



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0817696-5 B1

(22) Data do Depósito: 13/08/2008

(45) Data de Concessão: 13/12/2016



(54) Título: PROCESSO PARA DAR INÍCIO A UM CATALISADOR DE ÓXIDO DE ETILENO ALTAMENTE SELETIVO

(51) Int.Cl.: C07D 301/10

(30) Prioridade Unionista: 26/09/2007 US 11/861.736

(73) Titular(es): SD LIZENZVERWERTUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. KG

(72) Inventor(es): NABIL RIZKALLA; BARRY J. BILLIG; NORMA B. CASTAGNOLA

"PROCESSO PARA DAR INÍCIO A UM CATALISADOR DE ÓXIDO DE ETILENO ALTAMENTE SELETIVO"

Campo da Invenção

[001]A presente invenção refere-se à produção de óxido de etileno, utilizando um catalisador à base de prata (Ag) altamente seletivo. Mais particularmente, a invenção se refere a um processo de ativação que pode ser usado para dar partida em um catalisador à base de prata altamente seletivo. A presente invenção também fornece um processo para a epoxidação de óxido de etileno, utilizando-se o catalisador à base de prata de alta seletividade inicializado da presente invenção.

Fundamentos da Invenção

[002]Na oxidação catalítica do etileno a óxido de etileno, a ativação de um catalisador de base prata altamente seletivo exige um procedimento especial. Especificamente, o catalisador, especialmente quando rênio é usado como um promotor, requer um período de ativação antes que ele seja capaz de dar a sal esperada performance maior.

[003]A Patente U.S. No. 4.874.879 para Lauritzen et al. e Patente U.S. No. 5.155.242 para Shanker et al. Divulgam processos de ativação nos quais catalisadores de base prata contendo rênio recém preparados são clorados antes da adição de oxigênio para a alimentação. Isto é, as Patentes U.S. Nos. '879 e '242 revelam um processo de ativação no qual os catalisadores são pré-clorados antes da introdução de oxigênio ao suprimento. Em particular, os catalisadores foram, inicialmente, pré-clorados com uma alimentação contendo etileno, metano e cloreto de etila. Isto foi seguido pela adição de oxigênio ao suprimento, ocasião em que a temperatura da reação foi mantida abaixo de 273°C. Eventualmente alguns ajustamentos nas condições de reação foram feitos a fim de obter um ótimo desempenho. Essa etapa de pré-cloração da técnica existente proporcionou aperfeiçoada atividade dos catalisadores contendo rênio e permitiram a reação do óxido de etileno iniciar em baixas temperaturas.

[004]Um adicional processo de ativação é revelado no Pedido de Publicação de Patente U.S. No. 2004/0049061 A1 para Lockemeyer et al. Em particular, esta divulgação fornece um método para melhorar a seletividade de um catalisador de epoxidação altamente seletivo suportado compreendendo Ag numa quantidade de no máximo 0,17 g por m² de área superficial do suporte. A melhoria foi conseguida mediante contatar o catalisador com uma alimentação incluindo o oxigênio numa temperatura do catalisador acima de 250°C com duração de no máximo 150 horas.

[005]Ainda um processo de ativação adicional é revelado na Patente U.S. No. 7.102.022 para Lockemeyer et al. Especificamente, a patente '022 divulga um método para dar partida de um processo para a epoxidação de uma olefina compreendendo um catalisador de epo-

xidação de alta seletividade à base de Ag. O método divulgado na patente '022 inclui contar leito catalítico com uma alimentação contendo oxigênio. Neste tratamento, a temperatura do leito catalítico foi superior a 260 °C por um período de tempo de, no máximo, 150 horas.

[006] Apesar dos procedimentos de ativação mencionados acima, e devido à importância para o funcionamento catalisadores à base de Ag altamente seletivos em condições de melhor desempenho, há uma necessidade de continuar a desenvolver métodos novos e aperfeiçoados que possam ser utilizados para dar partida de um processo para a epoxidação de olefinas, especialmente etileno.

