



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010116172/04, 13.08.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
13.08.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
26.09.2007 US 11/861,736

(43) Дата публикации заявки: 10.11.2011 Бюл. № 31

(45) Опубликовано: 10.02.2013 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 7102022 B2, 05.09.2006. RU 2005102014
А, 20.07.2005. RU 2005131178 А, 10.05.2006.
RU 2005130175 А, 27.03.2006.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 26.04.2010(86) Заявка РСТ:
US 2008/072945 (13.08.2008)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/042300 (02.04.2009)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**РИЗКАЛЛА Нэйбил (US),
БИЛЛИГ Барри Дж. (US),
КАСТАНЬОЛА Норма Б. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

**СД
ЛИЦЕНЦФЕРВЕРТУНГСГЕЗЕЛЛЬШАФТ
МБХ УНД КО.КГ (DE)****(54) СПОСОБ ИНИЦИИРОВАНИЯ ВЫСОКОСЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИЗАТОРА
ПОЛУЧЕНИЯ ЭТИЛЕНОКСИДА**

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу пуска процесса эпоксирирования этилена. Предложенный способ включает: контактирование слоя катализатора, включающего высокоселективный катализатор эпоксирирования на основе серебра, с композицией подаваемого газа при первой температуре примерно от 180 до 220°C, причем указанная композиция подаваемого газа включает этилен, кислород, регулятор, содержащий хлорид, и диоксид углерода, где указанный диоксид углерода присутствует в

указанной композиции подаваемого газа с концентрацией больше примерно 6 об.%; повышение первой температуры до второй температуры примерно от 230 до 270°C, чтобы создать желаемую концентрацию этиленоксида; и регулирование композиции подаваемого газа, чтобы поддержать указанную желаемую концентрацию этиленоксида, достигая в то же время желаемой производительности и селективности катализатора. Изобретение также относится к способу эпоксирирования этилена. Технический результат - разработан

эффективный метод инициирования высокоселективного катализатора в период пуска процесса получения этиленоксида, согласно которому высокоселективный катализатор получения этиленоксида сначала

эксплуатируют как "стандартный" катализатор на основе Ag (например, катализатор, который содержит только серебро и щелочной металл, в частности, цезий). 2 н. и 16 з.п. ф-лы, 2 пр.

R U 2 4 7 4 5 7 8 C 2

R U 2 4 7 4 5 7 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010116172/04, 13.08.2008**(24) Effective date for property rights:
13.08.2008

Priority:

(30) Convention priority:
26.09.2007 US 11/861,736(43) Application published: **10.11.2011 Bull. 31**(45) Date of publication: **10.02.2013 Bull. 4**(85) Commencement of national phase: **26.04.2010**(86) PCT application:
US 2008/072945 (13.08.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/042300 (02.04.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**RIZKALLA Nehjbil (US),
BILLIG Barri Dzh. (US),
KASTAN'OLA Norma B. (US)**

(73) Proprietor(s):

**SD LITsENTsFERVERTUNGSGEZELL'ShAFT
MBKh UND KO.KG (DE)**(54) **METHOD OF INITIATING HIGHLY SELECTIVE CATALYST FOR PRODUCING ETHYLENE OXIDE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves: contacting a catalyst bed including a silver-based highly selective epoxidation catalyst with a feed gas composition at a first temperature of about 180-220°C, said feed gas composition containing ethylene, oxygen, a chloride-containing moderator and carbon dioxide, said carbon dioxide being present in said feed gas composition in a first concentration greater than about 6 vol. %; raising the first temperature to a second temperature of about 230-270°C to obtain the desired concentration of

ethylene oxide; adjusting the feed gas composition in order to maintain said desired concentration of ethylene oxide while achieving the desired efficiency and selectivity of the catalyst. The invention also relates to a method for epoxidation of ethylene.

EFFECT: efficient method of initiating a highly selective catalyst in the start-up period of the process of producing ethylene oxide, according to which the highly selective catalyst for producing ethylene oxide is first used as a standard Ag-based catalyst.

18 cl, 2 ex

RU 2 474 578 C2

RU 2 474 578 C2

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к производству этиленоксида, используя высокоселективный катализатор на основе серебра (Ag). Конкретнее, настоящее изобретение относится к способу пуска, который может быть использован для
5 инициирования высокоселективного катализатора на основе Ag. Настоящее изобретение также относится к способу эпоксирирования этиленоксида с использованием инициированного катализатора высокой селективности на основе Ag настоящего изобретения.

Уровень техники

При каталитическом окислении этилена в этиленоксид операция пуска высокоселективного катализатора на основе Ag требует специальной методики. Конкретнее, катализатору, в особенности, когда в качестве промотора используется рений, необходим период инициирования перед тем, как он будет способен давать
15 ожидаемые более высокие рабочие характеристики.

Патент США № 4874879, авторы Lauritzen и др., и патент США № 5155242, авторы Shanker и др., раскрывают способы пуска, в которых свежеполученные содержащие рений (Re) катализаторы на основе Ag хлорируют перед тем, как
20 добавить кислород в подаваемый материал. То есть патенты '879 и '242 раскрывают способ пуска, в котором катализаторы предварительно хлорируют до введения кислорода в подаваемый материал. В частности, катализаторы первоначально предварительно хлорировали подаваемым материалом, содержащим этилен, метан и этилхлорид. После чего следовало добавление кислорода в подаваемый материал, во
25 время чего температуру реакции поддерживали ниже 273°C. В конце концов проводили несколько регулировок реакционных условий, чтобы получить оптимальные рабочие характеристики. Сообщается, что данная стадия предварительного хлорирования известного уровня техники обеспечивала
30 повышенную активность Re-содержащих катализаторов и позволяла запускать реакцию получения этиленоксида при низких температурах.

Еще один способ пуска раскрыт в публикации заявки на патент США № 2004/0049061 A1, авторы Lockemeuer и др. В частности, данная публикация описывает способ улучшения селективности нанесенного на подложку
35 высокоселективного катализатора эпоксирирования, включающего Ag в количестве не более 0,17 г на м² площади поверхности подложки. Улучшение достигалось приведением в контакт катализатора с подаваемым материалом, включающим кислород, при температуре катализатора выше 250°C в течение вплоть до не более
40 чем 150 часов.

Еще один другой способ пуска раскрыт в патенте США № 7102022, авторы Lockemeuer и др. Конкретнее, патент '022 раскрывает способ пуска процесса эпоксирирования олефина, включающего катализатор эпоксирирования высокой селективности на основе Ag. Способ, раскрытый в патенте '022, включает приведение
45 в контакт слоя катализатора с подаваемым материалом, включающим кислород. При данной обработке температура слоя катализатора составляла более 260°C в течение периода времени не более 150 часов.

