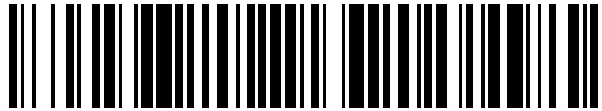


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 653 712**

51 Int. Cl.:

C07D 301/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.09.2011 PCT/US2011/053387**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.04.2012 WO12050819**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2011 E 11776271 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.10.2017 EP 2621910**

54 Título: **Control mejorado del proceso EO**

30 Prioridad:

29.09.2010 US 387858 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.02.2018

73 Titular/es:

**SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (100.0%)
Carel Van Bylandtlaan 30
2596 HR The Hague, NL**

72 Inventor/es:

**EVANS, WAYNE ERROL;
KOBÉ, JEFFREY MICHAEL;
MCALLISTER, PAUL MICHAEL y
YEATES, RANDALL CLAYTON**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 653 712 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Control mejorado del proceso EO

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de un óxido de olefina, un 1,2-diol, un 1,2-diol éter, 1,2-carbonato o una alcanolamina.

Antecedentes de la invención

10 En la epoxidación de olefinas, una olefina se hace reaccionar con oxígeno para formar un epóxido de olefina, usando un catalizador que comprende un componente de plata, habitualmente con uno o más elementos adicionales depositados en él en un soporte. El óxido de olefina puede hacerse reaccionar con agua, un alcohol, dióxido de carbono o una amina para formar un 1,2-diol, un 1,2-diol éter, 1,2-carbonato o una alcanolamina. Así, pueden producirse 1,2-dioles, 1,2-diol éteres, 1,2-carbonatos y alcanolaminas en un proceso de múltiples etapas que comprende la epoxidación de olefinas y la conversión del óxido de olefina formado con agua, un alcohol, dióxido de carbono o una amina.

15 El rendimiento del proceso de epoxidación puede evaluarse sobre la base de la selectividad, la actividad del catalizador y la estabilidad de la operación. La selectividad es la fracción molar de la olefina convertida que rinde el óxido de olefina deseado. El catalizador está sometido a una disminución del rendimiento relacionada con envejecimiento durante la operación normal. El envejecimiento se manifiesta en sí mismo por una reducción en la actividad del catalizador. Habitualmente, cuando se muestra una reducción en la actividad del catalizador, la temperatura de la tracción se incrementa con el fin de compensar la reducción en actividad, sin embargo, a expensas de la selectividad. En la operación típica de un catalizador fresco, el proceso se opera a una temperatura de la reacción de hasta aproximadamente 250°C. Después del envejecimiento del catalizador, la temperatura de la reacción puede incrementarse gradualmente hasta valores sustancialmente por encima de 250°C hasta que la temperatura de la reacción se vuelve indeseablemente alta o la selectividad se vuelve indeseablemente baja, punto de tiempo en el que se considera que el catalizador está al final de su vida útil y sería necesario cambiarlo. No es necesario decir que, desde un punto de vista económico, es altamente deseable mejorar el rendimiento del catalizador y prolongar su vida útil tanto como sea posible. Las mejoras bastante modestas en el mantenimiento de la selectividad durante periodos largos rinden dividendos muy altos en términos de eficiencia en el proceso de epoxidación de olefinas y, si es aplicable, también en el proceso global para la producción de un 1,2-diol, un 1,2-diol éter, 1,2-carbonato o una alcanolamina.

20 Por lo tanto, durante décadas, se ha dedicado mucha investigación a mejorar la actividad, la selectividad y la vida útil de los catalizadores, y a encontrar condiciones del proceso que permitan la completa explotación del rendimiento del catalizador. Por ejemplo, es muy conocido que niveles bajos de CO₂ son útiles para mejorar la selectividad de catalizadores con alta selectividad. Véase, por ejemplo, US 7.237.677; US 7.193.094; US 2007/0129557; WO 2004/07873; WO 2004/07874; y EP 2.155.708. Estas patentes también describen que la concentración de agua en la alimentación del reactor debería mantenerse a un nivel de como máximo 0,35 por ciento en moles, preferiblemente menos de 0,2 por ciento en moles. Otras patentes describen el control del moderador cloruro para mantener una buena actividad. Véase, por ejemplo, US 7.657.331; EP 1.458.698; y Pub. de Solic. de Pat. US 2009/0069583. Adicionalmente además, hay muchas otras patentes que tratan la operación EO y medios para mejorar el rendimiento del catalizador en el proceso. Véase, por ejemplo, Patentes US 7.485.597, 7.102.022, 40 6.717.001, 7.348.444, y Pub. de Solic. de Pat. US 2009/0234144.

A pesar de las mejoras ya conseguidas, existe un deseo de mejorar adicionalmente el rendimiento de los catalizadores que contienen plata en la producción de un óxido de olefina, un 1,2-diol, un 1,2-diol éter, un 1,2-carbonato o una alcanolamina.

Resumen de la invención

45 La presente invención proporciona un proceso para la producción de un óxido de olefina, proceso que comprende hacer reaccionar una alimentación que comprende una olefina y oxígeno en presencia de catalizador que contiene plata en soporte cargado en un tubo de reactor (es decir, el lecho del catalizador), en el que la presencia de agua en cualquier punto en el lecho del catalizador está controlada, de manera que la relación de la presión parcial de agua (PPH₂O) dividida por la presión de vapor de agua (VPH₂O) es menor de 0,006, preferiblemente menor de 0,004. Como se muestra en los ejemplos que siguen, incluso los niveles bajos de agua que se habían considerado aceptables en el pasado, son perjudiciales para el rendimiento de un catalizador que contiene plata.

55 Esta invención constituye un medio para reducir la tasa de pérdida de selectividad por un catalizador EO mientras está en operación que es diferente de los efectos muy conocidos del tiempo y temperatura descritos anteriormente en la técnica anterior. En esta invención, la concentración de vapor de agua en el lecho del catalizador se reduce hasta determinados niveles con el fin de reducir significativamente la tasa de pérdida de selectividad y la pérdida de selectividad global durante el ciclo operativo del catalizador. Esto es diferente de la visión de la técnica anterior, porque el efecto primario de la reducción de la concentración de vapor de agua no es una tasa de disminución más

lenta debido a la disminución de la temperatura de operación para el catalizador. En esta invención, hemos encontrado que el agua causa otro mecanismo de envejecimiento que puede disminuir realmente la tasa de incremento en la temperatura, pero al mismo tiempo causa una pérdida acelerada de la selectividad. En esta invención, hemos encontrado que concentraciones de agua en la fase vapor significativamente menores en condiciones en las que no es posible la condensación de agua líquida ha resultado en cambios en el catalizador que dan lugar a pérdida de selectividad. La naturaleza higroscópica del catalizador o soporte del catalizador resulta en la adsorción de agua en la superficie del material catalítico incluso cuando las condiciones son tales que el agua líquida no debería estar presente en el catalizador o superficies internas del reactor, es decir, muy por encima del punto de rocío del agua. Así, la presencia de agua en exceso en la fase vapor suprimirá la selectividad y dará lugar a tasas incrementadas de sinterización o pérdidas de dopantes solubles en agua claves de la superficie del catalizador.

En la presente invención, hemos encontrado que la redistribución de dopantes solubles en agua claves en la superficie del catalizador puede reducirse en gran medida y por lo tanto las tasas de pérdida de selectividad del catalizador pueden reducirse significativamente mediante la reducción de la relación de la presión parcial de agua (PPH_2O) dividida por la presión de vapor de agua (VPH_2O) en la entrada y a lo largo del lecho del catalizador. El agua en fase vapor se introduce en el reactor EO en un reactor comercial típico en el gas de alimentación en la entrada del reactor, así como por la generación en el reactor debido a la combustión completa de una parte del etileno alimentado en el reactor a CO_2 y agua. Véase, por ejemplo, Pub. de Solic. de Pat. US 2009/0234144, cuya descripción se incorpora en su totalidad en la presente memoria. Existen varias formas mediante las que puede reducirse la relación de la presión parcial de agua (PPH_2O) dividida por la presión de vapor de agua (VPH_2O). Éstas incluyen:

- Enfriamiento incrementado de las corrientes de cabeza que provienen de las secciones de eliminación de EO y/o eliminación de CO_2 de la planta que vuelven al reactor EO.

- Desvío de una menor cantidad del gas de reciclado a través del absorbente de CO_2 .

- Operación de los absorbentes de EO y CO_2 a una temperatura menor.

- Incremento de la Velocidad Espacial del Gas por Hora a una producción fija de EO para reducir el incremento del gradiente de concentración de agua en el reactor EO.

- Reducción en la tasa de trabajo o producción de EO por unidad de volumen del catalizador para reducir la cantidad de H_2O formada en el reactor EO.

- Utilización de catalizadores con mayor selectividad de manera que la cantidad de agua producida a lo largo del lecho del catalizador se reduce para una tasa dada de producción de EO.

- Reducción de la presión de operación del reactor para reducir la presión parcial de H_2O .

- Operación del reactor a mayor temperatura que la requerida para incrementar la presión de vapor de agua.

Éstos son algunos de los medios mediante los que puede reducirse la relación de la presión parcial de agua (PPH_2O) dividida por la presión de vapor de agua (VPH_2O) en el reactor EO/lecho del catalizador, pero ésta no es una lista exhaustiva. El concepto puede aplicarse a plantas existentes haciendo cambios en las variables de operación y/o cambios en el hardware de la planta tal como intercambiadores de calor, absorbentes, y compresores. El concepto también puede aplicarse a nuevas plantas en la fase de diseño.

Se ha desarrollado un método de análisis cuantitativo para determinar el nivel de vapor de agua que causa pérdida acelerada de selectividad de catalizadores EO mientras están en operación. La evaluación extensiva de resultados post mórtem de catalizadores EO gastados demostró que las concentraciones superficiales de dopantes solubles en agua como se mide por Espectroscopía de Fotoelectrónica de rayos X ("XPS") se redujeron significativamente cuando la relación de presión parcial de agua en la fase de gas a la presión de vapor (PPH_2O/VPH_2O) de agua en la localización de la muestra en el reactor durante la operación superaba 0,004. La reducción de la concentración superficial de estos dopantes solubles en agua está ligada directamente con la pérdida de selectividad del catalizador EO. Las muestras que no estuvieron expuestas a $PPH_2O/VPH_2O > 0,004$ mostraron una reducción mucho menor de la concentración superficial de dopantes solubles en agua y una pérdida de selectividad mucho menor. Lo más preferible es que la relación de PPH_2O/VPH_2O sean menor de 0,004 sobre la longitud completa del lecho del catalizador. Pero también se muestran ventajas cuando la relación es menor de 0,004 sobre una parte del lecho del catalizador - por ejemplo, cuando la relación es menor de 0,004 sobre más del 50% de la longitud del tubo del reactor (definida como la longitud desde la entrada del lecho del catalizador hasta la salida del lecho del catalizador), preferiblemente sobre más del 80% de la longitud del lecho del reactor.