Sumário da Invenção

[007] A presente invenção fornece um processo para o início de um catalisador de epoxidação altamente seletivo. Em particular, os requerentes determinaram que a "ativação" de um catalisador à base de Ag altamente seletivo, principalmente, um incluindo rênio, Re, como promotor, pode ser alcançado se o catalisador for operado primeiramente como um catalisador à base de Ag "padrão". O termo 'catalisador à base de Ag padrão' é usado no transcurso do presente pedido para denotar um catalisador não contendo-Re que contém primordialmente prata e um metal alcalino, especialmente cério, Cs.

[008] Mais especificamente, foi determinado pelos requerentes que a ativação inventiva descrita acima é mais eficiente quando a concentração de dióxido de carbono na alimentação é maior do que cerca de 6% em volume e ainda mais eficiente quando a concentração de dióxido de carbono na alimentação é maior do que cerca de 10% em volume, durante o período de ativação. Quando as condições de reação, especialmente a composição da alimentação, são semelhantes àquela utilizadas na partida de um catalisador à base de Ag padrão, o catalisador é capaz de operar a uma taxa mais elevada de trabalho e a seletividade do catalisador está na faixa de cerca de 80% até cerca de 84%. Por "maior taxa de trabalho" é significada a produção de cerca de 50 até cerca de 350 kg de óxido de etileno por m³ de catalisador por hora, em especial de cerca de 100 até cerca de 300 kg de óxido de etileno por m³ de catalisador por hora.

[009] Na presente invenção, a ativação do catalisador à base de Ag altamente seletivo é baseada no controle da atividade do catalisador através da introdução de uma alimentação de gás que inclui uma alta concentração de dióxido de carbono. Especificamente, e em outras palavras, o método da presente invenção acumula o dióxido de carbono na alimentação para permitir que a temperatura da reação seja aumentada ao mesmo tempo em que controla a conversão de etileno no reator.

[010] Em termos gerais, um método para dar partida de um processo para a epoxidação de etileno é fornecido o qual compreende:

colocar em contato um leito catalisador incluindo um catalisador de epoxidação à

base de prata altamente seletivo com uma composição de gás de alimentação numa primeira temperatura, a referida composição do gás de alimentação incluindo etileno, oxigênio, um moderador e dióxido de carbono, o referido dióxido de carbono presente na composição do referido gás de alimentação numa concentração maior que cerca de 6% em volume;

aumentar a primeira temperatura até uma segunda temperatura para produzir uma desejada concentração de óxido de etileno; e

ajustar a composição do gás de alimentação a fim de manter a referida desejada concentração de óxido de etileno ao mesmo tempo em que atingindo uma desejada taxa de trabalho do catalisador e seletividade.

[011]Em uma modalidade da presente invenção, a concentração de dióxido de carbono no gás de alimentação é maior do que cerca de 10% em volume.

[012]Em outra modalidade da presente invenção, o catalisador de epoxidação à base de prata altamente seletivo compreende um suporte, uma quantidade cataliticamente eficaz de prata ou de um composto contendo prata, uma quantidade promotora de rênio ou de um composto contendo rênio, e uma quantidade promotora de um ou mais metais alcalinos ou de compostos contendo metal alcalino.

[013]Preferivelmente, o suporte compreende alumina, carvão, pedra-pomes, magnésia, zircônia, titânia, kieselguhr, terra de fuller, carbureto de silício, sílica, dióxido de silício, magnésia, argilas, zeólitos artificiais, zeólitos naturais, materiais cerâmicos ou combinações desses mencionados. Mais preferivelmente, o suporte contém principalmente alfa-alumina e tem uma área de superfície de 0,1 a 10 m²/g.

[014]O catalisador empregado na presente invenção inclui ainda uma quantidade promotora de um ou mais compostos contendo metal do Grupo IIA, um ou mais compostos contendo metal de transição, um ou mais compostos contendo enxofre, um ou mais compostos contendo flúor, um ou mais compostos contendo fósforo, um ou mais compostos contendo boro, ou combinações desses mencionados.

[015]Quando um composto contendo metal do Grupo IIA está presente, ele tipicamente compreende berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário ou combinações destes. Quando um composto contendo metal de transição está presente, ele compreende um elemento selecionado dos Grupos IVA, VA, VIA, VIIA e VIII da tabela periódica de elementos, ou combinações destes. Preferencialmente, o composto contendo metal de transição compreende molibdênio, tungstênio, cromo, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tório, tântalo, nióbio e combinações destes, sendo os compostos contendo metal de transição compreendendo molibdênio ou tungstênio ou combinações destes, os mais preferidos.

