серебра, локализованное на нем и/или в нем. Такие катализаторы на основе серебра получают, пропитывая керамический носитель, по крайней мере, одним предшественником серебра, таким как ион серебра, соединение серебра, комплекс серебра или соль серебра, или, альтернативно, их смесь, растворенным в пригодном растворителе, подходящем для облегчения пропитки, по крайней мере, одним предшественником серебра внутренней части или поверхности керамического носителя. Такой керамический носитель, пропитанный веществом - предшественником серебра, затем удаляют из раствора предшественника серебра. И, по крайней мере, один, нанесенный предшественник серебра, преобразуют в металлическое серебро, обычно, но не исключительно, путем обжига при высокой температуре. Также предпочтительно наличие осаждения на керамическом носителе до, совместно или после пропитки, по крайней мере, одним веществом-предшественником серебра, по крайней мере одного предшественника промотора, являющегося щелочным металлом, в форме, по крайней мере, одного иона щелочного металла, соединения или соли, растворенных в пригодном растворителе. Также предпочтительно осаждение на керамическом носителе до, совместно или после пропитки, по крайней мере, одним предшественником серебра, и/или, по крайней мере, одним предшественником промотора, являющегося щелочным металлом, по крайней мере одного пригодного предшественника промотора, являющегося переходным металлом, в форме иона, соединения, комплекса и/или соли, предшественника переходного металла - промотора, которые также растворены в подходящем растворителе.

Обычно, керамический носитель пропитывают пропитывающим раствором вещества-предшественника серебра, который предпочтительно является водным раствором ионов серебра. Керамический носитель можно также пропитывать одновременно или на отдельной стадии веществом - предшественником промотора, являющегося щелочным металлом, и веществом - предшественником промотора,

являющегося переходным металлом, как рассматривали выше. Катализаторы на основе серебра, получаемые и используемые, в соответствии с настоящим вариантом осуществления изобретения обычно содержат до приблизительно, 45 мас.% серебра, представленного в виде металла, осажденного на поверхности и по всем порам керамического носителя. Содержание серебра, в виде металлического серебра, которое составляет от, приблизительно, 1 до, приблизительно, 40 мас.% от общей массы катализатора, является предпочтительным. Более предпочтительно содержание серебра, составляющее от, приблизительно, 8 до, приблизительно, 35%. Применимые вещества предшественника серебра, в частности, включают в себя, кроме прочих, оксалат серебра, нитрат серебра, оксид серебра, карбонат серебра, карбоксилат серебра, цитрат серебра, фталат серебра, лактат серебра, пропионат серебра, бутират серебра и соли высших жирных кислот серебра, и их комбинации.

В соответствии с описанием, приведенным выше, количество серебра, осажденного на керамическом носителе или присутствующем на керамическом носителе, представляет собой количество, которое определяют как “каталитически эффективное количество серебра” (то есть количество, которое экономично катализирует, например, реакцию этилена и кислорода, приводящую к получению этиленоксида). Используемый в настоящем описании, термин “каталитически эффективное количество серебра” относится к количеству серебра, которое со стабильной активностью и стабильной селективностью в процессе срока службы катализатора дает ощутимое превращение, например, этилена и кислорода в этиленоксид.

Как описано выше, при добавлении к каталитически эффективному количеству серебра, катализатор на основе серебра, согласно варианту осуществления изобретения, также включает промотирующее количество промотора, представляющего собой щелочной металл, и промотирующее количество промотора, представляющего собой переходный металл, каждый из которых также нанесен на керамический носитель. Используемый здесь термин “промотирующее количество” промотора, представляющего собой щелочной металл или переходный металл, относится к количеству такого компонента промотора, который эффективно функционирует, обеспечивая усовершенствование одного или нескольких каталитических свойств катализатора на основе серебра, если сравнивать с катализатором на основе серебра, не содержащим конкретного компонента промотора. Точная концентрация конкретного промотора будет зависеть, наряду с другими факторами, от требуемого содержания серебра в катализаторе на основе серебра, природы носителя катализатора на основе серебра, вязкости пропитывающего раствора и растворимости конкретного предшественника серебра.