Aunque las relaciones de $PPH_2O/VPH_2O < 0,004$ son altamente deseables, puede no ser posible conseguir esto en muchas plantas comerciales a lo largo de todo el lecho del catalizador debido a limitaciones de hardware, restricciones operativas, o requerimientos de la producción de EO. Esto no descarta que una planta se aproveche del concepto. La reducción de PPH_2O/VPH_2O se espera que sea beneficiosa independientemente del punto de

partida. Así, si una planta puede reducir PPH₂O/VPH₂O de 0,007 a 0,006 todavía se esperaría un efecto beneficioso. Asimismo, puede ser posible incrementar la parte del lecho del catalizador que opera a PPH₂O/VPH₂O < 0,004. Esto tendrá un efecto beneficioso ya que reducirá la tasa de pérdida de selectividad de esta parte del lecho y tendrá un efecto beneficioso en el resto del lecho del catalizador que puede operar por encima de este umbral.

- 5 El descubrimiento de que las concentraciones de vapor de agua pueden causar pérdida acelerada de selectividad es un resultado inesperado ya que la visión tradicional ha sido que las temperaturas mayores eran la fuerza directora primaria detrás de la pérdida de selectividad. Así, la invención descrita aquí es fundamentalmente diferente de los métodos anteriores que intentaron incrementar la selectividad inicial y reducir la tasa de disminución de selectividad para un catalizador dado. Otro aspecto inesperado de la invención es que es necesario desplazar el nivel de moderador, habitualmente hacia niveles mayores, al disminuir el nivel de agua, con el fin de mantener un rendimiento óptimo. Esto no es intuitivo - el nivel de agua tiene un impacto global pequeño en la actividad del catalizador, y el factor "Q" óptimo es principalmente una función de la temperatura, de manera que la mayor parte de los operadores no verían ninguna razón para cambiar el factor "Q" con los niveles de agua. Aquellos que sí lo verían, cambiarían el factor "Q" proporcionalmente al nivel de agua, con el fin de compensar la adsorción de H₂O, pero en la mayor parte de las situaciones, este cambio es en la dirección equivocada. El factor "Q" se enseña en US 7.193.094, patente que se incorpora por referencia en la presente memoria. Sin embargo, en la patente '094, el nivel de moderador es principalmente una función de la temperatura del reactor. Esta presente invención revela que el control apropiado del factor "Q" requiere la re-optimización del nivel del moderador siempre que ocurra cualquier desplazamiento significativo en los niveles de agua en el lecho del catalizador.
- 10
- 15
- 20 La invención también proporciona un método para usar un óxido de olefina para preparar un 1,2-diol, un 1,2-diol éter, 1,2-carbonato o una alcanolamina que comprende convertir el óxido de olefina en el 1,2-diol, el 1,2-diol éter, 1,2-carbonato o la alcanolamina, en el que el óxido de olefina se ha obtenido por el proceso según esta invención.

Descripción breve del dibujo

25 La FIG. 1 representa la relación entre selectividad y concentración superficial relativa de cesio a varias relaciones de la presión parcial de agua sobre la presión de vapor de agua para la Planta W.

La FIG. 2 representa la relación entre selectividad y concentración superficial relativa de cesio a varias relaciones de la presión parcial de agua sobre la presión de vapor de agua para la Planta X.

La FIG. 3 representa la relación entre selectividad y concentración superficial relativa de cesio a varias relaciones de la presión parcial de agua sobre la presión de vapor de agua para la Planta Y.

30 **Descripción detallada de la invención**

I. Método para calcular PPH₂O/VPH₂O

Las etapas siguientes proporcionan una descripción completa de la metodología requerida para calcular la presión parcial de agua en la fase de gas en múltiples posiciones en el lecho del catalizador de un tubo de reactor EO así como la presión de vapor de agua en cada posición axial. Finalmente, se calcula la relación de presión parcial de agua a presión de vapor de agua de manera que puede determinarse si la concentración de agua en la fase de gas en cada posición axial causará una pérdida incrementada de selectividad.

35

Etapas A. Medir o estimar el perfil axial de temperatura del gas en el lecho del catalizador.

El perfil axial de temperatura del gas en un tubo empaquetado con el catalizador puede medirse directamente con termopares situados en tubos seleccionados en un reactor EO. En muchos casos, 5-20 tubos en un reactor EO tendrán una cubierta de termopares en el lecho del catalizador interno instalada a lo largo de la longitud del reactor. Cada cubierta de termopar típicamente tiene 5-10 puntos indicadores de temperatura en posiciones conocidas a lo largo de su longitud. Estos termopares situados en un número seleccionado de tubos proporcionan una aproximación cercana de la temperatura del gas en los tubos remanentes en un reactor EO.

40

En el caso en el que el reactor no tenga termopares situados en el lecho del catalizador para medir el perfil axial de temperatura del gas, la temperatura del gas puede estimarse a partir de las medidas de la temperatura del gas de salida ("OGT"), y temperatura del refrigerante. Por ejemplo, en un caso, la OGT medida fue 242,9°C y las medidas siguientes de la temperatura del refrigerante estuvieron disponibles, aunque no se situó un termopar en el lecho del catalizador.

45

1,33 m	2,33 m	3,57 m	4,57 m	5,73 m	6,73 m	7,07 m	9,07 m	10,33 m	11,33 m
Refrigerante	Refrigerante	Refrigerante	Refrigerante	Refrigerante	Refrigerante	Refrigerante	Refrigerante	Refrigerante	Refrigerante
235.0	235.2	235.4	235.5	235.6	235.7	235.9	236.0	236.3	236.4

50 Típicamente, a una distancia de 1 metro en el lecho del catalizador, la temperatura del gas será igual a la temperatura del refrigerante. A distancias subsiguientes en el reactor, la temperatura del gas en el lecho del

- 5 catalizador superará la temperatura del refrigerante en $\sim 1-15^{\circ}\text{C}$ en reactores que usan agua como refrigerante y en $5-30^{\circ}\text{C}$ en reactores que usan un hidrocarburo como refrigerante. Pueden ocurrir diferencias incluso mayores entre la temperatura del gas y el refrigerante en situaciones en las que se suministra refrigerante sub-refrigerado al reactor o el reactor se está operando en condiciones severas. Para aproximar la temperatura del gas en el lecho del catalizador de un reactor refrigerado con agua, puede añadirse una compensación constante a las temperaturas del refrigerante más allá de 1 metro de distancia. La diferencia entre la temperatura del refrigerante a la salida del reactor y la temperatura del gas de salida proporciona una aproximación cercana siempre que la temperatura del gas de salida ("OGT") se mida antes de que ocurra una refrigeración significativa del gas producto del reactor.

Compensación = OGT - Temperatura del Refrigerante 11,33 m

- 10 Compensación = $242,9^{\circ}\text{C} - 236,4^{\circ}\text{C} = 6,5^{\circ}\text{C}$

Así, las temperaturas del gas en el lecho del catalizador serían:

Catalizador 1,33 m = $235,0^{\circ}\text{C} + 6,5^{\circ}\text{C} = 241,5^{\circ}\text{C}$

Catalizador 2,33 m = $235,2^{\circ}\text{C} + 6,5^{\circ}\text{C} = 241,7^{\circ}\text{C}$

Catalizador 3,57 m = $235,4^{\circ}\text{C} + 6,5^{\circ}\text{C} = 241,9^{\circ}\text{C}$

- 15 Catalizador 11,33 m = $236,4^{\circ}\text{C} + 6,5^{\circ}\text{C} = 242,9^{\circ}\text{C}$

En el caso de un reactor refrigerado con hidrocarburo en ebullición, existe frecuentemente una gran diferencia entre las temperaturas del gas de salida y el refrigerante a la salida del reactor y la diferencia entre la temperatura del refrigerante y la temperatura del gas en el lecho del catalizador puede incrementarse al incrementarse la distancia desde la entrada el lecho del catalizador. Como un ejemplo, si:

- 20 OGT = 250°C para un reactor refrigerado con hidrocarburo y la temperatura del refrigerante cerca de la salida del reactor fuera 238°C , entonces se encontraría la compensación máxima siguiente a la salida del reactor:

Compensación Máxima = OGT - temperatura a 11,33 metros para el refrigerante = $250^{\circ}\text{C} - 238,0^{\circ}\text{C} = 12^{\circ}\text{C}$

- 25 En la mayor parte de los casos, una buena aproximación al perfil axial de temperatura del gas a lo largo del lecho del catalizador puede obtenerse asumiendo un incremento lineal de la temperatura del catalizador desde cerca de la entrada del lecho del catalizador a la salida del lecho. El perfil de temperatura del gas puede estimarse por la ecuación siguiente:

Temperatura del Gas(z) = Temperatura del Refrigerante (z) + (Compensación Máxima) veces $((z - z_{\text{calentamiento}}) / (L - z_{\text{calentamiento}}))$ donde:

- 30 Temperatura del Gas(z) es la temperatura del gas en el lecho del catalizador a la distancia axial, z como se mide desde la entrada del lecho.

Temperatura del Refrigerante (z) es la temperatura el refrigerante en la posición z.

Compensación Máxima se ha descrito anteriormente.

$z_{\text{calentamiento}}$ es la longitud del tubo requerida para llevar el gas de entrada hasta la temperatura del refrigerante. Típicamente, es aproximadamente 1 metro.

- 35 L es la longitud total del lecho del catalizador.

Pueden usarse otros métodos para medir o estimar la temperatura del gas en el lecho del catalizador dependiendo de la configuración del reactor, modo de operación, y medidas disponibles de las condiciones reales.

Etapa B. Medir o estimar el perfil axial de presión en el lecho del catalizador

- 40 a. La presión del gas en el lecho del catalizador debe medirse o estimarse en cada punto para el que se desea calcular la presión parcial del vapor de H_2O en el lecho del catalizador.

b. Normalmente, la presión del gas se mide en la entrada y salida del lecho del catalizador por transductores, manómetros u otros dispositivos indicadores de la presión.

c. La presión del gas a lo largo del lecho del catalizador puede aproximarse de cerca asumiendo los cambios de presión linealmente con la posición en el lecho del catalizador desde el valor de entrada al valor de salida.

- 45 d. La ecuación siguiente puede aplicarse para estimar la presión en cada posición axial si se conocen los valores de presión de entrada y salida.