[016]O composto contendo metal alcalino presente no catalisador compreende lítio, sódio, potássio, rubídio, célio ou combinações destes, com o célio e o lítio sendo mais prefe-

ridos.

[017]O método inventivo de epoxidação inclui as etapas de:

colocar em contato um leito catalisador incluindo um catalisador de epoxidação à base de prata altamente seletivo com uma composição de gás de alimentação numa primeira temperatura, a referida composição do gás de alimentação, incluindo etileno, oxigênio, um moderador e dióxido de carbono, o referido dióxido de carbono presente na composição do referido gás de alimentação numa primeira concentração maior que cerca de 6% em volume;

aumentar a primeira temperatura até uma segunda temperatura para produzir uma desejada concentração de óxido de etileno;

ajustar a composição do gás de alimentação a fim de manter a referida desejada concentração de óxido de etileno, ao mesmo tempo em que atingindo uma desejada taxa de trabalho de catalisador; e

reduzir a segunda temperatura até uma terceira temperatura, ao mesmo tempo em que simultaneamente reduzindo a condição de dióxido de carbono para uma segunda concentração de cerca de 5% em volume ou menos, e mais preferivelmente de 2% em volume ou menos.

Descrição detalhada da invenção

[018]Como dito acima, a técnica já existente revelou que a ativação de um catalisador à base de prata altamente seletivo para a oxidação de etileno requer um procedimento especial. Isto inclui o aquecimento do catalisador a uma temperatura elevada, superior a 250 °C, por um período de até 150 horas. Durante esta "ativação", o catalisador não está numa fase produtiva, ou a sua produtividade está em um nível especialmente limitado. Os requerentes descobriram que a "ativação" do catalisador à base de prata altamente seletivo, especialmente se ele compreender Re como promotor, pode ser facilmente alcançada se o catalisador for operado primeiramente como um catalisador à base de prata padrão. O catalisador à base de prata padrão é um catalisador que contém somente prata e um metal alcalino, especialmente cério.

[019]Além disso, os requerentes determinaram que o processo inventivo de ativação é mais eficiente quando a concentração de dióxido de carbono na alimentação é maior do que cerca de 6% em volume, e ainda mais eficaz quando é maior que cerca de 10% em volume, da mistura de alimentação durante o período de ativação. Quando as condições de reação, especialmente a composição da alimentação, são semelhantes àsquelas utilizadas na ativação de um catalisador à base de prata padrão, o desempenho do catalisador será similar àquele do catalisador à base de prata padrão, por exemplo, o catalisador será capaz de operar a uma taxa mais elevada de trabalho e sua seletividade será na faixa de 80-84%.

[020]Antes de começar a descrever o procedimento inventivo de ativação, uma descrição do catalisador de alta seletividade que pode ser empregado na presente invenção é fornecida agora. O catalisador de alta seletividade empregado na presente invenção é um catalisador à base de prata suportado que alcança uma seletividade maior que 83%. O suporte utilizado na presente invenção pode ser selecionado a partir de um grande número de suportes sólidos refratários que podem ser porosos. O suporte pode incluir materiais como alfa-alumina, carvão, pedra-pomes, magnésia, zircônia, titânia, kieselguhr, terra de fuller, carbureto de silício, sílica, argilas, zeólitos artificiais, zeólitos naturais, dióxido de silício e/ou dióxido de titânio, materiais cerâmicos e combinações desses mencionados. Um suporte preferido é constituído de alfa-alumina possuindo uma pureza muito alta; isto é, de pelo menos, 95%p pura, ou mais preferivelmente de pelo menos 98%p de alfa-alumina. Os demais componentes podem incluir óxidos inorgânicos, outros além da alfa-alumina, tais como sílica, óxidos de metal alcalino (por exemplo, óxido de sódio) e quantidades traço de outros aditivos contendo metal ou não contendo metais ou impurezas.

[021]O suporte pode ser produzido utilizando técnicas convencionais bem conhecidas por aqueles usualmente versados na técnica. Alternativamente, o suporte pode ser comprado de um fornecedor de suporte de catalisador.