Несмотря на известные вышеназванные методики пуска и по причине важности эксплуатации высокоселективных катализаторов на основе Ag в условиях
50 оптимальных рабочих характеристик, продолжает существовать необходимость в разработке новых и усовершенствованных способов, которые могут быть использованы для пуска процесса эпоксирирования олефинов, в особенности этилена.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу инициирования высокоселективного катализатора эпоксицирования. В частности, заявители установили, что “активация” высокоселективного катализатора на основе Ag, в особенности катализатора, включающего рений Re в качестве промотора, может быть достигнута, если катализатор эксплуатируют сначала как “стандартный” катализатор на основе Ag. Термин “стандартный катализатор на основе Ag” использован в настоящей заявке для обозначения не содержащего Re катализатора, который содержит главным образом серебро и щелочной металл, в особенности цезий Cs.

Конкретнее, заявителями установлено, что активация по изобретению, описанная выше, более эффективна, когда в ходе периода активации концентрация диоксида углерода в подаваемом материале больше примерно 6 об. % и еще более эффективна, когда концентрация диоксида углерода в подаваемом материале больше примерно 10 об. %. Если реакционные условия, в особенности композиция подаваемого материала, схожи с условиями, используемыми при пуске стандартного катализатора на основе Ag, катализатор способен работать с более высокой производительностью, и селективность катализатора находится в диапазоне от примерно 80% до примерно 84%. Под “более высокой производительностью” подразумевается производство от примерно 50 до примерно 350 кг этиленоксида на м³ катализатора в час, в частности, от примерно 100 до примерно 300 кг этиленоксида на м³ катализатора в час.

В настоящем изобретении инициирование высокоселективного катализатора на основе Ag основано на контроле активности катализатора посредством введения газообразного подаваемого материала, который включает высокую концентрацию диоксида углерода. Конкретнее и другими словами, способ настоящего изобретения повышает содержание диоксида углерода в подаваемом материале, что позволяет увеличить температуру реакции, контролируя в то же время конверсию этилена в реакторе.

В общих чертах описан способ пуска процесса эпоксицирования этилена, который включает:

контактирование слоя катализатора, включающего высокоселективный катализатор эпоксицирования на основе серебра, с композицией подаваемого газа при первой температуре, причем указанная композиция подаваемого газа включает этилен, кислород, регулятор и диоксид углерода, где указанный диоксид углерода присутствует в указанной композиции подаваемого газа с концентрацией больше примерно 6 об. %;

повышение первой температуры до второй температуры, чтобы создать желаемую концентрацию этиленоксида; и

регулирование композиции подаваемого газа, чтобы поддержать указанную желаемую концентрацию этиленоксида, достигая в то же время желаемой производительности и селективности катализатора.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения концентрация диоксида углерода в подаваемом газе больше примерно 10 об. %.

В другом варианте осуществления настоящего изобретения высокоселективный катализатор эпоксицирования на основе серебра включает подложку, каталитически эффективное количество серебра или серебросодержащего соединения, активирующее количество рения или ренийсодержащего соединения и активирующее количество одного или более щелочных металлов или соединений, содержащих щелочные

металлы.

Предпочтительно, подложка включает оксид алюминия, древесный уголь, пемзу, оксид магния, диоксид циркония, диоксид титана, кизельгур, фуллерову землю, карбид кремния, кремнезем, диоксид кремния, оксид магния, глины, искусственные цеолиты, природные цеолиты, керамику или их сочетания. Более предпочтительно, подложка содержит главным образом альфа-оксид алюминия и имеет площадь поверхности от 0,1 до 10 м²/г.

Катализатор, использованный в настоящем изобретении, дополнительно включает активирующее количество одного или более соединений, содержащих металл Группы IIA, одного или более соединений, содержащих переходный металл, одного или более серосодержащих соединений, одного или более фторсодержащих соединений, одного или более фосфорсодержащих соединений, одного или более борсодержащих соединений или их сочетаний.

Если присутствует соединение, содержащее металл Группы IIA, оно типично включает бериллий, магний, кальций, стронций, барий или их сочетания. Если присутствует соединение, содержащее переходный металл, оно включает элемент, выбранный из Групп IVA, VA, VIA, VIIA и VIIIA Периодической таблицы элементов или их сочетания. Предпочтительно, соединение, содержащее переходный металл, включает молибден, вольфрам, хром, титан, гафний, цирконий, ванадий, торий, тантал, ниобий или их сочетания, причем соединения, содержащие переходный металл, включающие молибден или вольфрам, или их сочетания, являются более предпочтительными.

Соединение, содержащее щелочной металл, присутствующее в катализаторе, включает литий, натрий, калий, рубидий, цезий или их сочетания, причем цезий и литий являются более предпочтительными.

Способ эпоксидирования по изобретению включает стадии:

контактирование слоя катализатора, включающего высокоселективный катализатор эпоксидирования на основе серебра, с композицией подаваемого газа при первой температуре, причем указанная композиция подаваемого газа включает этилен, кислород, регулятор и диоксид углерода, где указанный диоксид углерода присутствует в указанной композиции подаваемого газа с первой концентрацией больше примерно 6 об. %;

повышения первой температуры до второй температуры, чтобы создать желаемую концентрацию этиленоксида;

регулируемая композиция подаваемого газа, чтобы поддержать указанную желаемую концентрацию этиленоксида, достигая в то же время желаемой производительности катализатора; и

снижения второй температуры до третьей температуры, при одновременном снижении концентрации диоксида углерода до второй концентрации примерно 5 об. % или менее, и более предпочтительно, 2 об. % или менее.

Подробное описание изобретения

Как указано выше, в известном уровне техники раскрыто, что пуск высокоселективного катализатора на основе серебра для окисления этилена требует специальной методики. Она включает нагревание катализатора при высокой температуре более 250°C в течение периода вплоть до 150 часов. В ходе данной “активации” катализатор не находится в продуктивной фазе или его продуктивность находится на специально ограниченном уровне. Заявители обнаружили, что “активация” высокоселективного катализатора на основе серебра, в особенности, если

он включает в качестве промотора Re, могла бы быть легко достигнута, если катализатор эксплуатируют сначала как стандартный катализатор на основе серебра. Стандартный катализатор на основе серебра представляет собой катализатор, который содержит только серебро и щелочной металл, в особенности цезий.

5 Более того, заявители установили, что способ активации по изобретению более эффективен, когда в ходе периода активации концентрация диоксида углерода в подаваемом материале больше примерно 6 об. %, и еще более эффективен, когда она больше примерно 10 об. % в расчете на подаваемую смесь. Если реакционные условия, в особенности композиция подаваемого материала, схожи с условиями, используемыми при пуске стандартного катализатора на основе серебра, рабочие характеристики катализатора будут схожими с таковыми стандартного катализатора на основе серебра, например, катализатор будет способен работать с более высокой производительностью и его селективность будет находиться в диапазоне 80-84%.