ES 2 653 712 T3

Presión (z) = Presión de Entrada + (Presión de Salida - Presión de Entrada) veces (z/L)

Donde:

1. Presión (z) es la presión en la posición z en el lecho del catalizador.
2. Presión de Entrada es la presión absoluta como se mide a la entrada del reactor.
- 5 3. Presión de Salida es la presión absoluta como se mide a la salida el reactor.
4. Z es la distancia desde la entrada del lecho del catalizador.
5. L es la longitud global del lecho del catalizador.

Pueden aplicarse otros métodos o modelos para calcular el perfil axial de presión en el reactor si no están disponibles las medidas de presión de salida.

10 Etapa C. Calcular el perfil axial de presión parcial de agua en el lecho del catalizador.

a. Dadas las concentraciones de agua en la fase de gas que entran y salen del reactor junto con el perfil axial de presión determinado en la Etapa B, el perfil axial de la presión parcial de agua puede calcularse por la ecuación siguiente.

15 b. En el cálculo siguiente, se asume que la fracción molar de H₂O se incrementa linealmente desde la entrada a la salida el lecho del catalizador. Los datos experimentales han mostrado que ésta es una asunción razonable.

$PPH_2O(z) = ([H_2Odentro] + ([H_2Ofuera] - [H_2Odentro]) \text{ veces } (z/L)) \text{ veces Presión}(z)$ donde:

PPH₂O(z) es la presión parcial de agua en la fase de gas a la distancia z desde la entrada del lecho del catalizador.

20 [H₂Odentro] es la fracción molar de agua en la fase de gas a la entrada del lecho del catalizador. [H₂Odentro] puede medirse por varios métodos analíticos, incluyendo el método muy conocido de Titulación de Karl Fischer (ASTM E203-08) o calcularse sobre la base de conocimientos y medidas del proceso de temperatura, presión, y flujo en el proceso.

[H₂Ofuera] es la fracción molar de agua en el gas que sale del lecho del catalizador y puede medirse por varias técnicas analíticas, incluyendo ASTM E203-08.

25 En ausencia de medidas reales de [H₂Ofuera], la estequiometría de la combustión completa de etileno a CO₂ y H₂O puede usarse para calcular exactamente la fracción molar de agua a la salida siempre que se haya medido la cantidad de CO₂ formado en el reactor y se conozca la fracción molar de H₂O a la entrada. Por cada mol de CO₂ formado en el reactor, se formará un mol de H₂O. En estos casos, [H₂Ofuera] puede calcularse exactamente como sigue:

$[H_2Ofuera] = [H_2Odentro] + ([CO_2fuera] - [CO_2dentro])$ donde:

30 [CO₂fuera] es la fracción molar de CO₂ fuera del reactor

[CO₂dentro] es la fracción molar de CO₂ en el reactor

Etapa D. Calcular el perfil axial de la presión de vapor de agua

a. La presión de vapor de agua puede calcularse en cada posición axial en el lecho del catalizador usando la correlación siguiente.

35 $VPH_2O \text{ (bara)} = \exp(A + B/T + C \ln(T) + DT^E)$ veces 10^{-5} donde

VPPH₂O es la presión de vapor de agua en bara

A = 73,649

B = -7,258,2

C = -7,3037

40 D = 0,0000041653

E = 2

T es la temperatura del gas en °K

ES 2 653 712 T3

Los resultados de un cálculo de ejemplo se muestran a continuación.

Posición Axial (z)	1,33	2,33	3,57	4,57	5,73	6,73	7,07	9,07	10,33	11,33	m
Presión de Gas en el Lecho de Catalizador	19,1	18,9	18,6	18,4	18,2	17,9	17,9	17,4	17,2	16,9	bara
Temperatura del Gas en el Lecho de Catalizador	236,6	238,0	239,7	241,0	242,5	243,8	244,3	246,9	248,6	250,0	^o C
Temperatura del Gas en el Lecho de Catalizador	509,8	511,1	512,8	514,1	515,6	516,9	517,5	520,1	521,8	523,2	^o K
Presión de Vapor de Agua	31,5	32,3	33,2	34,0	34,9	35,7	36,0	37,7	38,8	39,7	bara

Referencia: Gallagher, J.S., Haar, L., Kell, G.S. NBS/NRC Steam Tables. Thermodynamic and Transport Properties and Computer Programs for Vapor and Liquid States of Water in SI Units. Hemisphere Publish Corporation, Washington, 1984.

5 Etapa E. Calcular la relación de PPH₂O a VPH₂O

El cálculo de la relación de presión parcial de agua en la fase de gas respecto a la presión de vapor es un cálculo directo a partir de los resultados de las Etapas C y D.

Relación = PPH₂O(z)/VPH₂O(z) donde

PPH₂O(z) es la presión parcial de agua a una distancia z desde la entrada del lecho del catalizador.

10 VPH₂O(z) es la presión de vapor de agua a una distancia z desde la entrada del lecho del catalizador.

Los resultados de un cálculo de ejemplo se muestran a continuación.

Posición Axial (z), m	1,33	2,33	3,57	4,57	5,73	6,73	7,07	9,07	10,33	11,33	m
Presión Parcial de Agua	0,111	0,121	0,133	0,143	0,153	0,162	0,165	0,182	0,192	0,200	bar a
Presión de Vapor de Agua	31,5	32,3	33,2	34,0	34,9	35,7	36,0	37,7	38,8	39,7	bar a
Relación PPH ₂ O/VPH ₂ O	0,00352	0,00375	0,00401	0,00419	0,00439	0,00454	0,00458	0,00483	0,00495	0,00503	

Si los valores en la tabla anterior superan 0,004, entonces se esperaría que el catalizador mostrara una disminución acelerada que resulta de la presencia de agua.

15 II. Proceso para preparar óxido de olefina

Aunque el presente proceso de epoxidación puede llevarse a cabo de muchas maneras, se prefiere que se lleve a cabo como un proceso en fase de gas, es decir, un proceso en el que la alimentación se pone en contacto en la fase de gas con el catalizador que está presente como un material sólido, típicamente en un lecho empaquetado. Generalmente, el proceso se lleva a cabo como un proceso continuo.

La olefina para uso en el presente proceso de puede ser cualquier olefina, tal como una olefina aromática, por ejemplo estireno, o una di-olefina, ya sea conjugada o no, por ejemplo 1,9-decadieno ó 1,3-butadieno. Típicamente, la olefina es una mono olefina, por ejemplo 2-buteno o isobuteno. Preferiblemente, la olefina es una mono- α -olefina, por ejemplo 1-buteno o propileno. La olefina más preferida es etileno.

- 5 El contenido de olefina de la alimentación es típicamente entre 15 y 50 por ciento en moles, respecto a la alimentación total. En realizaciones preferidas, entre otras, el contenido de olefina de la alimentación se mantiene en un valor de al menos 25% en moles. Típicamente, el contenido de olefina de la alimentación se mantiene en el valor como se define durante al menos un periodo que es suficiente para lograr una producción de óxido de olefina de al menos 1.000 kmoles, más típicamente al menos 5.000 kmoles, lo más típicamente al menos 10.000 kmoles, de
10 óxido de olefina por m³ de lecho de catalizador, preferiblemente hasta el final de la vida útil del catalizador, que es cuando el catalizador se cambiará y/o rejuvenecerá. Tal y como se usa en la presente memoria, la alimentación se considera que es la composición que se pone en contacto con el catalizador.

- 15 La oxidación directa de una olefina al óxido de olefina correspondiente puede estar basada en aire o basada en oxígeno, véase la Kirk-Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a ed., Vol. 9 (1980) p. 445 a 447, y Encyclopedia of Catalysts, Vol. 3 (2003) p. 246-264. En los procesos basados en aire, el aire o aire enriquecido con oxígeno se alimenta directamente al sistema mientras en los procesos basados en oxígeno se emplea oxígeno de alta pureza (por encima de 95% en moles) como la fuente del agente oxidante. Actualmente, la mayor parte de las plantas de producción de óxido de etileno están basadas en oxígeno y ésta es la realización preferida de la presente invención.

- 20 El contenido de oxígeno de la alimentación está en el intervalo amplio de 3 a 20% en moles, preferiblemente de 5 a 12% en moles, respecto a la alimentación total.

- Con el fin de permanecer fuera del límite de inflamabilidad de la mezcla de reacción, el contenido de oxígeno de la alimentación se equilibra habitualmente con el contenido de olefina. Los intervalos reales de operación segura dependen, junto con la composición de gas (reactantes y gases de equilibrio), también de las condiciones de la
25 planta individual tal como temperatura y presión.

Además de la olefina y el oxígeno, la alimentación puede contener uno o más componentes opcionales, tal como dióxido de carbono, un modificador de la reacción (moderador), un co-modificador de la reacción (co-moderador) y gases inertes de equilibrio.

- 30 El dióxido de carbono es un sub-producto del proceso de oxidación de olefinas. Como la olefina no convertida se recicla continuamente, y como el dióxido de carbono en la alimentación tendrá un efecto adverso en la actividad del catalizador, la acumulación de dióxido de carbono se evitará mediante la eliminación continua de dióxido de carbono del gas de reciclado. Esto puede hacerse venteando y absorbiendo continuamente el dióxido de carbono formado. Las concentraciones actuales de dióxido de carbono en la corriente de gas de alimentación tan bajas como 0,2-0,3% en moles son prácticas, aunque cantidades tan altas como 3% en moles se encuentran frecuentemente en la
35 práctica.

- Los modificadores y co-modificadores de la reacción pueden añadirse a la alimentación para incrementar la selectividad, suprimir la oxidación no deseable de olefina y del óxido de olefina a dióxido de carbono y agua. Se sabe que muchos compuestos orgánicos, especialmente haluros orgánicos, pero también aminas, amoniaco, compuestos organometálicos e hidrocarburos aromáticos, son efectivos a este respecto. Los haluros orgánicos son
40 los modificadores de la reacción preferidos y son efectivos sin suprimir la reacción deseada cuando se usan en cantidades que varían de 0,1 a 25 partes por millón en volumen (ppmv), en particular de 0,3 a 20 ppmv, respecto a la alimentación total. Dependiendo del catalizador que contiene plata empleado, el contenido de modificador de la reacción de la alimentación puede optimizarse de vez en cuando durante la operación si quiere mantenerse la máxima selectividad que se puede conseguir. Los haluros orgánicos preferidos son cloro hidrocarburos o bromo hidrocarburos C₁ a C₈. Más preferiblemente, se seleccionan del grupo de cloruro de metilo, cloruro de etilo, dicloruro de etileno, dibromuro de etileno, cloruro de vinilo o una mezcla de éstos. Los modificadores de la reacción más preferidos con cloruro de etilo y dicloruro de etileno.