[022]O suporte é de preferência poroso e tem uma área de superfície B.E.T. de no máximo, 20 m²/g, de preferência de 0,1 a 10 m²/g, e mais, de preferência de 0,5 a 5 m²/g. Conforme utilizado aqui, a superfície de B.E.T. é considerada como tendo sido medido pelo método descrito por Brunauer, Emmet e Teller no J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-316. O suporte poderá ter uma distribuição monomodal de tamanho de poro ou uma distribuição multimodal de tamanho de poros.

[023]Independentemente da natureza do suporte utilizado, normalmente é em forma em partículas, torrões, peças, granulados, anéis, esferas, rodas de carroça, cilindros ocos posicionados em transverso, e semelhantes, de um tamanho adequado para o emprego em reatores de epoxidação de leito fixo. Desejavelmente, as partículas do suporte podem ter diâmetros equivalentes na faixa de cerca de 3 mm a 12 mm e de preferência na faixa de cerca de 5 mm a 10 mm, que são usualmente compatíveis com o diâmetro interno dos reatores tubulares em que o catalisador é colocado. O diâmetro equivalente é o diâmetro de uma esfera que possui a mesma relação de superfície externa (isto é, negligenciando a superfície dentro dos poros da partícula) para volume como a das partículas de suporte que estão sendo empregadas.

[024]A fim de produzir um catalisador para a oxidação de etileno a óxido de etileno, um suporte com as características acima é então provido com uma quantidade efetiva de prata sobre sua superfície. O catalisador é preparado por impregnação do suporte com um com-

posto de prata, complexos ou de sal dissolvido em um solvente adequado. Preferivelmente, uma solução aquosa de prata é usada. Após a impregnação, o excesso de solução é removido do suporte impregnado, e o suporte impregnado é aquecido para evaporar o solvente e para depositar a prata ou compostos de prata sobre o suporte como é conhecido na arte.

[025]Catalisadores preferidos preparados de acordo com esta invenção contem até cerca de 45% em peso de prata, expressa como metal, com base no peso total do catalisador, incluindo o suporte. A prata é depositada sobre a superfície e ao longo dos poros de um suporte poroso refratário. Conteúdos de prata, expressa como metal, de a partir de cerca de 1% até cerca de 40% com base no peso total do catalisador são preferidos, enquanto que teores de prata de a partir de cerca de 8% até cerca de 8% até cerca de 35% são mais preferidos. A quantidade de prata depositada sobre o suporte ou presente no suporte é aquela quantidade que é uma quantidade cataliticamente eficaz de prata, isto é, uma quantidade que de modo econômico catalisa a reação de etileno e oxigênio para produzir óxido de etileno. Como aqui utilizado, o termo “quantidade de prata cataliticamente eficaz” se refere a uma quantidade de prata que oferece uma conversão mensurável de etileno e oxigênio ao óxido de etileno. Compostos úteis contendo prata que são precursores incluem não exclusivamente nitrato de prata, óxido de prata, ou carboxilato de prata, por exemplo, oxalato de prata, citrato de prata, ftalato de prata, lactato de prata, propionato de prata, butirato de prata e mais sais de ácidos graxos e combinações desses mencionados.

[026]Também depositado no suporte, quer antes, ou coincidentemente com, ou em seguida à deposição da prata é uma quantidade promotora de um componente rênio, o qual pode ser um composto contendo rênio ou um complexo contendo rênio. O promotor de rênio pode estar presente numa quantidade de cerca de 0,001%p para cerca de 1%p, preferentemente de cerca de 0,005%p até cerca de 0,5%p, e mais preferivelmente de cerca de 0,01%p até cerca de 0,1%p com base no peso total do catalisador incluindo o suporte, expresso como metal rênio.