Раствор предшественника и промотора, используемый для пропитки керамического носителя, может также содержать необязательный растворитель или комплексообразующий/солубилизирующий агент, известные в данной области техники. Широкое многообразие растворителей или комплексообразующих/солубилизирующих агентов может быть использовано, чтобы сделать растворимым до требуемой концентрации вещество предшественника серебра в пропитывающем растворе. Применимые комплексообразующие/солубилизирующие агенты включают в себя амины, аммиак или молочную кислоту. Амины включают алкилендиамины, а также алканоламины, имеющие от 1 до 5 углеродных атомов. В одном варианте осуществления изобретения, конкретный пропитывающий раствор включает водный раствор оксалата серебра (то есть, в качестве предшественника серебра) и этилендиамин. Вообще, комплексообразующий/солубилизирующий агент

может присутствовать в пропитывающем растворе в количестве от, приблизительно, 0,1 до, приблизительно, 5,0 моль этилендиамина на моль вещества предшественника серебра, предпочтительно, от, приблизительно 0,2 до, приблизительно 4,0 моль, и более предпочтительно, от, приблизительно, 0,3 до, приблизительно, 3,0 моль этилендиамина на каждый моль вещества предшественника серебра. Концентрация предшественника серебра (такого как серебряная соль) в пропитывающем растворе находится в диапазоне от, приблизительно 1 мас.% до максимальной концентрации, допускаемой растворимостью используемой комбинации конкретный предшественник серебра/солубилизирующий агент. Обычно допустимо использовать растворы вещества - предшественника серебра, содержащие от, приблизительно, 7% до, приблизительно 45 мас.% серебра. Предпочтительные концентрации серебра составляют от, приблизительно, 10% до, приблизительно, 35 мас.%.

Пропитку конкретного керамического носителя обычно осуществляют общепринятым способом, пропитывая избыточным количеством раствора, при начальной влажности, и так далее. Обычно, керамический носитель погружают в раствор вещества предшественника серебра, до тех пор, пока достаточное количество раствора предшественника серебра не впитается в керамический носитель.

Предпочтительно, когда количество раствора предшественника серебра, используемого для пропитки носителя, не превышает количества, необходимого для заполнения объема пор носителя. Раствор вещества - предшественника серебра и/или раствор вещества - предшественника промотора проникает в поры керамического носителя с помощью абсорбции, капиллярных сил и/или вакуума. Одиночная пропитка или серия пропиток могут быть использованы. Их могут совмещать или не совмещать с промежуточным высушиванием, отчасти, в зависимости от концентрации предшественника серебра и/или предшественника промотора в пропитывающем растворе. Преимущественно можно использовать известные предшествующие процедуры предварительного осаждения, соосаждение и пост-осаждение различных промоторов, чтобы получить требуемые каталитические свойства катализатора на основе серебра.

В частности, стандартный катализатор, который содержит только серебро и цезий, получали, согласно примеру 5, в патенте США (USP) 4012425. Высокоселективный катализатор, который также содержит Re в качестве промотора, получали, согласно примерам 5-10 патента США (USP) 4766105.

Примеры каталитических свойств катализатора на основе серебра включают, среди прочих, простоту использования (резистентность к выходу из-под контроля), селективность, активность, степень конверсии и стабильность. Как очевидно специалисту в данной области техники, с помощью "промотирующего количества" промотора одно или несколько из отдельных каталитических свойств могут быть усилены, тогда как другие каталитические свойства могут быть или не быть усилены, или даже могут быть ослаблены. Кроме того, понятно, что в различных условиях функционирования могут быть усилены различные каталитические свойства. Например, катализатор, обладающий улучшенной селективностью при одной совокупности условий проведения химической реакции, которые можно непрерывно оптимизировать, в соответствии с текущим вариантом осуществления изобретения, при других условиях, может быть отрегулирован таким образом, что вызываемое улучшение осуществляют по отношению к активности, а не селективности. В этом отношении, конкретные условия функционирования, присущие режиму работы системы химического реактора, такого как система химического реактора окисления

этилена, могут быть изменены, для того чтобы использовать преимущества некоторых каталитических свойств, даже за счет других каталитических свойств. При такой оптимизации условий и результатов можно принимать во внимание стоимость исходного сырья, стоимость энергетических затрат, стоимость удаления побочных 5 продуктов и тому подобное.