- Típicamente, al incrementarse el nivel de moderador haluro orgánico, la actividad de catalizador disminuye, y la selectividad del catalizador pasa a través de un máximo. Por lo tanto, la operación típica de una planta de óxido de etileno implica mantener el nivel del moderador para mantener esta selectividad óptima. Como se describe en la Pat.
50 US No. 7.193.094, al cambiar la composición del hidrocarburo, el nivel del moderador también tiene que cambiarse, con el fin de mantener la operación a una selectividad máxima. Asimismo, al incrementarse la temperatura del catalizador, también es necesario incrementar el nivel del moderador. Esta presente invención enseña que, al cambiar la concentración de agua en el lecho del catalizador, también es necesario re-optimizar el nivel del moderador, independientemente de si ha cambiado o no la temperatura del catalizador o la composición de hidrocarburo. Se ha encontrado que, con catalizadores frescos, el incremento en el nivel de agua daba lugar a casi
55 no cambio en la actividad del catalizador (es decir, temperatura de operación a una tasa fija de producción de EO), pero sin embargo fue necesario disminuir significativamente el nivel de moderador con el fin de mantener una operación óptima. Prácticamente, los cambios en los niveles de cloruro menores de 0,2 ppm tendrán un impacto en

el rendimiento del catalizador que no puede medirse de manera precisa. Se ha encontrado que el incremento en el nivel de agua de entrada en un 1% típicamente requirió una reducción en el nivel óptimo de moderador entre 0,1 y 1,2 ppm, de promedio 0,6 ppm. Si un cambio razonable en el moderador es 0,2 ppm, entonces los cambios en los niveles de agua de entrada de más de 0,333% se esperaría que requirieran un cambio en el moderador de más de 0,2 ppm y así se requeriría una re-optimización del nivel de moderador. Estos incrementos en el agua de entrada de 1% fueron equivalentes a los incrementos de nivel de agua de salida de 1,1%. Así, si un cambio razonable del moderador es 0,2 ppm, entonces los cambios en los niveles de agua de salida de más de 0,367% se esperaría que requirieran un cambio en el moderador de más de 0,2 ppm y así se requeriría una re-optimización del nivel de moderador. La re-optimización puede hacerse en el nivel del moderador una vez cambian los niveles de entrada o salida para tener un nivel incrementado de más de 0,4%.

Los gases inertes de equilibrio habitualmente presentes en la alimentación comprenden, por ejemplo, nitrógeno, argón, y/o hidrocarburos saturados tal como metano o etano. Si se usa como lastre etano, el moderador cloruro requerido será significativamente mayor.

"GHSV", o Velocidad Espacial del Gas por Hora, es la unidad de volumen de gas a temperatura y presión estándar (0°C, 1 atm, es decir, 101,3 kPa) que pasa sobre una unidad de volumen del catalizador empaquetado por hora. Preferiblemente, si el proceso se lleva a cabo como un proceso en fase de gas, el GHSV está en el intervalo de 1.500 a 10.000. La presión de entrada del reactor está preferiblemente en el intervalo de 1.000 a 3.500 kPa.

La temperatura de la reacción está típicamente entre aproximadamente 210°C. y 325°C, desde el inicio de la operación hasta el final de la operación. Las temperaturas de inicio y final preferidas dependen del diseño de la planta de EO particular y del catalizador de EO particular empelado. Típicamente, la temperatura de la reacción se opera a un valor que es suficiente para llevar a cabo una producción de óxido de olefina de 10.000 a 250.000 kg-mol por m³ de lecho de catalizador, preferiblemente hasta el final de la vida útil del catalizador, que es cuando el catalizador se cambiará y/o rejuvenecerá.

El presente proceso puede ponerse en marcha usando procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, de Pat. U.S. No. 4.874.879, Pat. U.S. No. 5.155.242, Pat. U.S. No. 6.717.001 y Pub. de Solic. de Pat. US 2009/0281339 que se incorporan en la presente memoria por referencia.

El material del soporte de los catalizadores soportados que contienen plata puede seleccionarse de un amplio rango de materiales convencionales que se consideran inertes en presencia de la alimentación de la oxidación de olefina, productos y condiciones de reacción. Dichos materiales convencionales pueden ser naturales o artificiales y pueden incluir óxidos de aluminio, magnesia, circonia, sílice, carburo de silicio, arcillas, piedra pómez, zeolitas y carbón. La alfa alúmina es el material más preferido para uso como el ingrediente principal del soporte poroso.

El soporte es típicamente poroso y tiene preferiblemente un área superficial, como se mide por el método B.E.T., de menos de 20 m²/g y más en particular de 0,05 a 20 m²/g. Preferiblemente, el área superficial por B.E.T. del soporte está en el intervalo de 0,1 a 10, más preferiblemente de 0,1 a 3,0 m²/g. El método B.E.T. para medir el área superficial se ha descrito con detalle por Brunauer, Emmet y Teller en J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309 316.

El catalizador comprende plata como un metal catalíticamente activo. Se obtiene actividad catalítica apreciable empleando un contenido de plata del catalizador de al menos 10 g/kg, respecto al peso del catalizador. Preferiblemente, el catalizador comprende plata en una cantidad de 50 a 500 g/kg, más preferiblemente de 100 a 400 g/kg, respecto al peso del catalizador.

El catalizador preferiblemente comprende, además de plata, un elemento o compuesto adicional de ésta. Los elementos adicionales elegibles pueden seleccionarse del grupo de nitrógeno, azufre, fósforo, boro, flúor, metales del Grupo IA, metales del Grupo IIA, renio, molibdeno, tungsteno, cromo, titanio, hafnio, circonio, vanadio, talio, torio, tantalio, niobio, galio y germanio y mezclas de éstos. Preferiblemente, los metales del Grupo IA se seleccionan de litio, potasio, rubidio y cesio. Lo más preferiblemente, el metal del Grupo IA es litio, potasio y/o cesio. Preferiblemente, los metales del Grupo IIA se seleccionan de calcio y bario. Típicamente, el elemento adicional está presente en el catalizador en una cantidad de 0,01 a 500 mmoles/kg, más típicamente de 0,05 a 100 mmoles/kg, calculada como el elemento en el catalizador total. Cuando sea posible, el elemento adicional puede proporcionarse de manera adecuada como un oxianión, por ejemplo, como un perrenato, sulfato, nitrato, nitrito, borato o molibdato, en forma de sal o ácido. Las sales de los metales del Grupo IA o metales del Grupo IIA son adecuadas.

Los catalizadores que contienen plata altamente selectivos soportados preferidos que se van a usar en la presente invención son catalizadores que contienen renio. Dichos catalizadores se conocen de la Pat. U.S. No. 4.766.105 y Pat. U.S. No. 4.761.394, que se incorporan en la presente memoria por referencia. De forma general, estos catalizadores contienen una cantidad catalíticamente efectiva de plata, una cantidad promotora de renio o compuesto de éste, una cantidad promotora de al menos un metal o compuesto de éste adicional y opcionalmente una cantidad co- promotora de un co-promotor de renio seleccionado de tungsteno, molibdeno, cromo, azufre, fósforo, boro, y compuestos de éstos. Más específicamente, al menos un metal adicional de estos catalizadores que contienen renio se selecciona del grupo de metales del Grupo IA, metales del Grupo IIA, titanio, hafnio, circonio, vanadio, talio, torio, tantalio, niobio, galio y germanio y mezclas de éstos. Preferiblemente, al menos un metal

adicional se selecciona de metales del Grupo IA tal como litio, potasio, rubidio y cesio y/o de metales del Grupo IIA tal como calcio y bario. Lo más preferiblemente, es litio, potasio y/o cesio.

5 Las cantidades preferidas de los componentes de estos catalizadores que contienen renio son, cuando se calcula como el elemento en el catalizador total: plata de 10 a 500 g/kg, más preferiblemente de 10 a 400 g/kg, renio de 0,01 a 50 mmoles/kg, metal o metales adicionales de 10 a 3.000 mg/kg, y co-promotor de renio opcional de 0,1 a 10 mmoles/kg.

10 Más preferiblemente, el contenido de renio de estos catalizadores es al menos 0,5 mmoles/kg, en particular al menos 1,0 mmol/kg, más en particular al menos 1,5 mmoles/kg, cuando se calcula como el elemento en el catalizador total. Más preferiblemente, el contenido de renio de estos catalizadores es como máximo 40 mmoles/kg, cuando se calcula como el elemento en el catalizador total. Alternativamente, el contenido de renio de estos catalizadores, expresado respecto al área superficial del soporte, es preferiblemente al menos 0,0005 mmoles/m², en particular al menos 0,001 mmoles/m², más en particular al menos 0,0015 mmoles/m². Preferiblemente, el contenido de renio de estos catalizadores es como máximo 0,1 mmoles/m², más preferiblemente como máximo 0,05 mmoles/m², respecto al área superficial del soporte.

15 Tal y como se usa en la presente memoria, la cantidad de metal del Grupo IA presente en los catalizadores se considera que es la cantidad en tanto como puede extraerse de los catalizadores con agua desionizada a 100°C. El método de extracción implica extraer una muestra de 10 gramos del catalizador tres veces calentándola en partes de 20 ml de agua desionizada durante 5 minutos a 100°C y determinando en los extractos combinados los metales relevantes usando un método conocido, por ejemplo, espectroscopía de absorción atómica.

20 Tal y como se usa en la presente memoria, la cantidad del metal del Grupo IIA presente en los catalizadores se considera que es la cantidad en tanto como puede extraerse de los catalizadores con ácido nítrico al 10% p en agua desionizada a 100°C. El método de extracción implica extraer una muestra de 10 gramos del catalizador hirviéndola con una parte de 100 ml de ácido nítrico al 10% p durante 30 minutos (1 atm., es decir, 101,3 kPa) y determinando en los extractos combinados los metales relevantes usando un método conocido, por ejemplo, espectroscopía de absorción atómica. Se hace referencia a la Pat. U.S. No. 5.801.259, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

30 El óxido de olefina producido puede recuperarse o retirarse usando métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, absorbiendo el óxido de olefina en agua y opcionalmente recuperando el óxido de olefina de la disolución acuosa por destilación. Al menos una parte de la disolución acuosa que contiene el óxido de olefina puede aplicarse en un proceso posterior para convertir el óxido de olefina en un 1,2-diol, un 1,2-diol éter o una alcanolamina.