[027]Também depositado no suporte quer antes, ou coincidentemente com, ou em seguida à deposição da prata e do rênio são quantidades promotoras d um metal alcalino ou misturas de dois ou mais metais alcalinos, bem como quantidades opcionais de um componente metal alcalino terroso do Grupo IIA ou misturas de dois ou mais componentes de metal alcalino terroso do Grupo IIA, e/ou um componente metal de transição ou misturas de dois ou mais compostos metal de transição, todos os quais podem estar na forma de íons metálicos, compostos metálicos, complexos metálicos e/ou sais metálicos dissolvidos em um solvente apropriado. O suporte pode ser impregnado, ao mesmo tempo ou em etapas separadas com os diferentes promotores de catalisador. A combinação particular de prata, suporte, promotores metal alcalino, componente rênio, e opcionais promotores adicionais da

presente invenção irão fornecer uma melhoria numa ou mais propriedades catalíticas sobre a mesma combinação de prata e de suporte e de nenhum ou apenas um dos promotores.

[028] Como usado aqui o termo “quantidade promotora” de um determinado componente do catalisador se refere a uma quantidade desse componente que funciona de forma eficaz para melhorar o desempenho catalítico do catalisador quando comparado com um catalisador que não contém esse componente. A concentração exata empregada, evidentemente, vai depender, entre outros fatores, do teor de prata desejado, da natureza do suporte, da viscosidade do líquido e da solubilidade do composto especial usado para entregar o promotor na solução de impregnação. Exemplos de propriedades catalíticas incluem, entre outras, operacionalidade (resistência a arraste), seletividade, atividade, conversão, estabilidade e rendimento. É entendido por aqueles usualmente versados na técnica que uma ou mais das propriedades catalíticas individuais pode ser melhorada pela “quantidade promotora” enquanto que outras propriedades catalíticas podem ou não ser melhoradas ou podem ser ainda diminuídas. É ainda entendido que diferentes propriedades catalíticas podem ser melhoradas em diferentes condições operacionais. Por exemplo, um catalisador que possui melhorada seletividade em um conjunto de condições de funcionamento pode ser operado em um diferente conjunto de condições em que a melhoria se manifesta na atividade preferentemente que na seletividade. No processo de epoxidação, pode ser conveniente alterar intencionalmente as condições de operação para tirar proveito de determinadas propriedades catalíticas, mesmo às custas de outras propriedades catalíticas. As condições preferidas de funcionamento dependerão, entre outros fatores, dos custos de matéria-prima, custos de energia, custos de remoção do produto e semelhantes.

[029] Adequados promotores de metal alcalino podem ser selecionados a partir de lítio, sódio, potássio, rubídio, cézio ou combinações destes, com cézio sendo preferida, e combinações de cézio com outros metais alcalinos sendo especialmente preferidas. A quantidade de metal alcalino depositada ou presente no suporte é para ser uma quantidade promotora. Preferencialmente, o valor varia de cerca de 10 ppm a cerca de 3000 ppm, mais preferivelmente de cerca de 15 ppm a cerca de 2000 ppm e, mais ainda preferivelmente de cerca de 20 ppm a cerca de 1500 ppm e, especialmente preferido de cerca de 50 ppm a cerca de 1000 ppm em peso do catalisador total, medido como o metal.

[030] Adequados promotores de metal alcalino-terrosos compreendem os elementos do grupo IIA da Tabela Periódica dos Elementos, que pode ser berílio, magnésio, cálcio, estrôncio e bário ou combinações destes. Adequados promotores de metal de transição podem incluir elementos dos Grupos de IVA, VA, VIA, VIIA e VIII da Tabela Periódica de Elementos e combinações destes. Muito preferivelmente o metal de transição compreende um elemento selecionado dos Grupos de IVA, VA e VIA da tabela periódica de elementos. Me-

tais de transição preferidos que podem estar presentes incluem molibdênio, tungstênio, cromo, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tântalo, nióbio ou combinações destes.

[031] A quantidade de promotor(s) de metal alcalino-terroso e/ou promotor(s) de metal de transição depositado sobre o suporte é uma quantidade promotora. O promotor metal de transição pode estar tipicamente presente numa quantidade de cerca de 10 partes por milhão até cerca de 1.000 partes por milhão, de preferência de cerca de 20 partes por milhão até cerca de 500 partes por milhão, e mais preferivelmente de cerca de 30 partes por milhão até cerca de 350 partes por milhão de catalisador total, expressa como o metal. O catalisador pode ainda incluir uma quantidade promotora de um ou mais compostos de enxofre, um ou mais compostos de fósforo, um ou mais compostos de boro, um ou mais compostos contendo halogênio ou combinações destes.