После пропитки, керамический носитель, пропитанный веществом-предшественником серебра и веществом(ами)-предшественником(ами) промотора(ов), прокаливают (или иначе альтернативно активируют соответствующим образом) в течение достаточного времени для превращения вещества-предшественника серебра в 10 металлическое серебро и веществ-предшественников промоторов в промоторы, и удаления растворителя и летучих продуктов разложения из получающегося катализатора на основе серебра. В частности, прокаливание завершают нагреванием пропитанного микропористого носителя, постепенно повышая скорость нагревания, 15 предпочтительно, до температуры, находящейся в диапазоне от, приблизительно, 200°C до, приблизительно, 600°C; предпочтительно, от, приблизительно, 220°C до, приблизительно 500°C; и более предпочтительно, от, приблизительно, 240°C до, приблизительно, 450°C; при реакционном давлении, находящемся в диапазоне от 0,5 до 35 бар на протяжении времени, достаточного для превращения пропитавших 20 носитель предшественника серебра в металлическое серебро и предшественников промоторов в промоторы, и разложения всех или, по существу, всех присутствующих органических веществ и удаления их в виде летучих веществ. Вообще, более высокие температуры прокаливания обеспечивают более короткие по времени периоды прокаливания. Периоды времени прокаливания, составляющие от, приблизительно, 10 минут до, приблизительно, 24 часов, являются обычными.

В рамках текущего варианта осуществления изобретения, вещество замедлителя обычно включает в себя, кроме прочих, органические хлориды, такие как, кроме 30 прочих, хлорметаны, хлорэтаны, хлорпропаны и другие хлоралканы, а также хлоралкены, такие как винилхлориды и хлорпропены. Не исключены другие органические хлориды, а также другие органические галогениды. В частности, полагают, что вещество замедлителя включает в себя эффективное количество всех органических хлоридных (или альтернативно, органических галогенидных) частей, 35 которые находятся в подаваемой газовой смеси. Количество органических хлоридных частей в подаче газовой смеси обычно находится в диапазоне от 0,5 до 50 объемных частей на миллион. В начале срока службы катализатора на основе серебра, концентрация органического хлорида обычно находится в диапазоне от, 40 приблизительно 0,5 до, приблизительно, 5 частей на миллион. Условились, что эту концентрацию впоследствии часто корректируют до более высоких концентраций, так как стареет в процессе своего срока службы катализатор на основе серебра. Часто в рамках непрерывного способа оказывается затруднительным точное регулирование диапазона концентраций замедлителя, выражаемых в частях на миллион.

В рамках настоящего варианта осуществления изобретения, вещество со-замедлителя обычно включает в себя, кроме прочих, органическое вещество, не являющееся галогенидным, такое как органический газ, не содержащий хлоридов, 45 такой как, кроме прочих, этан, пропан и/или бутан, или альтернативные родственные алканы. Такие органические негалогенидные и нехлоридные вещества со-замедлителей 50 обычно присутствуют в диапазоне от, приблизительно, 0,1 до, приблизительно, 10 объемных процентов относительно количества других подаваемых газов, находящихся в подаваемой газовой смеси.

Как понятно специалисту в данной области техники, когда осажденный на носителе катализатор на основе серебра стареет, он теряет свою активность. Таким образом, при высокотемпературных реакциях, будет, как правило, необходимо (в частности, для высокоселективного катализатора на основе серебра, осажденного на носителе и промотируемого рением, в сравнении с менее селективным, осажденным на носителе катализатором на основе серебра, в котором отсутствует рений) поддерживать активность и производительность катализатора на основе серебра при его старении. Поэтому, вместе с таким возрастанием температуры реакции также будет необходимо увеличивать концентрацию газообразного замедлителя, чтобы поддерживать постоянную и оптимальную эффективность катализатора на основе серебра.

В текущем варианте осуществления изобретения и в изобретении исходят из того, что более рациональным является сохранение фиксированной концентрации вещества замедлителя на протяжении всего срока службы катализатора на основе серебра. Наиболее часто, в рамках контекста варианта осуществления изобретения и изобретения, эта конкретная концентрация будет эквивалентна или будет превышать наивысшую концентрацию вещества - замедлителя, предполагаемую для конкретного катализатора на основе серебра.