35 Una descripción del proceso EO, incluyendo los diferentes recipientes y etapas del proceso se describe y discute respecto a la Figura 3 en Pub. de Solic. de Pat. US 2009/0234144, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia. Como se describe allí, una corriente de alimentación que comprende etileno y oxígeno se carga en el lado del tubo del intercambiador de calor de carcasa y tubos en el que se pone en contacto con el lecho del catalizador contenido en él. El intercambiador de calor de carcasa y tubos se opera típicamente de una manera que permite un flujo ascendente o descendente de gas a través del lecho del catalizador. El calor de la reacción se elimina y se consigue el control de la temperatura de la reacción, esto es, la temperatura en el lecho del catalizador, por el uso de un fluido de transferencia de calor, por ejemplo, aceite, queroseno o agua, que se carga en el lado de la carcasa del intercambiador de calor de carcasa y tubos y el fluido de transferencia de calor se retira de la carcasa del intercambiador de calor de carcasa y tubos. El producto de la reacción que comprende óxido de etileno, etileno sin reaccionar, oxígeno sin reaccionar y otros productos de la reacción tal como dióxido de carbono y agua, se retira de los tubos del sistema del reactor del intercambiador de calor de carcasa y tubos y pasa a un sistema de separación. El sistema de separación proporciona la separación de óxido de etileno de etileno y dióxido de carbono y agua - típicamente esto implica una sección de recuperación o retirada de EO, una sección de absorción de CO₂ y una sección de eliminación de CO₂.

45 El óxido de olefina producido en el proceso de epoxidación puede convertirse en un 1,2-diol, en un 1,2-diol éter, en un 1,2-carbonato o en una alcanolamina. La conversión en el 1,2-diol o el 1,2-diol éter puede comprender, por ejemplo, hacer reaccionar el óxido de olefina con agua, usando adecuadamente un catalizador básico o ácido. Por ejemplo, para preparar predominantemente el 1,2-diol y menos 1,2-diol éter, el óxido de olefina puede hacerse reaccionar con un exceso molar de diez veces de agua, en una reacción en fase líquida en presencia de un catalizador ácido, por ejemplo, 0,5 a 1,0% en peso de ácido sulfúrico, basado en la mezcla de reacción total, a 50-70°C a 1 bar absoluto, o en una reacción en fase de gas a 130-240°C y 20-40 bares absoluto, preferiblemente en ausencia de un catalizador. Si la proporción de agua se disminuye, la proporción de 1,2-diol éteres en la mezcla de reacción se incrementa. Los 1,2-diol éteres así producidos pueden ser un di-éter, tri-éter, tetra-éter o un éter subsiguiente. Pueden prepararse 1,2-diol éteres alternativos convirtiendo el óxido de olefina con un alcohol, en particular un alcohol primario, tal como metanol o etanol, reemplazando al menos una parte del agua por el alcohol.

55 El óxido de olefina puede convertirse en el 1,2-carbonato correspondiente haciendo reaccionar el óxido de olefina con dióxido de carbono. Si se desea, puede prepararse un 1,2-diol haciendo reaccionar posteriormente el 1,2-

carbonato con agua o un alcohol para formar el 1,2-diol. Para los métodos aplicables, se hace referencia a Pat. U.S. No. 6.080.897, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

5 La conversión en la alcanolamina puede comprender hacer reaccionar el óxido de olefina con una amina, tal como amoniaco, una alquil amina o una dialquilamina. Puede usarse amoniaco anhidro o acuoso. El amoniaco anhidro se usa típicamente para favorecer la producción de monoalcanolamina. Para los métodos aplicables en la conversión del óxido de olefina en la alcanolamina, puede hacerse referencia, por ejemplo, a Pat. U.S. No. 4.845.296, que se incorpora en la presente memoria por referencia.

10 El 1,2-diol y el 1,2-diol éter puede usarse en una gran variedad de aplicaciones industriales, por ejemplo, en los campos de alimentos, bebidas, tabaco, cosméticos, polímeros termoplásticos, sistemas de resinas curable, detergentes, sistemas de transferencia de calor, etc. La alcanolamina puede usarse, por ejemplo, en el tratamiento ("endulzamiento") del gas natural.

15 A no ser que se especifique otra cosa, los compuestos orgánicos mencionados en la presente memoria, por ejemplo, las olefinas, 1,2-dioles, 1,2-diol éteres, 1,2-carbonatos, alcanolaminas y haluros orgánicos, tienen típicamente como máximo 40 átomos de carbono, más típicamente como máximo 20 átomos de carbono, en particular como máximo 10 átomos de carbono, más en particular como máximo 6 átomos de carbono. Como se define en la presente memoria, los intervalos para los números de átomos de carbono (es decir, número de carbonos) incluyen los números especificados para los límites de los intervalos.

20 Habiendo descrito generalmente la invención, puede obtenerse una comprensión adicional por referencia a los ejemplos siguientes, que se proporcionan sólo para propósitos de ilustración y no se pretende que sean limitantes a no ser que se especifique otra cosa.

Ejemplos

Ejemplo 1. Determinación de la relación de $\text{PPH}_2\text{O}/\text{VPH}_2\text{O}$ y comparación con concentración superficial relativa de cesio y rendimiento del catalizador post-mortem.

25 Los parámetros necesarios para realizar los cálculos para este ejemplo se proporcionan en la Tabla 1. Nota, las Etapas A-E son etapas de operación en planta y datos de operación adjuntos. La Etapa F es un análisis post-mortem del catalizador.

Presión de Entrada del Reactor	bara	15,0
Presión de Salida del Reactor	bara	13,3
Longitud Total del Tubo	m	12,8
Fracción Molar de H_2O en la Entrada del Reactor	frac.	0,0040
Fracción molar de CO_2 en la Entrada	frac.	0,0310
Fracción molar de CO_2 en la Salida	frac.	0,0437

Perfil Axial de Temperatura

30 La Planta EO (referida como la Planta W) usada en este ejemplo tiene múltiples termopares en múltiples tubos del reactor lo que permite una medida directa y detallada del perfil de temperatura del catalizador. Las temperaturas medidas a 2,1, 6,6, 10,4, 12,3 y 12,8 metros desde la entrada del tubo del reactor se usaron para comparación ya que las muestras de catalizador se recogieron de cada una de esas posiciones. El catalizador empleado en este ejemplo fue catalizador con alto contenido de plata en alúmina que tiene un contenido de plata de aproximadamente 27% en peso, y que contiene promotores incluyendo cesio, litio, tungsteno y renio.

35 Perfil Axial de Presión

Las presiones de gas a la entrada y salida se midieron para el reactor y el procedimiento indicado en la Etapa B anterior se usó para calcular la presión en cada una de las cinco posiciones axiales (2,1, 6,6, 10,4, 12,3 y 12,8 metros desde la entrada del lecho del catalizador).

ES 2 653 712 T3

Perfil Axial de la Presión Parcial de H₂O

• La fracción molar de agua a la entrada estaba disponible a partir de medidas directas hechas por el método de titulación de Karl Fischer y se confirmaron por cálculos del proceso de la fracción molar de agua de entrada. Véase, por ejemplo, ASTM E203-08.

- 5 • Las medidas directas de la fracción molar de agua a la salida no estaban disponibles, de manera que se usaron la estequiometría de la reacción y las concentraciones medidas de CO₂ para determinar la fracción molar de agua en la salida del reactor como se explica en la Etapa C anterior.

• El perfil axial de presión parcial de H₂O se calculó como se describe en Etapa C, usando los perfiles axiales de temperatura y presión y fracciones molares de H₂O a la entrada y salida.

10 Perfil Axial de Presión de Vapor de H₂O

El perfil axial de la presión de vapor de H₂O se calculó como se describe en Etapa D anterior usando el perfil axial de temperatura medido y la correlación de presión de vapor referenciada.

Cálculo de la Relación de Presión Parcial de H₂O a Presión de Vapor de H₂O

- 15 El resultado del perfil axial de presión parcial de H₂O se dividió por los resultados del perfil axial de presión de vapor de H₂O para proporcionar el perfil axial de la relación de presión parcial de H₂O a la presión de vapor de H₂O en el lecho del catalizador.

Análisis de Muestras de Catalizador

- 20 Se llevó a cabo espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en las muestras de 2,1, 6,6, 10,4, 12,3 y 12,8 metros desde la entrada del tubo del reactor y la concentración superficial relativa de cesio se determinó como se describe más adelante. El ensayo de rendimiento del microrreactor se llevó a cabo en cada muestra y la diferencia de selectividad como se describe más adelante se determinó para cada muestra.

Caracterización de Muestras de Catalizador Gastado

Cálculo de la Concentración Superficial Relativa de Cesio

- 25 Las etapas siguientes proporcionan una descripción completa de la metodología requerida para determinar la concentración superficial de cesio (o cualquier otro promotor) remanente en el catalizador después de operación en un reactor.

i. Una vez se apaga un reactor, el catalizador debe retirarse en secciones y muestras claramente marcadas de manera que se conoce la posición axial precisa (o distancia desde la entrada) que la muestra ocupó en el lecho del catalizador.

- 30 ii. Las muestras de múltiples secciones se machacan y homogenizan antes de tomar sub-muestras pequeñas.

iii. Las sub-muestras se analizan entonces por Espectroscopía de Fotoelectrónica de rayos X (XPS) para determinar la concentración promedio de cesio en la superficie del catalizador machacado.

- 35 iv. Los análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X se realizaron en un espectrómetro fotoelectrónico de rayos X VG ESCALAB mkII. Se usaron rayos X no monocromatizados Al K α (1.484,6 eV) como la fuente de excitación. El analizador de energía cinética de electrón fue un analizador de sector esférico de 150 grados equipado con un sistema de detección de tres channeltron. Todos los espectros se obtuvieron en el modo de energía de paso constante del analizador y la energía de paso se ajustó a 50 eV. Antes del análisis, las muestras se machacaron ligeramente con un mortero y mano y se montaron en un porta muestras usando cinta de doble cara. El área de análisis fue aproximadamente 3 mm X 5 mm. El pico A12s se usó para corrección de carga y se corrigió a 118,9 eV.
- 40 Se usaron líneas basales lineales para medir las alturas de los picos. Las intensidades de los picos se convirtieron en valores molares relativos usando factores de sensibilidad (SF) derivados empíricamente y la relación siguiente:

$$\text{Número relativo de átomos} = \frac{(\text{Intensidad Cs3d5}/(\text{SF Cs3d5}) \text{ veces } 100)}{(\text{Intensidad A12s}/\text{SF A12s})}$$

El número relativo de átomos de Cs medido para cada muestra se normalizó con el valor de entrada.

Ensayo de Rendimiento de Muestras de Catalizador Gastado

- 45 1. Las muestras tomadas de cada posición axial en el reactor se machacaron y se cargaron 1-5 g en microrreactores.

2. Cada muestra se ensayó en un microrreactor en condiciones promedio similares a las que el catalizador experimentó durante la operación en el reactor comercial.

3. La selectividad para la conversión de etileno a óxido de etileno se determinó en estas condiciones de operación.

Los resultados para el Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 2 y Figura 1.