[032] A solução de prata utilizada para impregnar o suporte também pode incluir um solvente opcional ou um agente complexante/solubilizante, tal como são conhecidos na arte. Uma grande variedade de agentes complexantes/solubilizantes pode ser empregada para solubilizar prata até a desejada concentração no meio de impregnação. Agentes solubilizantes/complexantes úteis incluem aminas, amônia, ácido oxálico, ácido láctico e combinações destes. Aminas incluem um diamino alcano possuindo de 1 a 5 átomos de carbono. Numa modalidade preferida, a solução compreende uma solução aquosa de oxalato de prata e diamino etileno. Agentes complexantes/solubilizantes podem estar presentes na solução de impregnação numa quantidade de cerca de 0,1 a cerca de 5,0 moles por mol de prata, de preferência de cerca de 0,2 a cerca de 4,0 moles, e mais preferivelmente de cerca de 0,3 a cerca de 3,0 moles para cada mol de prata. Quando um veículo é usado, ele pode ser um solvente orgânico ou água, e pode ser polar ou substancialmente não polar. Em geral, o solvente deve ter poder de solvência suficiente para solubilizar os componentes da solução. Ao mesmo tempo, é preferível que o solvente seja escolhido para evitar influência indevida, ou interação indesejada com os promotores solvatados.

[033] A concentração de prata na solução de impregnação é tipicamente na faixa de cerca de 1,0%, em peso, até a solubilidade máxima permitida pela particular combinação de solvente/agente solubilizante empregado. Em geral, é muito apropriado empregar soluções contendo de cerca de 5% até cerca de 45% em peso de prata, com concentrações de cerca de 10 até cerca de 35% em peso de prata, sendo preferidas.

[034] A impregnação do suporte selecionado é alcançada usando qualquer dos métodos convencionais, por exemplo, excesso de solução de impregnação, impregnação da umidade incipiente revestimento por aspersão, etc. Tipicamente, o material de suporte é colocado em contacto com a solução contendo prata até que uma quantidade suficiente de solução seja absorvida pelo suporte. Uma única impregnação ou uma série de impregnações, com ou

sem secagem intermediária, podem ser utilizadas, dependendo, em parte, da concentração do componente de prata na solução. Procedimentos de impregnação são descritos nas Patentes U.S. Nos. 4.761.394, 4.766.105, 4.908.343, 5.057.481, 5.187.140, 5.102.848, 5.011.807, 5.099.041 e 5.407.888. Os já conhecidos procedimentos da pré-deposição, co-deposição e pós-deposição dos diversos promotores podem ser empregados.

[035]Após a impregnação do suporte com o composto contendo prata, isto é, um precursor de prata, componente rênio, um componente metal alcalino, e os opcionais outros promotores, o suporte impregnado é calcinado por um tempo suficiente para converter o composto contendo prata em prata e remover os componentes voláteis do suporte impregnado para resultar em um precursor de catalisador. A calcinação pode ser realizada pelo aquecimento do suporte impregnado, de preferência numa taxa gradual, a uma temperatura na faixa de cerca de 200°C a 600°C, de preferência de cerca de 200°C a 500°C, e mais preferivelmente de aproximadamente 200°C até cerca de 450°C, a uma pressão na faixa de 0,5 a 35 bar. Em geral, quanto maior a temperatura, menor o período necessário de aquecimento. Uma ampla faixa de períodos de aquecimento tem sido sugerida na arte, por exemplo, a Patente U.S. No. 3.563.914 sugere aquecimento por menos de 300 segundos, e a Patente U.S. No. 3.702.259 divulga aquecimento de 2 a 8 horas a uma temperatura de 100°C a 375°C, geralmente, com duração de cerca de 0,5 até cerca de 8 horas. No entanto, é importante apenas que o tempo de aquecimento seja correlacionado com a temperatura de tal forma que praticamente todo o conteúdo do composto de prata seja convertido em prata. O aquecimento contínuo ou por etapas pode ser usado para esta finalidade.

[036]Durante a calcinação, o suporte impregnado poderá ser exposto a uma atmosfera de gás compreendendo um gás inerte ou uma mistura de um gás inerte, com cerca de 10 ppm a cerca de 21% em volume de oxigênio.