15 Перед дальнейшим описанием методики пуска по изобретению, ниже дано описание катализатора высокой селективности, который может быть использован в настоящем изобретении. Катализатор высокой селективности, использованный в настоящем изобретении, представляет собой катализатор на основе серебра, нанесенный на подложку, который достигает селективности более 83%. Подложка, использованная в данном изобретении, может быть выбрана из большого числа твердых, огнеупорных подложек, которые могут быть пористыми. Подложка может включать такие материалы, как альфа-оксид алюминия, древесный уголь, пемзу, оксид магния, диоксид циркония, диоксид титана, кизельгур, фуллерову землю, карбид кремния, кремнезем, глины, искусственные цеолиты, природные цеолиты, диоксид кремния и/или диоксид титана, керамику и их сочетания. Предпочтительная подложка состоит из альфа-оксида алюминия, имеющего очень высокую чистоту, то есть чистоту по меньшей мере 95 масс. % или, более предпочтительно, по меньшей мере 98 масс. % альфа-оксида алюминия. Остальные компоненты могут включать неорганические оксиды, отличные от альфа-оксида алюминия, такие как кремнезем, оксиды щелочных металлов (например, оксид натрия) и следовые количества других металлсодержащих или неметаллсодержащих добавок или примесей.

30 Подложка может быть изготовлена с использованием традиционных методик, хорошо известных специалистам в данной области. Альтернативно, подложка может быть приобретена у поставщика подложек для катализаторов.

Подложка предпочтительно является пористой и имеет площадь поверхности по В.Е.Т. не более 20 м²/г, предпочтительно от 0,1 до 10 м²/г и, более предпочтительно, от 0,5 до 5 м²/г. Считается, что использованная здесь площадь поверхности по В.Е.Т. измерена способом, описанным в публикации Brunauer, Emmet and Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-316. Подложка может иметь мономодальное распределение пор по размеру или мультимодальное распределение пор по размеру.

45 Независимо от характера использованной подложки, она обычно имеет форму частиц, комков, кусков, гранул, колец, сфер, вагонных колес, полых цилиндров с поперечными перегородками и тому подобное, имеющих размер, подходящий для применения в реакторах эпоксидирования с неподвижным слоем. По желанию, частицы подложки могут иметь эквивалентные диаметры в диапазоне от примерно 3 мм до примерно 12 мм и, предпочтительно, в диапазоне от примерно 5 мм до примерно 10 мм, которые обычно совместимы с внутренним диаметром трубчатых реакторов, в которые помещен катализатор. Эквивалентный диаметр представляет собой диаметр сферы, имеющей то же отношение внешней поверхности (то есть без

учета поверхности внутри пор частицы) к объему, что и применяемые частицы подложки.

Чтобы получить катализатор окисления этилена в этиленоксид, в подложку, обладающую вышеназванными характеристиками, далее вводят каталитически эффективное количество серебра, нанося его на ее поверхность. Катализатор получают пропиткой подложки соединением, комплексом или солью серебра, растворенными в подходящем растворителе. Предпочтительно, применяют водный раствор серебра. После пропитки избыток раствора удаляют с пропитанной подложки и пропитанную подложку нагревают, чтобы испарить растворитель и осадить серебро или соединение серебра на подложке, известным в данной области способом.

Предпочтительные катализаторы, полученные согласно данному изобретению, содержат вплоть до примерно 45% по массе серебра, в выражении на металл, в расчете на суммарную массу катализатора, включая подложку. Серебро осаждено на поверхности и по всей площади пор пористой огнеупорной подложки. Предпочтительными являются содержания серебра, в выражении на металл, от примерно 1% до примерно 40% в расчете на суммарную массу катализатора, тогда как содержания серебра от примерно 8% до примерно 35% являются более предпочтительными. Количество серебра, осажденного на подложке или присутствующего на подложке, представляет собой то количество, которое является каталитически эффективным количеством серебра, то есть количеством, которое экономично катализирует реакцию этилена и кислорода, дающую этиленоксид. Использованный здесь термин “каталитически эффективное количество серебра” относится к количеству серебра, которое обеспечивает умеренную конверсию этилена и кислорода в этиленоксид. Подходящие серебросодержащие соединения, которые являются предшественниками серебра, неисключительным образом включают нитрат серебра, оксид серебра или карбоксилат серебра, например, оксалат серебра, цитрат серебра, фталат серебра, лактат серебра, пропионат серебра, бутират серебра и соли высших жирных кислот, и их сочетания.

Также на подложку, либо до, либо одновременно, либо после осаждения серебра, осаждают активирующее количество ренийевого компонента, который может представлять собой ренийсодержащее соединение или ренийсодержащий комплекс. Ренийевого промотора может присутствовать в количестве от примерно 0,001 масс. % до примерно 1 масс. %, предпочтительно, от примерно 0,005 масс. % до примерно 0,5 масс. %, и, более предпочтительно, от примерно 0,01 масс. % до примерно 0,1 масс. % в расчете на массу всего катализатора, включая подложку, в выражении на металлический рений.

Также на подложку, либо до, либо одновременно, либо после осаждения серебра и рения, осаждают активирующие количества щелочного металла или смесей двух или более щелочных металлов, а также необязательные активирующие количества компонента щелочноземельного металла Группы IIA или смесей двух или более компонентов щелочноземельных металлов Группы IIA и/или компонента переходного металла или смесей двух или более компонентов переходных металлов, которые все могут находиться в форме ионов металла, соединений металла, комплексов металла и/или солей металла, растворенных в подходящем растворителе. Подложка может быть пропитана за один раз или с использованием отдельных стадий с применением различных промоторов катализатора. Особое сочетание серебра, подложки, промоторов на основе щелочных металлов, ренийевого компонента и необязательных дополнительных промоторов настоящего изобретения будет обеспечивать

усовершенствование одного или более каталитических свойств по сравнению с тем же сочетанием серебра и подложки, но в отсутствии промоторов или в присутствии только одного из промоторов.

5 Использованный здесь термин “активирующее количество” определенного компонента катализатора относится к количеству этого компонента, которое эффективно действует для улучшения каталитических характеристик катализатора по сравнению с катализатором, который не содержит этого компонента.

10 Использованные точные концентрации, конечно, будут зависеть, среди прочих факторов, от желаемого содержания серебра, природы подложки, вязкости жидкости и растворимости конкретного соединения, использованного для доставки промотора в пропитывающий раствор. Примеры каталитических свойств включают, среди прочего, технологическую гибкость (сопротивление неконтролируемому разгону),

15 селективность, активность, конверсию, стабильность и выход. Специалисту в данной области понятно, что одно или более из индивидуальных каталитических свойств может быть усилено “активирующим количеством”, в то время как другие каталитические свойства могут или не могут быть усилены или могут быть даже ослаблены. Далее, понятно, что различные каталитические свойства могут быть

20 усилены в различных рабочих условиях. Например, катализатор, обладающий повышенной селективностью при одном комплексе рабочих условий, может эксплуатироваться при другом комплексе условий, при которых усовершенствование проявляется в активности, а не в селективности. В ходе процесса эпоксидирования может быть желательно намеренно изменять рабочие условия, чтобы воспользоваться

25 преимуществом определенных каталитических свойств, даже ценой пренебрежения другими каталитическими свойствами. Предпочтительные рабочие условия будут зависеть, среди прочих факторов, от затрат на сырье, энергозатрат, затрат на удаление побочных продуктов и тому подобное.