Distancia desde la Entrada de los Tubos del Reactor	m	2,1	6,6	10,4	12,3	12,8
Temperatura del Gas en el Lecho del Catalizador	°C	252	259	264	266	244
Presión del Gas en el Lecho del Catalizador	bara	14,7	14,1	13,6	13,3	13,3
Presión Parcial de H ₂ O	bara	0,089	0,148	0,193	0,215	0,220
Presión de Vapor de H ₂ O	bara	41,19	45,90	49,67	51,87	35,73
Relación		0,0022	0,0032	0,0039	0,0041	0,0061
Concentración Superficial Relativa de Cesio		1,00	1,00	0,85	0,63	0,50
Diferencia de Selectividad en Ensayo Post Mortem		0,0	0,0	0,0	-1,5	-9,1

5

Como se muestra en la Tabla 2, la temperatura a 12,8 metros desde la entrada del tubo del reactor es sólo 244°C, que es el resultado de la inyección de queroseno frío cerca de la salida del reactor. Los resultados mostrados en la Tabla 2 revelan dramáticamente que cuando la relación de PPH₂O/VPH₂O es menor de 0,0040, hay un envejecimiento uniforme del catalizador y ausencia de déficit de selectividad debido a la operación en concentraciones excesivas de vapor de agua. Cuando la relación de PPH₂O/VPH₂O es mayor de 0,0040 hay una diferencia de selectividad negativa indicando una pérdida en selectividad.

10

Ejemplo 2. Cambio de los niveles de moderador al cambiar los niveles de agua

El Ejemplo 2 muestra el impacto en niveles óptimos de moderador con varios catalizadores al cambiar el nivel de agua de entrada:

15 Un catalizador que contiene Re disponible comercialmente con 13,2% en peso de plata se operó en un reactor de laboratorio en las condiciones siguientes: composición (seca) de entrada de 7,3% O₂, 30,9% C₂H₄, y 1,6% CO₂, con 18,3 barg de presión de entrada, y 3.900 velocidad espacial de gas por hora, controlando la temperatura para mantener un ΔEO de 2,50%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 0,93% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 22%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 2,01% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 26%. Los niveles de agua de salida correspondientes para los tres casos fueron 0,64%, 1,73%, y 3,07%.

20

25 Un catalizador que contiene Re disponible comercialmente con 17,5% en peso de plata se operó en un reactor de laboratorio en las condiciones siguientes: composición (seca) de entrada de 7,3% O₂, 30,9% C₂H₄, y 1,6% CO₂, con 17,8 barg de presión de entrada, y 4.000 velocidad espacial de gas por hora, controlando la temperatura para mantener un ΔEO de 2,49%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 0,95% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 20%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 2,04% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 28%. Los niveles de agua de salida correspondientes para los tres casos fueron 0,58%, 1,62%, y 3,10%.

25

30 Un catalizador que contiene Re disponible comercialmente con 27,5% en peso de plata se operó en un reactor de laboratorio en las condiciones siguientes: composición (seca) de entrada de 7,3% O₂, 30,9% C₂H₄, y 1,6% CO₂, con 17,8 barg de presión de entrada, y 3.460 velocidad espacial de gas por hora, controlando la temperatura para mantener un ΔEO de 2,48%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 0,96% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 21%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 2,05% y

30

re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 27%. Los niveles de agua de salida correspondientes para los tres casos fueron 0,62%, 1,77%, y 2,88%.

5 Un catalizador que contiene Re y SO₄ disponible comercialmente con 17,5% en peso de plata se operó en un reactor de laboratorio en las condiciones siguientes: composición (seca) de entrada de 7,3% O₂, 30,9% C₂H₄, y 1,6% CO₂, con 18,3 barg de presión de entrada, y 4.000 velocidad espacial de gas por hora, controlando la temperatura para mantener un ΔEO de 2,48%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 0,96% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 30%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 2,05% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 28%. Los niveles de agua de salida correspondientes para los tres casos fueron 0,57%, 1,68%, y 3,16%.

10 Un catalizador que contiene Re disponible comercialmente con 29,0% en peso de plata se operó en un reactor de laboratorio en las condiciones siguientes: composición (seca) de entrada de 7,5% O₂, 25,4% C₂H₄, y 3,9% CO₂, con 19,0 barg de presión de entrada, y 4.900 velocidad espacial de gas por hora, controlando la temperatura para mantener un ΔEO de 1,91%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 0,90% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 11%. Cuando el nivel de agua de entrada se incrementó de 0% a 2,01% y re-optimizó, el nivel óptimo de moderador disminuyó un 10%. Los niveles de agua de salida correspondientes para los tres casos fueron 0,50%, 1,49%, y 2,76%.

Ejemplo 3. Determinación de la relación de PPH₂O/VPH₂O y comparación con la concentración superficial relativa de cesio y rendimiento del catalizador post-mortem.

20 Los parámetros necesarios para realizar los cálculos para este ejemplo se proporcionan en la Tabla 3. Nota, las Etapas A-E son etapas de operación en la planta y los datos de operación adjuntos. La Etapa F es un análisis post-mortem del catalizador.

Presión de Entrada del Reactor	bara	22,5
Presión de Salida del Reactor	bara	21,1
Longitud Total del Tubo	m	12,0
Fracción Molar de H ₂ O en la Entrada del Reactor	frac.	0,0034
Fracción molar de CO ₂ en la Entrada	frac.	0,0034
Fracción molar de CO ₂ en la Salida	frac.	0,0135

Perfil Axial de Temperatura

25 La planta EO (referida como Planta X) usada en este ejemplo usa reactores refrigerados con agua y tiene una medida de la temperatura de gas a la salida que es representativa de la temperatura del catalizador desde la posición 1,5 m en el lecho del catalizador a la salida del lecho del catalizador. Así, la temperatura del catalizador para cada posición a 1,5, 2,7, 5, 10,2, y 10,8 metros se asume que es igual a la temperatura del gas a la salida medida para el reactor. El catalizador empleado en este ejemplo fue un catalizador de plata en alúmina que tiene un contenido de plata de aproximadamente 13% en peso, y que contiene promotores incluyendo cesio, litio, tungsteno y renio.

Perfil Axial de Presión

Las presiones de gas a la entrada y salida se midieron para el reactor y el procedimiento indicado en la Etapa B anterior se usó para calcular la presión en cada una de las cinco posiciones axiales (1,5, 2,7, 5, 10,2, y 10,8 metros desde la entrada del lecho del catalizador).

35 Perfil Axial de la Presión Parcial de H₂O

- La fracción molar de agua a la entrada estaba disponible a partir de medidas directas hechas por el método de titulación de Karl Fischer y se confirmaron por cálculos del proceso de la fracción molar de agua de entrada. Véase, por ejemplo, ASTM E203-08.

40 • Las medidas directas de la fracción molar de agua a la salida no estaban disponibles, de manera que se usaron la estequiometría de la reacción y las concentraciones medidas de CO₂ para determinar la fracción molar de agua en la salida del reactor como se explica en la Etapa C anterior.

• El perfil axial de presión parcial de H₂O se calculó como se describe en Etapa C, usando el perfil axial de presión y fracciones molares de H₂O a la entrada y salida.

Perfil Axial de Presión de Vapor de H₂O

5 El perfil axial de la presión de vapor de H₂O se calculó como se describe en Etapa D anterior usando el perfil axial de temperatura medido y la correlación de presión de vapor referenciada.

Cálculo de la Relación de Presión Parcial de H₂O a Presión de Vapor de H₂O

El resultado del perfil axial de presión parcial de H₂O se dividió por los resultados del perfil axial de presión de vapor de H₂O para proporcionar el perfil axial de la relación de presión parcial de H₂O a la presión de vapor de H₂O en el lecho del catalizador.

10 Análisis de Muestras de Catalizador

Se llevó a cabo espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en las muestras de 1,5, 2,7, 5, 10,2, y 10,8 metros desde la entrada del tubo del reactor y la concentración superficial relativa de cesio se determinó como se describe más adelante. El ensayo de rendimiento del microrreactor se llevó a cabo en cada muestra y la diferencia de selectividad como se describe más adelante se determinó para cada muestra.

15 Caracterización de Muestras de Catalizador Gastado

Se realizó un análisis similar al hecho en el Ejemplo 1 en las muestras de catalizador gastado del Ejemplo 3. Los resultados para el Ejemplo 3 se muestran en la Tabla 4 y Figura 2.

Tabla 4. Valores de perfil axial medidos y calculados para la Planta X.

Distancia desde la Entrada de los Tubos del Reactor	m	1,5	2,7	5,0	10,2	10,8
Temperatura del Gas en el Lecho del Catalizador	°C	242,6	242,6	242,6	242,6	242,6
Presión del Gas en el Lecho del Catalizador	bara	22,3	22,2	21,9	21,3	21,3
Presión Parcial de H ₂ O	bara	0,104	0,126	0,166	0,255	0,265
Presión de Vapor de H ₂ O	bara	34,95	34,95	34,95	34,95	34,95
Relación		0,0030	0,0036	0,0048	0,0073	0,0076
Concentración Superficial Relativa de Cesio		1,00	0,94	0,82	0,82	0,79
Diferencia de Selectividad en Ensayo Post Mortem		0,0	0,0	-0,9	-0,8	-1,8

20 La FIG. 2 representa la relación entre selectividad y concentración superficial relativa de cesio a varias relaciones de la presión parcial de agua sobre la presión de vapor de agua para la Planta X.

Los resultados mostrados en la Tabla 4 revelan que cuando la relación de PPH₂O/VPH₂O es menor de 0,0040, hay un envejecimiento uniforme y reducido del catalizador respecto a las posiciones donde la relación de PPH₂O/VPH₂O es > 0,0040. Cuando la relación de PPH₂O/VPH₂O es mayor de 0,0040 hay una diferencia de selectividad negativa indicando una pérdida en selectividad.

25 Ejemplo 4. Determinación de la relación de PPH₂O/VPH₂O y comparación con la concentración superficial relativa de cesio y rendimiento del catalizador post-mortem.

Los parámetros necesarios para realizar los cálculos para este ejemplo se proporcionan en la Tabla 5. Nota, Las Etapas A-E son etapas de operación en la planta y datos de operación adjuntos. La Etapa F es un análisis post-mortem del catalizador.