Например, концентрация эффективной совокупности хлорсодержащих углеводородных замедлителей для свежего катализатора на основе серебра, который содержит серебро, а также цезий и рений в качестве промоторов, обычно находится в диапазоне от, приблизительно, 0,5 до, приблизительно, 5 частей на миллион. Наивысшая концентрация этого замедлителя на всем протяжении срока службы осажденного на носителе катализатора на основе серебра могла составлять, приблизительно, от 5 до, приблизительно, 20 частей на миллион. В текущем варианте осуществления изобретения, на всем протяжении срока службы катализатора на основе серебра используют эту более высокую концентрацию как постоянную концентрацию. В рамках текущего варианта осуществления изобретения, предусматривают использование вещества со-замедлителя в качестве вспомогательного компонента в подаваемой газовой смеси. Когда, в результате старения, производительность конкретного катализатора на основе серебра уменьшается, в текущем варианте осуществления изобретения предусматривают повторную оптимизацию уровня вещества со-замедлителя для поддержания оптимальной эффективности катализатора на основе серебра.

По существу, по настоящему изобретению, в начале срока службы катализатора на основе серебра, относительно высокая концентрация органического галогенидного замедлителя, такого как органический хлорид, является достаточной для снижения активности катализатора на основе серебра до нежелательного уровня. Однако контролируемое добавление органического негалогенидного вещества со-замедлителя способно восстановить оптимальную эффективность катализатора на основе серебра. На этой стадии срока службы катализатора на основе серебра, концентрации и замедлителя, и со-замедлителя находятся у своих максимальных значений. В рамках контекста текущего варианта осуществления изобретения и изобретения, когда катализатор на основе серебра стареет, концентрацию вещества-замедлителя в подаваемой газовой смеси не меняют, но концентрацию вещества со-замедлителя постепенно корректируют, чтобы сохранить и поддержать оптимальную эффективность катализатора на основе серебра.

Как описано выше, со-замедлитель, предпочтительно, является органическим негалогенидным (то есть, не хлоридным) веществом, таким как, кроме прочих, этан

или пропан. Когда соответствующую концентрацию вещества со-замедлителя включают в подаваемую газовую смесь, катализатор на основе серебра приобретает более высокую активность и/или более высокую селективность. Когда катализатор на основе серебра стареет, его эффективность ухудшается и будет необходимо постепенно снижать концентрацию вещества со-замедлителя. Это контролируемое снижение концентрации вещества со-замедлителя предназначено для восстановления оптимальной эффективности катализатора на основе серебра, в частности, в отношении активности катализатора на основе серебра, при том, что катализатор на основе серебра является высокоселективным катализатором на основе серебра.

В качестве справочной информации, термин “селективность” катализатора на основе серебра подразумевает долю реагента (то есть, этилена), который превращают в продукт в конкретной химической реакции.

Селективность(%)=

$$\frac{\text{Моль этилена, превращенного в этиленоксид} \times 100}{\text{число молей прореагировавшего этилена}}$$

В соответствии с вариантом осуществления изобретения и изобретением диапазон используемой концентрации вещества со-замедлителя обычно бывает больше, чем диапазон используемой концентрации вещества-замедлителя. Этот больший диапазон используемой концентрации вещества со-замедлителя обычно легко контролировать, и его размер обычно допускает также незначительные вариации. Например, в текущем варианте осуществления изобретения свежий катализатор на основе серебра может иметь пиковую эффективность при концентрации органического галогенидного (то есть, хлоридного) газообразного замедлителя, находящейся в диапазоне от, приблизительно 0,5 до, приблизительно, 5 ч/млн и концентрации алканового негалогенидного (то есть, нехлоридного) органического вещества со-замедлителя, находящейся в диапазоне от, приблизительно, 0,1 до, приблизительно, 5% от подаваемого материала газовой смеси. В соответствии с текущим вариантом осуществления изобретения, в конце срока службы катализатора на основе серебра, концентрация органического галогенидного газообразного замедлителя остается неизменной, но концентрация органического негалогенидного газообразного со-замедлителя обычно может находиться в диапазоне концентраций от, приблизительно, 0,01 до, приблизительно, 1,0%.