30 Подходящие промоторы на основе щелочного металла могут быть выбраны из лития, натрия, калия, рубидия, цезия или их сочетаний, причем цезий является предпочтительным, причем сочетания цезия с другими щелочными металлами являются особенно предпочтительными. Количество щелочного металла, осажденного или присутствующего на подложке, должно представлять собой

35 активирующее количество. Предпочтительно, количество находится в диапазоне от примерно 10 ppm (частей на миллион) до примерно 3000 ppm, более предпочтительно, от примерно 15 ppm до примерно 2000 ppm и, еще более предпочтительно, от примерно 20 ppm до примерно 1500 ppm, и, наиболее предпочтительно, от

40 примерно 50 ppm до примерно 1000 ppm по массе всего катализатора в расчете на металл.

 Подходящие промоторы на основе щелочноземельного металла включают элементы Группы IIА Периодической таблицы элементов, которые могут представлять собой бериллий, магний, кальций, стронций и барий или их сочетания.

45 Подходящие промоторы на основе переходного металла могут включать элементы Групп IVА, VА, VIА, VIIА и VIIIА Периодической таблицы элементов и их сочетания. Наиболее предпочтительно, переходный металл включает элемент, выбранный из Групп IVА, VА или VIА Периодической таблицы элементов. Предпочтительные

50 переходные металлы, которые могут присутствовать, включают молибден, вольфрам, хром, титан, гафний, цирконий, ванадий, тантал, ниобий и их сочетания.

 Количество промотора(ов) на основе щелочноземельного металла и/или промотора(ов) на основе переходного металла, осажденное на подложке,

представляет собой активирующее количество. Промотор на основе переходного металла типично может присутствовать в количестве от примерно 10 частей на миллион до примерно 1000 частей на миллион, предпочтительно, от примерно 20 частей на миллион до примерно 500 частей на миллион, и, более предпочтительно, от
5 примерно 30 частей на миллион до примерно 350 частей на миллион всего катализатора, в выражении на металл. Катализатор может дополнительно включать активирующее количество одного или более соединений серы, одного или более соединений фосфора, одного или более соединений бора, одного или более
10 галогенсодержащих соединений, или их сочетания.

Раствор серебра, использованный для пропитки подложки, может также включать необязательный растворитель или комплексообразующий/солубилизирующий агент, такой как агенты, известные в данной области. Широкий выбор растворителей или
15 комплексообразующих/солубилизирующих агентов может быть использован, чтобы солубилизовать серебро до желаемой концентрации в пропитывающей среде. Подходящие комплексообразующие/солубилизирующие агенты включают амины, аммиак, щавелевую кислоту, молочную кислоту и их сочетания. Амины включают
20 диаминоалкан, содержащий от 1 до 5 атомов углерода. В одном предпочтительном варианте осуществления раствор включает водный раствор оксалата серебра и этилендиамин. Комплексообразующий/солубилизирующий агент может присутствовать в пропитывающем растворе в количестве от примерно 0,1 до примерно 5,0 моль на моль серебра, предпочтительно, от примерно 0,2 до примерно 4,0 моль, и, более предпочтительно, от примерно 0,3 до примерно 3,0 моль на каждый моль серебра.
25 Когда используют растворитель, он может представлять собой органический растворитель или воду, и может являться полярным или по существу неполярным. В общем, растворитель должен обладать достаточной сольватирующей силой, чтобы солубилизовать компоненты раствора. В то же время, предпочтительно, чтобы
30 растворитель был выбран так, чтобы избежать оказания ненадлежащего воздействия на сольватированные промоторы или взаимодействия с ними.

Концентрация серебра в пропитывающем растворе типично находится в диапазоне от примерно 1,0% по массе вплоть до максимальной растворимости, даваемой конкретным использованным сочетанием растворителя/солубилизирующего агента.
35 В общем, весьма подходящим является применение растворов, содержащих от примерно 5% до примерно 45% по массе серебра, причем концентрации от примерно 10 до примерно 35% по массе серебра являются предпочтительными.

Пропитка выбранной подложки достигается, используя любой из традиционных
40 способов; например, пропитка избытком раствора, пропитка по влагеомкости, нанесение распылением и так далее. Типично, материал подложки приводят в контакт с серебросодержащим раствором до тех пор, пока подложкой не абсорбируется достаточное количество раствора. Можно использовать единственную пропитку или ряд пропиток с применением или без промежуточного высушивания, частично в
45 зависимости от концентрации серебряного компонента в растворе. Методики пропитки описаны в патентах США №№ 4761394, 4766105, 4908343, 5057481, 5187140, 5102848, 5011807, 5099041 и 5407888. Могут быть использованы методики известного уровня техники предварительного осаждения, соосаждения и последующего
50 осаждения различных промоторов.

После пропитки подложки с серебросодержащим соединением, то есть предшественником серебра, рениевым компонентом, компонентом щелочного металла и необязательными другими промоторами, пропитанную подложку

прокаливают в течение времени, достаточного для того, чтобы превратить
серебросодержащее соединение в серебро и чтобы удалить летучие компоненты из
пропитанной подложки, что дает в результате предшественник катализатора.
5 Прокаливание может быть проведено нагреванием пропитанной подложки,
предпочтительно при постепенном увеличении температуры в диапазоне от
примерно 200°C до примерно 600°C, предпочтительно от примерно 200°C до
примерно 500°C и, более предпочтительно, от примерно 200°C до примерно 450°C, при
10 давлении в диапазоне от 0,5 до 35 бар. В общем, чем больше температура, тем короче
требуемый период нагревания. В данной области техники предложен широкий
диапазон периодов нагревания; например, в патенте США № 3563914 предложено
нагревание в течение менее 300 секунд, а патент США №3702259 раскрывает
нагревание в течение от 2 до 8 часов при температуре от 100°C до 375°C, обычно в
15 течение от примерно 0,5 до примерно 8 часов. Однако важно лишь, чтобы время
нагревания коррелировало с температурой, так чтобы по существу все содержащееся
соединение серебра превратилось в серебро. Для данной цели может быть
использовано непрерывное или поэтапное нагревание.

В ходе прокаливания пропитанная подложка может быть подвергнута воздействию
20 газовой атмосферы, включающей инертный газ или смесь инертного газа с
кислородом, содержащимся в количестве от примерно 10 ppm до примерно 21% по
объему.

После прокаливания катализатора высокой селективности, прокаленный
катализатор загружают в реакторные трубы реактора эпоксидирования, типично
25 трубчатого реактора с неподвижным слоем, используя общепринятые способы
загрузки, хорошо известные специалистам в данной области. После загрузки слой
катализатора может быть прочищен путем пропускания инертного газа, такого как
азот, над слоем катализатора.