30

Tabla 5. Parámetros Usados para el Cálculo de la Relación de Presión Parcial de H ₂ O a la Presión de Vapor de H ₂ O para la Planta X		
Presión de Entrada del Reactor	bara	16,8
Presión de Salida del Reactor	bara	15,2
Longitud Total del Tubo	m	12,0
Fracción Molar de H ₂ O en la Entrada del Reactor	frac.	0,0033
Fracción molar de CO ₂ en la Entrada	frac.	0,0548
Fracción molar de CO ₂ en la salida	frac.	0,0719

Perfil Axial de Temperatura

La Planta EO (referida como Planta Y) usada en este ejemplo usa reactores refrigerados con queroseno y tiene medidas de la temperatura del gas a la salida, medidas de la temperatura del refrigerante, y está disponible una diferencia en la temperatura pico entre la temperatura del catalizador y refrigerante. Esta planta también devuelve queroseno sub-refrigerado a la parte inferior del reactor para reducir la temperatura del gas en la salida del reactor. Para aproximar el perfil axial de la temperatura del gas en el lecho del catalizador en este caso, se asumió que la temperatura del gas a 1 metro desde la entrada del tubo del reactor era igual a la temperatura del refrigerante de 267°C, medida en la planta. Entonces, la diferencia en el pico de temperatura (PTD) de 16,5°C se asumió que ocurría a una posición de 11,3 metros desde la entrada del tubo del reactor. La interpolación lineal siguiente se usó para estimar la temperatura del gas en varias posiciones entre los puntos de 1 metro y 11,3 metros en el lecho del catalizador.

$$\text{Temperatura del Gas}(z) = \text{Temperatura del Refrigerante } (^\circ\text{C}) + \text{Diferencia en el Pico de Temperatura } (^\circ\text{C}) \text{ veces } (z - 1 \text{ (metro)}) / (11,3 \text{ (metros)} - 1 \text{ (metro)})$$

por ejemplo,

$$\text{Temperatura del Gas } (3,4 \text{ m}) = 267,3 + 16,5 \text{ veces } (3,4 - 1) / (11,3 - 1) = 271^\circ\text{C}$$

Donde, Temperatura del Gas (z) es la temperatura del gas en la posición axial z en el lecho del catalizador y se usa para posiciones desde 1 a 11,3 metros desde la entrada del tubo del reactor. El valor de z es la distancia desde la entrada del tubo del reactor. Esta ecuación no es aplicable para cualquier parte del lecho del catalizador desde 0-1 metros ya que ésta es una zona de calentamiento de una temperatura de gas de entrada mucho menor. La ecuación no es aplicable para la parte del lecho del catalizador desde 11,3 m hasta la salida del tubo a 12,8 metros debido a los efectos de la inyección de refrigerante sub-refrigerado cerca de la salida del reactor. En este ejemplo, se recogieron muestras de las posiciones 3,4, 4,6, 8,2, y 12,5 metros desde la entrada del tubo del reactor. Así, la ecuación se usó para estimar la temperatura para las primeras tres posiciones. Para la posición a 12,5 metros se asumió que la temperatura del gas era igual a la temperatura del gas de salida debido a los efectos de refrigeración del refrigerante sub-refrigerado.

El catalizador empleado en este ejemplo fue un catalizador de plata en alúmina que tiene un contenido de plata de aproximadamente 13% en peso, y que contiene promotores incluyendo cesio, litio, tungsteno y renio.

Perfil Axial de Presión

Las presiones de gas de entrada y salida se midieron para el reactor y el procedimiento indicado en la Etapa 2 anterior se usó para calcular la presión en cada una de las cinco posiciones axiales (3,4, 4,6, 8,2, y 12,5 metros desde la entrada del lecho del catalizador).

Perfil Axial de la Presión Parcial de H₂O

- La fracción molar de agua a la entrada estaba disponible a partir de medidas directas hechas por el método de titulación de Karl Fischer y se confirmaron por cálculos del proceso de la fracción molar de agua de entrada. Véase, por ejemplo, ASTM E203-08.

- Las medidas directas de la fracción molar de agua a la salida no estaban disponibles, de manera que se usaron la estequiometría de la reacción y las concentraciones medidas de CO₂ para determinar la fracción molar de agua en la salida del reactor como se explica en la Etapa C anterior.

- El perfil axial de presión parcial de H₂O se calculó como se describe en Etapa C, usando el perfil axial de presión y fracciones molares de H₂O a la entrada y salida.

Perfil Axial de Presión de Vapor de H₂O

El perfil axial de la presión de vapor de H₂O se calculó como se describe en Etapa D anterior usando el perfil axial de temperatura medido y la correlación de presión de vapor referenciada.

Cálculo de la Relación de Presión Parcial de H₂O a Presión de Vapor de H₂O

- 5 El resultado del perfil axial de presión parcial de H₂O se dividió por los resultados del perfil axial de presión de vapor de H₂O para proporcionar el perfil axial de la relación de presión parcial de H₂O a la presión de vapor de H₂O en el lecho del catalizador.

Análisis de Muestras de Catalizador

- 10 Se llevó a cabo espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en las muestras de 3,4, 4,6, 8,2, y 12,5 metros desde la entrada del tubo del reactor y la concentración superficial relativa de cesio se determinó como se describe más adelante. El ensayo de rendimiento del microrreactor se llevó a cabo en cada muestra y la diferencia de selectividad como se describe más adelante se determinó para cada muestra.

Caracterización de Muestras de Catalizador Gastado

Cálculo de Concentración Superficial Relativa de Cesio

- 15 Se realizó un análisis similar al hecho en el Ejemplo 1 en las muestras de catalizador gastado del Ejemplo 4. Los resultados para el Ejemplo 4 se muestran en la Tabla 6 y Figura 3.

Distancia desde la Entrada de los Tubos del Reactor	m	3,4	4,6	8,2	12,5
Temperatura del Gas en el Lecho del Catalizador	°C	271,1	273,1	278,9	243,3
Presión del Gas en el Lecho del Catalizador	bara	16,5	16,4	15,9	15,4
Presión Parcial de H ₂ O	bara	0,130	0,156	0,230	0,312
Presión de Vapor de H ₂ O	bara	55,93	57,66	63,09	35,39
Relación		0,0023	0,0027	0,0037	0,0088
Concentración Superficial Relativa de Cesio		0,90	1,00	1,00	0,77
Diferencia de Selectividad en Ensayo Post Mortem		0,0	-0,6	0,4	-4,2

- 20 Los resultados mostrados en la Tabla 6 revelan que cuando la relación de PPH₂O/VPH₂O es menor de 0,0040, hay un envejecimiento uniforme y reducido del catalizador respecto a las posiciones donde la relación de PPH₂O/VPH₂O es > 0,0040. Cuando la relación de PPH₂O/VPH₂O es mayor de 0,0040 hay una diferencia de selectividad negativa indicando una pérdida en selectividad.

La FIG. 3 representa la relación entre selectividad y concentración superficial relativa de cesio a varias relaciones de la presión parcial de agua sobre presión de vapor de agua para la Planta Y.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para reducir las tasas de pérdida de selectividad de catalizador en la producción de óxido de etileno, proceso que comprende:
- 5 hacer reaccionar una alimentación que comprende etileno y oxígeno en presencia de un lecho de catalizador que comprende catalizador cargado en un tubo de reactor de un reactor EO que contiene múltiples tubos de reactor EO, una sección de retirada de EO, una sección de absorbente de CO₂, y una sección de retirada de CO₂, comprendiendo el catalizador plata, cesio, renio o compuesto de éstos, y un co-promotor de renio seleccionado de uno o más de litio, tungsteno, molibdeno, cromo, azufre, fósforo, boro, y compuestos de éstos; el proceso caracterizado por:
- 10 (i) determinar una relación de la presión parcial de agua (PPH₂O) dividida por la presión de vapor de agua (VPH₂O) en una posición axial (z) en el lecho del catalizador; y
- (ii) controlar la presencia de agua en el reactor EO mediante la utilización de una o más de las etapas del proceso de epoxidación siguientes:
- 15 a) incrementar la refrigeración de las corrientes de cabeza que vienen de la sección de retirada de EO y/o secciones de retirada de CO₂ de la planta que vuelven al reactor EO;
- b) desviar menos del gas de reciclado a través de la sección de absorbente de CO₂;
- c) operar las secciones de EO y absorbente de CO₂ a temperatura menor;
- d) incrementar la Velocidad Espacial de Gas por Hora a producción fija de EO para reducir el incremento del gradiente de concentración de agua en el reactor EO;
- 20 e) reducir la producción de EO por unidad de volumen de catalizador para reducir la cantidad de H₂O formada en el reactor EO; y
- f) operar el reactor a una temperatura mayor de la requerida para incrementar la presión de vapor de agua en los tubos del reactor EO;
- 25 de manera que la relación de la presión parcial de agua (PPH₂O) dividida por la presión de vapor de agua (VPH₂O) en la posición axial (z) es menor de 0,004.
2. El proceso como se reivindica en la reivindicación 1, en el que la relación de la presión parcial de agua (PPH₂O) dividida por la presión de vapor de agua (VPH₂O) se determina en múltiples posiciones en el lecho del catalizador y la presencia de agua se controla de manera que la relación es menor de 0,004 sobre al menos el 50 por ciento de la longitud del lecho del catalizador.
- 30 3. El proceso de la reivindicación 1, en el que la relación de la presión parcial de agua (PPH₂O) dividida por la presión de vapor de agua (VPH₂O) se determina en múltiples posiciones en el lecho del catalizador y la presencia de agua se controla de manera que la relación es menor de 0,004 sobre la longitud completa del lecho del catalizador.
4. El proceso de la reivindicación 1 que incluye un moderador seleccionado del grupo que consiste en haluros orgánicos C₁ a C₈.
- 35 5. El proceso de la reivindicación 4 en el que el nivel de moderador se ajusta al alza al disminuir el nivel de agua durante el proceso de reducción de las tasas de pérdida de selectividad del catalizador en la producción de óxido de olefina.
6. El proceso de la reivindicación 5 en el que el nivel de moderador se re-optimiza si cambia el nivel de agua de entrada más de un 0,4% durante el proceso de reducción de las tasas de pérdida de selectividad del catalizador en la producción de óxido de olefina.
- 40 7. El proceso de la reivindicación 5 en el que el nivel de moderador se re-optimiza si cambia el nivel de agua de salida más de un 0,4% durante el proceso de reducción de las tasas de pérdida de selectividad del catalizador en la producción de óxido de olefina.
8. Un método para la producción de un 1,2-diol, un 1,2-diol éter, un 1,2-carbonato o una alcanolamina que comprende las etapas de:
- 45 (i) obtener óxido de etileno según el proceso de la reivindicación 1; y
- (ii) convertir el óxido de etileno en el 1,2-diol, el 1,2-diol éter, 1,2-carbonato o la alcanolamina.