В качестве более конкретного варианта осуществления изобретения по данному изобретению, при запуске реакции окисления этилена со свежим катализатором на основе серебра, к подаваемому материалу газовой смеси при более низкой температуре, чем обычная рабочая температура (то есть, 120-200°C) добавляют органический галогенидный газообразный замедлитель. При этой относительно низкой температуре, свежий катализатор на основе серебра будет демонстрировать отсутствие активности или сниженную активность, в зависимости от состава подаваемого материала газовой смеси. С самого начала, концентрацию вещества замедлителя в подаваемом материале газовой смеси доводят до постоянного уровня, который будет использован на протяжении всего срока службы катализатора на основе серебра. Одновременно, подаваемый материал газовой смеси подбирают таким образом, чтобы он содержал максимальный уровень вещества со-замедлителя. Когда происходит старение катализатора на основе серебра, эффективность катализатора на основе серебра оптимизируют путем непрерывного корректирования концентрации вещества со-замедлителя.

В еще одном отдельном более конкретном варианте осуществления изобретения,

при запуске свежего катализатора на основе серебра к подаваемому материалу газовой смеси также добавляют органический галогенидный газообразный замедлитель при более низкой температуре, чем обычная рабочая температура (то есть, 120-200°C). При этой относительно более низкой температуре катализатор на основе серебра будет демонстрировать сниженную активность, зависящую от конкретного подаваемого материала газовой смеси. С начала конкретной химической реакции концентрацию вещества замедлителя в подаваемом материале газовой смеси доводят до постоянного уровня, который будут использовать на протяжении всего срока службы катализатора на основе серебра.

На этой начальной стадии конкретной химической реакции нет необходимости в добавлении вещества со-замедлителя. Скорее, вещество со-замедлителя будет добавлено, когда станет очевидным, что концентрация вещества - замедлителя оказывает постоянное воздействие на катализатор на основе серебра. Подробный состав выходящего газа может быть использован для определения, когда достигается это специфическое условие; и на этой стадии вещество со-замедлителя будет добавлено к подаваемому материалу газовой смеси. Альтернативно, активность катализатора на основе серебра (то есть, производительность) может быть использована для того, чтобы определить, находятся ли в равновесии вещество замедлителя в подаваемом материале газовой смеси с осажденным на поверхности носителя катализатором на основе серебра. Во время этой начальной фазы срока службы катализатора на основе серебра, при увеличенной концентрации вещества - замедлителя, находящегося в употреблении, катализатор на основе серебра, как правило, будет иметь, по существу, пониженную активность.

Когда добавляют вещество со-замедлителя, активность катализатора на основе серебра возрастает, и, например, эффективно инициируется ожидаемая реакция окисления олефина. На этой стадии концентрацию вещества со-замедлителя в подаваемом материале газовой смеси следует увеличивать, чтобы достигнуть оптимальной эффективности катализатора на основе серебра и по селективности, и по активности. Оптимальная производительность должна быть очевидной, когда дальнейший рост концентрации вещества со-замедлителя приводит к падению селективности катализатора на основе серебра. Этот оптимальный уровень вещества со-замедлителя будет представлять собой наивысший уровень, который предполагают использовать для постоянного корректирования активности катализатора на основе серебра.

На протяжении срока службы катализатора на основе серебра, эффективность катализатора падает, и обычно будет необходима повышенная температура реакции, чтобы поддерживать производительность катализатора на основе серебра. С таким ростом температуры реакции обычно будет необходима корректировка вещества со-замедлителя, чтобы восстановить оптимальную эффективность осажденного на носителе катализатора на основе серебра. Когда катализатор продолжает стареть и после нескольких снижений концентрации вещества со-замедлителя, последующая оптимальная производительность будет ниже исходной оптимальной производительности, которую катализатор на основе серебра имел в начале срока его службы. В результате, будет получена более низкая активность катализатора и/или более низкая селективность катализатора. В конце срока службы катализатора на основе серебра, концентрация вещества со-замедлителя будет особенно низкой, и эффективность катализатора будет снижена до уровня, при котором, исходя из экономических соображений, необходима замена катализатора.