30 Далее проводят методику пуска согласно изобретению. В настоящем изобретении
инициирование высокоселективного серебряного катализатора основано на контроле
активности катализатора посредством введения подаваемого газа, который включает
высокую концентрацию диоксида углерода. Другими словами желательно повысить
содержание диоксида углерода в подаваемом материале, чтобы дать возможность
35 повыситься температуре реакции, при этом контролируя конверсию этилена сквозь
реактор. Такое повышение содержания диоксида углерода типично необходимо,
поскольку установка, спроектированная для катализатора высокой селективности,
обычно рассчитана на подаваемый материал, содержащий низкую концентрацию
40 диоксида углерода, например, 2% или менее. В случае данного типа проекта установки
газ рециркуляции обычно отмывают от большей части произведенного диоксида
углерода как побочного продукта реакции. Следовательно, может возникнуть
необходимость в модификации способа эксплуатации системы удаления диоксида
углерода, чтобы достичь более высоких содержаний диоксида углерода в подаваемом
45 газе в фазе инициирования свежего катализатора. Модификация системы удаления
диоксида углерода может включать по меньшей мере один из следующих способов:

1. Часть газового потока к абсорберу диоксида углерода подают с организацией байпаса.
- 50 2. Часть обедненного карбонатом потока подают с организацией байпаса.
3. Поток пара к карбонатному регенератору будет уменьшен, чтобы уменьшить
содержание доступного карбоната в обедненном карбонатом растворе для абсорбции
диоксида углерода.

Применяя один из данных трех способов или любое их сочетание, можно отрегулировать концентрацию диоксида углерода в подаваемом газе в реактор получения этиленоксида до желаемой высокой концентрации.

5 Способ настоящего изобретения включает сначала приведение в контакт слоя катализатора, включающего высокоселективный катализатор эпоксицирования на основе серебра, с композицией подаваемого газа при первой температуре (типично от примерно 180°C до примерно 220°C). Композиция подаваемого газа включает этилен, кислород, регулятор, предпочтительно хлоридсодержащее соединение, и диоксид
10 углерода. Диоксид углерода присутствует в указанной композиции подаваемого газа в концентрации более примерно 6 об. %, предпочтительно более примерно 10 об. %.

По прошествии определенного периода времени (типично от примерно 1 до примерно 12 часов), первую температуру повышают до второй температуры (типично от примерно 230°C до примерно 270°C), чтобы создать желаемую концентрацию
15 этиленоксида и по прошествии определенного периода времени композицию подаваемого газа регулируют, чтобы поддержать желаемую концентрацию диоксида углерода, достигая при этом желаемых производительности и селективности катализатора. Во время периода активации желательная концентрация диоксида
20 углерода типично выше примерно 6 об. %, и еще больший эффект достигается, когда концентрация диоксида углерода в подаваемом материале выше примерно 10 об. %. Также, в ходе данного периода желательная производительность составляет от примерно 50 до примерно 350 кг этиленоксида на м³ катализатора в час, в частности,
25 от примерно 100 до примерно 300 кг этиленоксида на м³ катализатора в час и, наиболее предпочтительно, от примерно 150 до примерно 250 кг этиленоксида на м³ катализатора в час.

В одном варианте осуществления настоящего изобретения подаваемая композиция во время периода активации будет иметь в своей основе от примерно 5 до
30 примерно 30% этилена, от примерно 2 до примерно 8% кислорода, от примерно 6 до примерно 30% диоксида углерода и от примерно 0,2 до примерно 3,5 частей на миллион эффективной концентрации хлорида.

Условия реакции для ранней фазы пуска катализатора будут схожими с условиями,
35 которые обычно применяются при пуске стандартного катализатора. Они включают постепенное повышение концентрации активных компонентов подаваемого материала или регулятора. Например, в настоящем изобретении может быть использован способ пуска, раскрытый в патенте США № 4874879, авторы Lauritzen и др., например, прехлорирование катализатора, или любая альтернативная схема пуска
40 стандартного катализатора на основе серебра. Когда все компоненты подаваемого материала присутствуют в заданных содержаниях, селективность катализатора будет улучшаться на протяжении одного или двух дней и стабилизируется, приобретает рабочие характеристики, ожидаемые от стандартного катализатора.

В известном уровне техники ясно сформулировано, что высокие содержания
45 диоксида углерода в подаваемом материале нежелательны. Например, в патенте США № 7102022 утверждается: "Диоксид углерода является побочным продуктом процесса эпоксицирования. Однако диоксид углерода, в общем, оказывает отрицательное воздействие на активность катализатора и, следовательно, высоких концентраций
50 диоксида углерода типично избегают. Вопреки данному известному уровню техники в настоящем изобретении концентрация диоксида углерода использована для контроля активности катализатора и достижения полной активации. Следовательно, необходимо регулировать подаваемую композицию, чтобы добиться упомянутого

контроля. Применяя настоящее изобретение, то есть активацию при более высоком содержании CO_2 , сдерживают активность катализатора, и необходимая для активации температура будет безопасно достигнута, не повреждая катализатор.

5 В начале, в фазе активации рабочие характеристики катализатора будут улучшаться с большой скоростью. Спустя 30-40 часов катализатор будет давать рабочие характеристики “стандартного катализатора”, например, селективность 78% или выше. Величина селективности выражена в числе молей произведенного этиленоксида на 100 молей этилена, поглощенного в реакции.

10 Еще в течение нескольких следующих дней катализатор показывает дополнительное улучшение характеристик, хотя при более низкой скорости. Данная фаза эксплуатации катализатора как стандартного катализатора будет длиться пока рабочие характеристики полностью не стабилизируются. На это потребуется дополнительно 120-240 часов. Длительность данного периода будет представлять собой функцию температуры, использованной при активации. Температура активации (названная здесь второй температурой) будет изменяться от примерно 230°C до примерно 270°C, предпочтительно, от примерно 240°C до примерно 255°C.

15 Для пуска свежего высокоселективного серебряного катализатора на 20 промышленной установке необходимо сначала нагреть катализатор до первой температуры в диапазоне от примерно 180°C до примерно 220°C и повысить давление в петле рециркуляции, идущей к реактору получения этиленоксида, с использованием этилена и подходящего балластного газа, такого как метан или азот. Затем медленно вводят кислород, чтобы начать реакцию. Концентрация кислорода в подаваемом материале доходит до примерно 1% и, предпочтительно, находится в диапазоне от 25 примерно 0,2 до примерно 0,5%. За этим следует постепенное введение регулятора, хлоруглеводородного соединения. Произведенная теплота реакции типично является достаточной, чтобы по необходимости повысить температуру для получения данного 30 уровня конверсии.