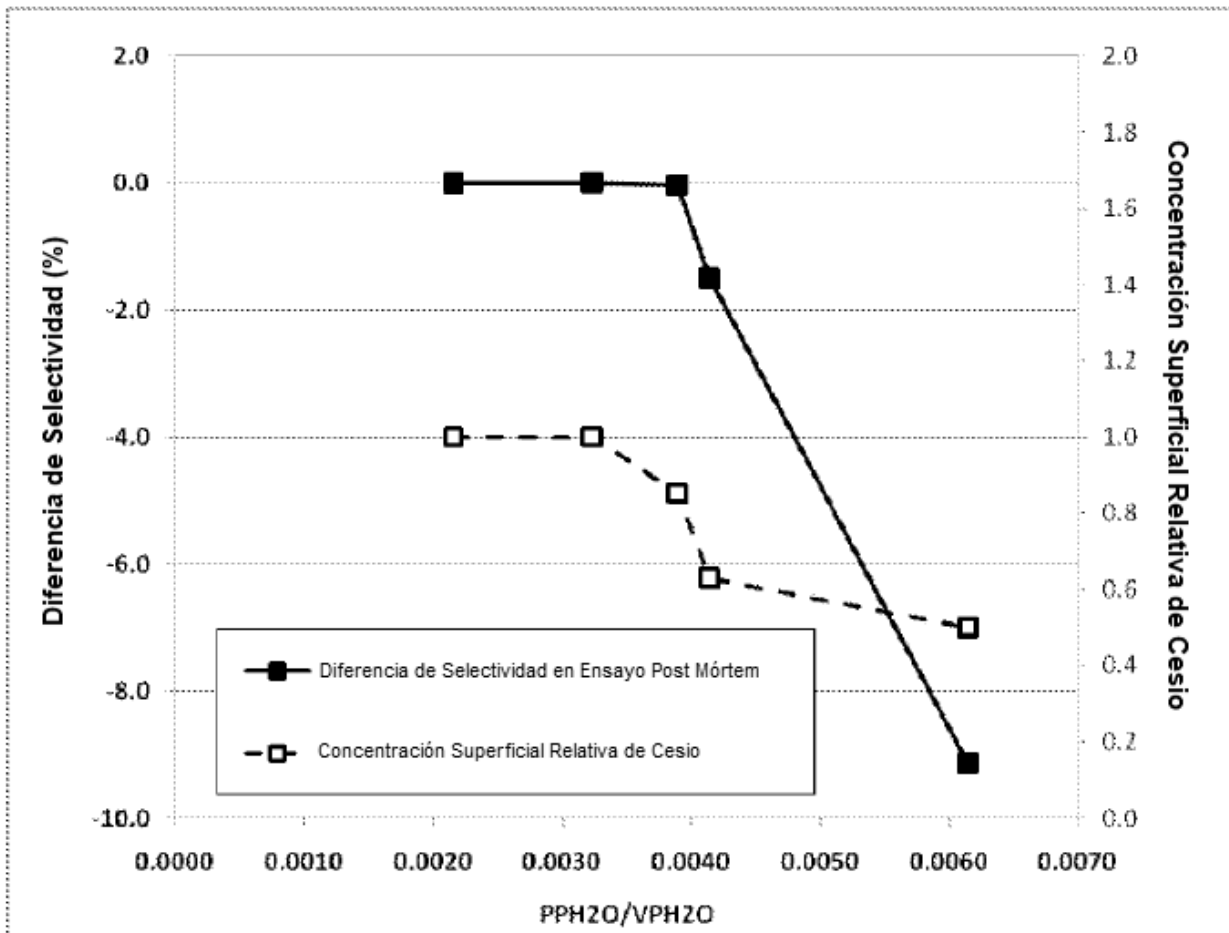


FIG. 1

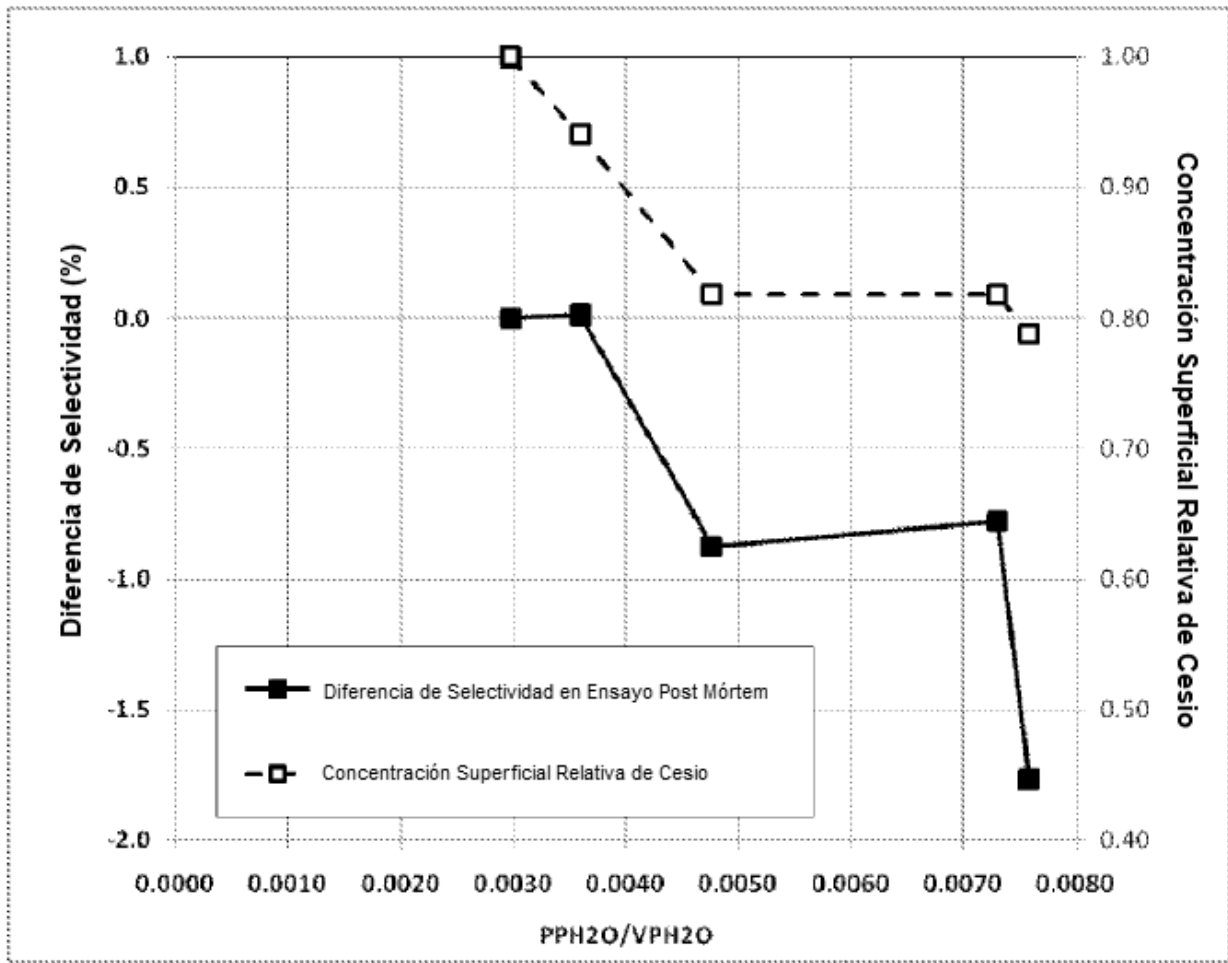


FIG. 2

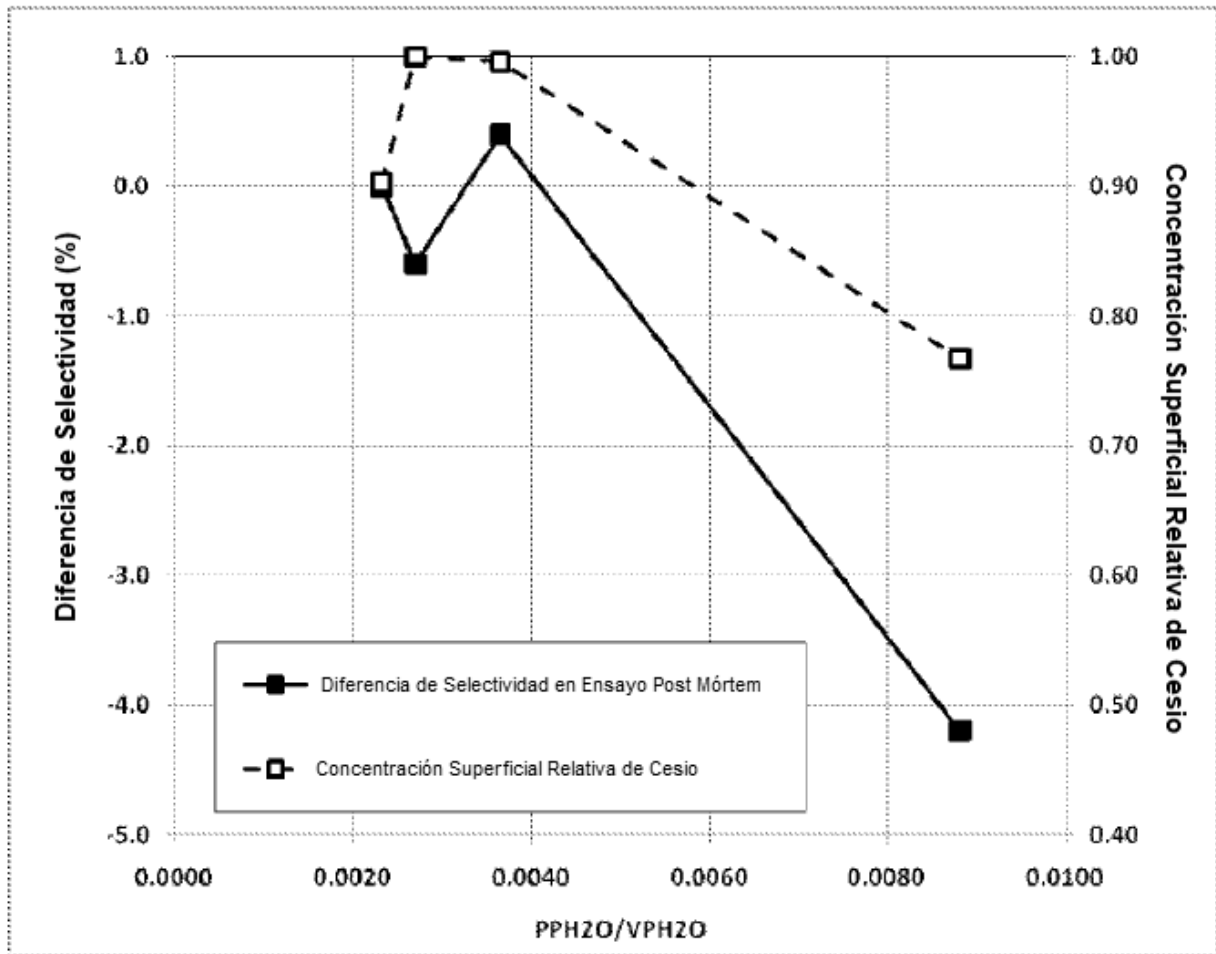


FIG. 3