ПРИМЕРЫ**Примеры 1-3**

При получении и активации катализатора на основе серебра, как правило, следовали общепринятым методикам, описанным выше. Перед пропитыванием 150 г часть носителя из окисла алюминия А помещали в колбу и откачивали до, приблизительно (са.), 0,1 торр. К описанному выше раствору серебра добавляли водные растворы гидроксида цезия, перрениевой кислоты и сульфата аммония, чтобы получить состав катализатора, в соответствии с примерами 5-10 патента США 4766105. Прокаливание влажного катализатора осуществляли в обжиговой печи, снабженной ленточным транспортером. В этом агрегате влажный катализатор перемещают на ленте конвейера, выполненного из нержавеющей стали, сквозь многозонную печь. Все зоны печи непрерывно продувают предварительно нагретым азотом сверхвысокой чистоты, и температура постепенно повышается, когда катализатор поступает из одной зоны в следующую. Тепло исходит от стен печи и от предварительно нагретого азота.

В этом примере 1, влажный катализатор поступал в печь при температуре окружающей среды. Затем температуру постепенно повышали до максимальной температуры, составляющей, приблизительно, 450°C, когда катализатор проходил через нагретые зоны. В последней (охлаждающей) зоне, температуру теперь активированного катализатора резко понижали до температуры, меньшей 100°C, перед его выходом в окружающую атмосферу. Общее время пребывания в печи составляло, приблизительно, 45 минут.

Катализатор на основе серебра загружали в 32,5 мм реакторную трубу и тестировали с помощью подаваемой газовой смеси, которая включала нижеследующие компоненты:

25% этилена;

7% кислорода;

1% двуокиси углерода;

3 части на миллион, этилхлорида (замедлитель); и

0,25% этана (со-замедлитель).

Скорость потока подаваемой газовой смеси регулировали таким образом, чтобы получить пространственную скорость газа, составляющую 3200 час⁻¹. Температуру реактора оптимизировали таким образом, чтобы получить производительность (объем выпуска), составляющую 220 кг получаемого этиленоксида на кубический метр катализатора на основе серебра в час. Подаваемую газовую смесь модифицировали, чтобы получить оптимальную селективность, путем изменения концентрации или замедлителя, или со-замедлителя. Полученные измеренные рабочие параметры приведены в таблице 1.

Таблица 1						
Пример	Оптимизация	Замедлитель (ч/млн)	Со-замедлитель	Необходимое время*	Селективность	Температура реакции
1	Исходный состав	3	0,25		86%	227
2	Стандартная оптимизация (относительная)	2,8	0,25	22 часа	88,5	230
3	По описанию	3	0,5	8 часов	89,0	229,5

* Время, необходимое для достижения устойчивой эффективности.

Результаты, приведенные в таблице, показывают, что оптимальные условия могут

быть достигнуты за более короткое время, если менять концентрацию вещества со-замедлителя.

Примеры 4-5

Аналогичный катализатор на основе серебра и аналогичная методика, используемые в примерах 1-3, были повторно использованы, за исключением того, что целью модификации состава подаваемой газовой смеси была оптимизация температуры реакции. Результаты приведены в таблице 2.

Пример	Оптимизация	Замедлитель (ч/млн)	Со-замедлитель	Необходимое время*	Селективность	Температура реакции
4	Исходный состав	4	2,2		89,2%	232
5	По описанию	4	1,85	7 часов	89,0	229

Примеры 4 и 5 иллюстрируют, что при постоянной концентрации замедлителя, снижение концентрации со-замедлителя может привести к более эффективной реакции при более низкой температуре с минимальной потерей в селективности.

Пример 6

Снова использовали катализатор на основе серебра, аналогичный катализатору, используемому в предыдущих примерах. В этом примере, концентрацию вещества со-замедлителя на протяжении длительного времени непрерывно понижали, чтобы поддерживать оптимальную эффективность катализатора на основе серебра, тогда как концентрация вещества - замедлителя была постоянной. Результаты проиллюстрированы в таблице 3.