В начале, весь кислород подаваемого материала поглощается, и выходящий из реактора поток практически не будет содержать кислород. Хлоруглеводородный регулятор добавляют медленно в течение периода нескольких часов до тех пор, пока кислород не появится на выходе из реактора, то есть пока выходящий газ не будет 35 содержать некоторое количество кислорода. Регулятор абсорбируется катализатором до тех пор, пока катализатор не достигнет установившегося состояния, в момент наступления которого катализатор будет менее активным и более селективным, следовательно, до присутствия кислорода в выходящем потоке. Подходящие 40 хлоруглеводороды, используемые в качестве регуляторов, включают хлоруглеводороды, содержащие от 1 до 6 атомов углерода. Предпочтительно, хлоруглеводород представляет собой хлорированный этан или хлорированный этилен, например, этилхлорид, этилендихлорид, винилхлорид или их смеси. Что касается содержания хлорида на данной стадии, то предпочтительно добавлять от 0,2 45 до 3,0 ppm по объему.

После появления кислорода на выходе из реактора содержание кислорода, идущего к рециркулируемому потоку подаваемого материала, далее возрастает до значения в диапазоне от примерно 5 до примерно 40% проектной величины. Иницирование 50 реакции произойдет в течение нескольких минут после добавления кислорода. После этого содержание компонентов подаваемого газа и скорость подачи газа возрастают до приблизительно проектных условий в течение периода времени в диапазоне от примерно 15 минут до нескольких часов. Для данной стадии иницирования

катализатора проектные условия представляют собой типично следующие:

	Композиция подаваемого материала	8-30%	этилен
		2-8%	кислород
5		6-30%	диоксид углерода
		0,2-3,5 ppm	регулятор
		баланс	инертный газ
	Этиленоксид в выходящем потоке	1-3%	
	Селективность	79-85%	
10	GHSV (часовая объемная скорость газа)	3000-8000	
	Реакционное давление	200-400 psig (манометрическое давление фунт/кв. дюйм)	
	Температура реакции	230-260°C	

15 Предпочтительные проектные условия для стадии инициирования катализатора типично представляют собой следующие:

	Композиция подаваемого материала	10-25%	этилен
		5-7%	кислород
		10-20%	диоксид углерода
20		0,5-1,0 ppm	регулятор
		Баланс	инертный газ
	Этиленоксид в выходящем потоке	1,8-2,5%	
	Селективность	82-84%	
	GHSV (часовая объемная скорость газа)	3500-5000	
25	Реакционное давление	250-350 psig (манометрическое давление фунт/кв. дюйм)	
	Температура реакции	240-250°C	

30 После регулировки подаваемой композиции так, чтобы она содержала проектное содержание этилена, кислорода и регулятора, содержанию диоксида углерода позволяют повыситься до концентрации более примерно 6 об. %, предпочтительно, более примерно 10 об. % или выше. За этим следует повышение температуры, чтобы увеличить содержание этиленоксида в выходящем газе до проектного значения. В начале катализатор слишком активен, и может быть трудно достичь проектного значения при желаемой температуре. Высокую активность контролируют, позволяя 35 содержанию диоксида углерода достичь более высокого значения, чтобы увеличить температуру реакции без увеличения содержания этиленоксида за пределы желаемого безопасного диапазона.

40 При постепенном повышении содержания CO₂ температура реакции возрастает до по меньшей мере 230°C, предпочтительно 240°C и, наиболее предпочтительно, до по меньшей мере 245°C. Производительность и температуру катализатора поддерживают на фиксированном уровне в течении по меньшей мере 100 часов, наиболее предпочтительно, по меньшей мере 160 часов, регулировкой концентрации диоксида 45 углерода в подаваемом материале. В течение указанного периода селективность катализатора будет увеличиваться до значения в диапазоне 82-85%. В течение указанного периода “инициирования” катализатора установка производит этиленоксид с проектной или близкой к ней производительностью установки.

50 Поскольку идея данной методики заключается в том, чтобы поддержать производительность установки в течении периода “инициирования”, продуктивность по этиленоксиду необходимо поддерживать на постоянном уровне наряду с постоянной температурой реакции. Производство этиленоксида при более высоком уровне, чем проектный уровень, 1,5-3,0% в выходящем из реактора потоке,

контролируют увеличением концентрации диоксида углерода в подаваемом материале. С другой стороны, производство этиленоксида при более низком уровне, чем проектный контролируют увеличением концентрации этилена в подаваемом материале, чтобы приблизить его к проектному значению, и/или снижением
5 концентрации CO₂ путем удаления более высокого количества в CO₂-абсорбере, контакторе.

После данного периода инициирования катализатора предпочтительно сначала снизить температуру катализатора до 225°C, одновременно снижая концентрацию
10 диоксида углерода до содержания примерно 5 об. % или менее, предпочтительно 2 об. % или менее и поддерживая проектную норму выработки этиленоксида, и затем оптимизировать содержание регулятора, чтобы добиться высокой селективности.

Другое преимущество использования высокого содержания диоксида углерода для
15 контроля активности катализатора состоит в том, что его действие является полностью обратимым. Другими словами, после периода инициирования температуру катализатора снижают и концентрацию диоксида углерода в подаваемом материале понижают до концентрации проектного уровня, менее примерно 5 об. %, отрицательное воздействие применения высокого содержания CO₂ при инициировании
20 катализатора будет отсутствовать.

Процесс эпоксицирования, который протекает после методики пуска по изобретению, может быть осуществлен путем непрерывного контакта кислородсодержащего газа с этиленом в присутствии инициированного катализатора,
25 полученного по изобретению. Например, смеси подаваемых реагентов могут содержать от примерно 0,5% до примерно 45% этилена и от примерно 3% до примерно 15% кислорода, причем баланс включает сравнительно инертные материалы, включающие такие вещества, как диоксид углерода, инертные газы, другие углеводороды и один или более модуляторов реакции, таких как органические
30 галогениды. Неограничивающие примеры инертных газов включают азот, аргон, гелий и их смеси. Неограничивающие примеры других углеводородов включают метан, этан, пропан и их смеси. Диоксид углерода и вода являются побочными продуктами процесса эпоксицирования, а также обычными загрязнителями в подаваемых газах. Они оба оказывают отрицательные воздействия на катализатор,
35 поэтому концентрации данных компонентов обычно удерживают на минимальном уровне. Неограничивающие примеры регуляторов реакции включают органические галогениды, такие как C₁-C₈-галогенуглеводороды. Предпочтительно, регулятор реакции представляет собой метилхлорид, этилхлорид, этилендихлорид,
40 этилендибромид, винилхлорид или их смеси. Наиболее предпочтительными регуляторами реакции являются этилхлорид и этилендихлорид. Обычно такие регуляторы реакции применяют в количестве от примерно 0,3 до примерно 20 ppmv (частей на миллион по объему) и, предпочтительно, от примерно 0,5 до примерно 15 ppmv суммарного объема подаваемого газа.

Обычный способ проведения процесса эпоксицирования этилена включает
45 парофазное окисление этилена молекулярным кислородом в присутствии катализатора, инициированного по изобретению, в трубчатом реакторе с неподвижным слоем. Традиционные, коммерческие реакторы с неподвижным слоем получения этиленоксида типично имеют форму множества параллельных
50 протяженных труб (в подходящей оболочке) с приблизительным внешним диаметром (O.D.) от 0,7 до 2,7 дюймов и внутренним диаметром (I.D.) от 0,5 до 2,5 дюймов, длиной 15-53 футов, наполненных катализатором. Такие реакторы включают

выпуск из реактора, который позволяет этиленоксиду, неиспользованному этилену и побочным продуктам выйти из реакторной камеры.

Типичные рабочие условия процесса эпоксицирования этилена включают температуры в диапазоне от примерно 180°C до примерно 330°C и, предпочтительно, от примерно 200°C до примерно 325°C, и, наиболее предпочтительно, от примерно 225°C до примерно 280°C. Рабочее давление может изменяться от примерно атмосферного давления до примерно 30 атмосфер в зависимости от массовой скорости и желаемой продуктивности. Более высокие давления могут быть применены в пределах объема изобретения. Времена пребывания в реакторах промышленного масштаба в общем имеют порядок от примерно 0,1 до примерно 5 секунд. Инициированные настоящие катализаторы являются эффективными для данного процесса, когда они эксплуатируются в рамках данных диапазонов условий.

Получающийся этиленоксид, который выходит из реактора через выпуск из реактора, отделяют и извлекают из продуктов реакции, используя традиционные способы. В случае данного изобретения процесс эпоксицирования этилена может включать рециркуляцию газа, в которой по существу весь выходящий из реактора поток снова возвращают во впуск реактора после существенного или частичного удаления продукта этиленоксида и побочных продуктов, включающих диоксид углерода и воду. В режиме рециркуляции концентрации диоксида углерода в газе, входящем в реактор, могут составлять, например, от примерно 0,3 до примерно 5 объемных процентов.

Показано, что катализаторы, инициированные настоящим изобретением, являются особенно селективными для окисления этилена молекулярным кислородом в этиленоксид, особенно при высоких степенях конверсии этилена и кислорода. Условия проведения такой реакции окисления в присутствии инициированных катализаторов настоящего изобретения в широком смысле включают условия, описанные в известном уровне техники. Это относится к подходящим температурам, давлениям, временам пребывания, разбавляющим материалам, регулирующим агентам и операциям рециркуляции или применению последовательных превращений в разных реакторах, чтобы увеличить выходы этиленоксида. Применение настоящих инициированных катализаторов в реакциях окисления этилена никоим образом не ограничено применением определенных условий из тех условий, которые известны как эффективные.

Лишь в целях иллюстрации приведены следующие условия, которые часто применяются в современных коммерческих реакторных установках получения этиленоксида: часовая объемная скорость газа (то есть, GHSV) 1500-10000 ч⁻¹, давление на входе в реактор 150-400 psig (манометрическое давление в фунтах на квадратный дюйм), температура охладителя 180-315°C, степень конверсии кислорода 10-60% и норма выработки EO (этиленоксида) (то есть производительность) от примерно 150 до примерно 300 кг этиленоксида на м³ катализатора в час. Подаваемая композиция на входе в реактор типично может включать 1-40% этилена, 3-12% O₂, 0,3-40% CO₂, 0-3% этана, 0,3-20 ppmv (число частей на миллион по объему) суммарной концентрации органического(их) хлоридного(ых) регулятора(ов), причем баланс подаваемого материала состоит из аргона, метана, азота или их смесей.

По прошествии периода инициирования катализатора регулируют параметры композиции подаваемого материала до проектных параметров режима высокой селективности. На данной стадии работы катализатора как катализатора высокой

селективности проектные условия типично представляют собой:

	Композиция подаваемого материала	10-35%	этилен
		4-9%	кислород
5		0,5-6%	диоксид углерода
		0,5-5,0 ppm	регулятор
		Баланс	инертный газ
	Этиленоксид в выходящем потоке	1,4-4%	
	GHSV	3500-5000	
10	Реакционное давление	250-350 psig	

На данной стадии работы катализатора как катализатора высокой селективности предпочтительные проектные условия представляют собой:

	Композиция подаваемого материала	20-25%	этилен
15		5-7%	кислород
		0,5-2%	диоксид углерода
		0,5-5,0 ppm	регулятор
		Баланс	инертный газ
	Этиленоксид в выходящем потоке	1,6-3%	
20			
	GHSV	3500-5000	
	Реакционное давление	250-350 psig	

Следующие неограничивающие примеры служат иллюстрацией изобретения.

25 Пример 1:

При получении и активации катализатора на основе серебра следовали, в общем, общепринятым методикам, как раскрыто выше. Конкретнее, навеску 15 кг подложки из оксида алюминия помещали в колбу и откачивали до примерно 0,1 торр до пропитки. К вышеупомянутому раствору серебра добавляли водные растворы гидроксида цезия, перрениевой кислоты и сульфата аммония, чтобы получить каталитическую композицию согласно примерам 5-10 патента США № 4766105, авторы Lauritzen и др. После полного смешения активированный раствор серебра всасывали в откачанную колбу, чтобы покрыть носитель, поддерживая при этом давление при примерно 0,1 торр. Вакуум сбрасывали через примерно 5 минут для возвращения к окружающему давлению, ускоряя полное проникновение раствора в поры. После этого избыток пропитывающего раствора откачивали из пропитанного носителя.

40 Прокаливание влажного катализатора осуществляли на движущемся транспортере печи для прокалики. В данном устройстве влажный катализатор транспортировали на ленте из нержавеющей стали через многозонную печь. Все зоны печи непрерывно продували подогретым азотом, и температуру постепенно увеличивали по мере того, как катализатор проходил от одной зоны к следующей. Тепло, подаваемое на катализатор, излучалось стенками печи и подогретым азотом. В данном примере 45 влажный катализатор поступал в печь при окружающей температуре. Затем температуру постепенно увеличивали до максимального значения примерно 450°C по мере того, как катализатор проходил через нагретые зоны. В последней зоне (охлаждения) температуру только что прокаленного катализатора немедленно 50 снижали до менее 100°C перед его выходом в окружающую атмосферу.

Суммарное время пребывания в печи составляло приблизительно 45 минут.

Катализатор на основе серебра загружали в реакторные трубы диаметром 32,5 мм и

тестировали, используя подаваемую газовую смесь, которая включала следующие компоненты:

- 10% этилена;
- 4% кислорода;
- 14% диоксида углерода;
- 0,8 частей на миллион этилхлорида (регулятор); и
- балансный азот.

Температуру реактора постепенно увеличивали вплоть до 245°C. Спустя 100 часов концентрацию диоксида углерода в подаваемом материале снижали до 12%, чтобы поддержать концентрацию этиленоксида в выходящем потоке при 2,2%. По прошествии дополнительных сорока часов нагревания при 247°C селективность составляла 84,0%, и выходящий газ содержал 2,5% этиленоксида.

Катализатор охлаждали до 220°C и затем постепенно регулировали параметры подаваемой композиции, чтобы получить следующую смесь:

- 25% этилена;
- 7% кислорода;
- 2% диоксида углерода;
- 0,8 частей на миллион этилхлорида (регулятор); и
- балансный азот.