Оптимизация	Время, часы	Замедлитель ч/млн	Со-замедлитель	Сел-ть., моль%	Темпер.
Исходные данные	100	10	1,74	90,2	229
	120	10	1,74	90,3	231
1	120	10	1,64	90,3	231
	970	10	1,64	90,2	229
2	1450	10	1,59	90,2	229
3	1650	10	1,56	90,2	229,5
4	1850	10	1,51	90,3	229
5	2020	10	1,51	90,1	230
6	2220	10	1,49	90,2	230
7	2400	10	1,49	90,1	229

Результаты, приведенные в таблице 3, ясно показывают, что концентрацию вещества - замедлителя в реакции окисления этилена можно поддерживать постоянной, а концентрацию вещества со-замедлителя можно понижать, когда катализатор на основе серебра в реакции окисления этилена стареет, чтобы сохранить эффективность катализатора на основе серебра в реакции окисления этилена.

Предпочтительный вариант осуществления изобретения и примеры по изобретению служат для иллюстрации изобретения, а не ограничивают изобретение. Исправления и модификации могут быть выполнены в отношении способов, веществ, аппаратуры и объемов, в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления изобретения и примерами по изобретению, при условии, что осуществления изобретения и примеры по изобретению, кроме того, находятся в соответствии с сопроводительной формулой изобретения.

Формула изобретения

1. Способ контролируемого окисления этилена, включающий:
взаимодействие этилена с кислородом в присутствии катализатора на основе серебра, замедлителя и со-замедлителя, приводящее к образованию этиленоксида; и
5 поддержание постоянной концентрации замедлителя, при постепенном снижении концентрации со-замедлителя в течение срока службы катализатора на основе серебра.
2. Способ по п.1, в котором катализатор на основе серебра подвержен эффекту старения, что воздействует на активность катализатора на основе серебра.
- 10 3. Способ по п.1, в котором катализатор на основе серебра подвержен эффекту старения, что воздействует на селективность катализатора на основе серебра.
4. Способ по п.1, в котором катализатор на основе серебра включает осажденный на носителе катализатор на основе серебра.
- 15 5. Способ по п.1, в котором катализатор на основе серебра включает, по крайней мере, один промотор.
6. Способ по п.1, в котором катализатор на основе серебра содержит рений.
7. Способ по п.1, в котором замедлитель включает органический галогенид.
8. Способ контролируемого окисления этилена, включающий:
20 взаимодействие этилена с кислородом в присутствии катализатора на основе серебра, который содержит рениевый промотор, замедлитель и со-замедлитель, с образованием этиленоксида; и поддержание постоянной концентрации замедлителя, при постепенном снижении концентрации со-замедлителя в течение срока службы катализатора на основе серебра.
- 25 9. Способ по п.1 или 8, в котором:
замедлитель является активным по отношению к катализатору на основе серебра в первом диапазоне концентраций; и со-замедлитель является активным по отношению и к катализатору на основе серебра и к замедлителю во втором диапазоне
30 концентраций, превышающем первый диапазон концентраций.
10. Способ по п.1 или 8, в котором со-замедлитель включает органическое вещество, не являющееся галогенидом.
11. Способ по п.10, в котором указанное органическое негалогенидное вещество является или этаном, или пропаном, или бутаном.
- 35 12. Способ по п.11, в котором указанное органическое негалогенидное вещество является этаном.
13. Способ контролируемого окисления этилена, включающий:
взаимодействие этилена и кислорода в присутствии катализатора на основе серебра,
40 органического галогенидного замедлителя и органического негалогенидного со-замедлителя, с образованием этиленоксида; и поддержание постоянной концентрации органического галогенидного замедлителя, при постепенном снижении концентрации органического негалогенидного со-замедлителя в течение срока службы катализатора на основе серебра.
- 45 14. Способ по п.13, в котором катализатор на основе серебра содержит рениевый промотор.
15. Способ по п.13, в котором:
органический галогенидный замедлитель является активным по отношению к
50 катализатору на основе серебра в первом диапазоне концентраций; и
органический негалогенидный со-замедлитель является активным по отношению и к катализатору на основе серебра, и к органическому галогенидному замедлителю во втором диапазоне концентраций, превышающем первый диапазон концентраций.

16. Способ по п.13, в котором указанное органическое негалогенидное вещество является одним из этана, пропана и бутана.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50