В вышеупомянутых условиях рабочие характеристики катализатора представляли собой:

- 85,5% селективность;
- 228°C температура реакции; и
- 2,2% этиленоксида в выходящем потоке.

Пример 2:

Тот же катализатор, что и в примере 1, обрабатывали подаваемой газовой смесью, которая включала следующие компоненты:

- 10% этилена;
- 4% кислорода;
- 10% диоксида углерода;
- 0,8 частей на миллион этилхлорида (регулятор); и
- балансный азот.

Температуру реактора постепенно увеличивали вплоть до 247°C. Спустя 140 часов селективность составляла 84,5%, и выходящий газ содержал 2,3% этиленоксида.

Катализатор охлаждали до 220°C и затем постепенно регулировали параметры подаваемой композиции, чтобы получить следующую смесь:

- 15% этилена;
- 7% кислорода;
- 5% диоксида углерода;
- 0,8 частей на миллион этилхлорида (регулятор); и
- балансный азот.

В данных условиях рабочие характеристики катализатора представляли собой:

- 86,5% селективность;
- 238°C температура реакции; и
- 2,2% этиленоксида в выходящем потоке.

Хотя настоящее изобретение конкретным образом проиллюстрировано и описано в отношении его предпочтительных вариантов осуществления, специалистам в данной области будет понятно, что вышеупомянутые и другие изменения в формах и деталях

могут быть проведены в рамках сущности и объема настоящего изобретения. Следовательно, подразумевается, что настоящее изобретение не ограничено описанными и проиллюстрированными точными формами и деталями, но определяется рамками объема прилагаемой формулы изобретения.

5

Формула изобретения

1. Способ пуска процесса эпоксидирования этилена, включающий:
контактирование слоя катализатора, включающего высокоселективный
катализатор эпоксидирования на основе серебра, с композицией подаваемого газа при
первой температуре примерно от 180 до 220°C, причем указанная композиция
подаваемого газа включает этилен, кислород, регулятор, содержащий хлорид, и
диоксид углерода, где указанный диоксид углерода присутствует в указанной
композиции подаваемого газа с концентрацией больше примерно 6 об.%;
повышение первой температуры до второй температуры примерно от 230 до 270°C,
чтобы создать желаемую концентрацию этиленоксида; и
регулирование композиции подаваемого газа, чтобы поддержать указанную
желаемую концентрацию этиленоксида, достигая в то же время желаемой
производительности и селективности катализатора.
2. Способ по п.1, в котором указанная концентрация диоксида углерода в
указанном подаваемом газе больше примерно 10 об.%.
3. Способ по п.1, в котором указанный высокоселективный катализатор
эпоксидирования на основе серебра включает подложку, каталитически эффективное
количество серебра или серебросодержащего соединения, активирующее количество
рения или ренийсодержащего соединения и активирующее количество одного или
более щелочных металлов или соединений, содержащих щелочные металлы.
4. Способ по п.3, в котором указанная подложка представляет собой по существу
альфа-оксид алюминия, имеющий площадь поверхности от 0,1 до 10 м²/г.
5. Способ по п.3, в котором указанный катализатор дополнительно включает
активирующее количество одного или более соединений, содержащих металл группы
IIA, одного или более соединений, содержащих переходный металл, одного или более
серосодержащих соединений, одного или более фторсодержащих соединений, одного
или более фосфорсодержащих соединений, одного или более борсодержащих
соединений или их сочетаний.
6. Способ по п.5, в котором соединение, содержащее металл группы IIA, включает
бериллий, магний, кальций, стронций, барий или их сочетания.
7. Способ по п.5, в котором соединение, содержащее переходный металл, включает
элемент, выбранный из групп IVA, VA, VIA, VIIA и VIIIA Периодической таблицы
элементов, или их сочетания.
8. Способ по п.7, в котором соединение, содержащее переходный металл, включает
молибден, вольфрам, хром, титан, гафний, цирконий, ванадий, торий, тантал, ниобий
или их сочетания.
9. Способ по п.8, в котором соединение, содержащее переходный металл, включает
молибден или вольфрам или их сочетания.
10. Способ по п.3, в котором соединение, содержащее щелочной металл, включает
литий, натрий, калий, рубидий, цезий или их сочетания.
11. Способ по п.3, в котором соединение, содержащее щелочной металл, включает
цезий и литий.
12. Способ по п.1, в котором указанную концентрацию диоксида углерода

обеспечивают одним из: подачей с организацией байпаса части потока подаваемого газа к абсорберу диоксида углерода, подачей с организацией байпаса части обедненного карбонатом потока и уменьшением потока пара к карбонатному регенератору с уменьшением содержания доступного карбоната в обедненном карбонатом растворе для абсорбции диоксида углерода.

13. Способ по п.1, в котором указанная регулировка подаваемой композиции включает изменение концентрации диоксида углерода или этилена.

14. Способ эпоксицирования этилена, включающий:

контактирование слоя катализатора, включающего высокоселективный катализатор эпоксицирования на основе серебра, с композицией подаваемого газа при первой температуре примерно от 180 до 220°C, причем указанная композиция подаваемого газа включает этилен, кислород, регулятор, содержащий хлорид, и диоксид углерода, где указанный диоксид углерода присутствует в указанной композиции подаваемого газа с первой концентрацией больше примерно 6 об.%;

повышение первой температуры до второй температуры примерно от 230 до 270°C, чтобы создать желаемую концентрацию этиленоксида;

регулировку композиции подаваемого газа, чтобы поддержать указанную желаемую концентрацию этиленоксида, достигая в то же время желаемой производительности катализатора; и

снижение второй температуры до третьей температуры, при одновременном снижении концентрации диоксида углерода до второй концентрации примерно 5 об.% или менее.

15. Способ по п.14, в котором указанная первая концентрация диоксида углерода в указанном подаваемом газе больше примерно 10 об.%.

16. Способ по п.14, в котором указанный высокоселективный катализатор эпоксицирования на основе серебра включает подложку, каталитически эффективное количество серебра или серебросодержащего соединения, активирующее количество рения или ренийсодержащего соединения и активирующее количество одного или более щелочных металлов или соединений, содержащих щелочные металлы.

17. Способ по п.16, в котором указанный катализатор дополнительно включает активирующее количество одного или более соединений, содержащих металл группы ПА, одного или более соединений, содержащих переходный металл, одного или более серосодержащих соединений, одного или более фторсодержащих соединений, одного или более фосфорсодержащих соединений, одного или более борсодержащих соединений или их сочетаний.

18. Способ по п.14, в котором указанную концентрацию диоксида углерода обеспечивают одним из: подачей с организацией байпаса части потока подаваемого газа к абсорберу диоксида углерода, подачей с организацией байпаса части обедненного карбонатом потока и уменьшением потока пара к карбонатному регенератору с уменьшением содержания доступного карбоната в обедненном карбонатом растворе для абсорбции диоксида углерода.