[037]Após calcinação do catalisador de alta seletividade, o catalisador calcinado é carregado para dentro dos tubos reatores de um reator de epoxidação, tipicamente um reator tubular de leito fixo, utilizando métodos convencionais de carregamento bem conhecidos por aqueles usualmente versados na técnica. Após o carregamento, o leito catalítico pode ser varrido por um gás inerte tal como nitrogênio sobre o leito catalítico.

[038]O procedimento inventivo de ativação é agora realizado. Na presente invenção, a ativação do catalisador de prata altamente seletivo se baseia no controle da atividade do catalisador mediante introduzir uma alimentação de gás que inclui uma elevada concentração de dióxido de carbono. Em outras palavras, é desejável acumular o dióxido de carbono na alimentação para permitir que a temperatura da reação seja aumentada, ao mesmo tempo em que controla a conversão etileno em todo o reator. Uma tal acumulação de dióxido de carbono é normalmente necessária uma vez que uma fábrica para produzir catalisador de

alta seletividade é normalmente projetada para uma alimentação contendo baixa concentração de dióxido de carbono, por exemplo, 2% ou menos. Para este tipo de projeto industrial, o gás de reciclo é normalmente lavado para remoção da maior parte do dióxido de carbono produzido, como um subproduto da reação. Portanto, pode ser necessário modificar o método de funcionamento do sistema de remoção de dióxido de carbono para atingir níveis mais elevados de dióxido de carbono na alimentação de gás, na fase de ativação do catalisador fresco. A modificação do sistema de remoção de dióxido de carbono pode incluir pelo menos um dos seguintes meios:

1. Uma parte do fluxo de gás para o absorvedor de dióxido de carbono é desviada.
2. Uma parte do fluxo com baixo teor de carbonato é desviada.
3. O fluxo de vapor para o regenerador carbonato será reduzido para diminuir o carbonato disponível na solução de baixo teor de carbonato para absorção do dióxido de carbono.

Usando uma ou qualquer combinação dos três métodos, a concentração de dióxido de carbono no gás de alimentação de óxido de etileno ao reator pode ser controlada para a desejada alta concentração.

[039]O método da presente invenção inclui primeiramente colocar em contato um leito catalisador incluindo um catalisador de epoxidação à base de prata altamente seletivo com uma composição de gás de alimentação numa primeira temperatura (normalmente de cerca de 180 °C até cerca de 220 °C). A composição do gás de alimentação inclui etileno, oxigênio, um moderador, de preferência, um composto contendo cloro e dióxido de carbono. O dióxido de carbono está presente na referida composição do gás de alimentação numa concentração maior do que cerca de 6% em volume, preferivelmente maior que cerca de 10% em volume.

[040]Depois de um certo período de tempo (normalmente de cerca de 1 a cerca de 12 horas), a primeira temperatura é elevada até uma segunda temperatura (normalmente cerca de 230 °C até cerca de 270 °C) para produzir uma desejada concentração de óxido de etileno, e após um certo período de tempo, a composição do gás de alimentação é ajustada de forma a manter a desejada concentração de dióxido de carbono ao mesmo tempo em que conseguindo um desejado ritmo de trabalho e seletividade do catalisador. Durante o período de ativação, a desejada concentração de dióxido de carbono é normalmente superior a cerca de 6% em volume e é ainda mais eficiente quando a concentração de dióxido de carbono na alimentação é maior do que cerca de 10% em volume. Também neste período, o desejado ritmo de trabalho é de cerca de 50 até cerca de 350 kg de óxido de etileno por m³ de catalisador por hora, em especial de cerca de 100 até cerca de 300 kg de óxido de etileno por m³ de catalisador por hora, e mais preferivelmente de cerca de 150 até cerca de 250 kg de

óxido de etileno por m³ de catalisador por hora.

[041] Em uma modalidade da presente invenção, a composição de alimentação durante o período de ativação será baseada em cerca de 5 a cerca de 30% de etileno, a partir de 2 até cerca de 8% de oxigênio, de cerca de 6 a cerca de 30% dióxido de carbono e de cerca de 0,2 a cerca de 3,5 partes por milhão da efetiva concentração de cloreto.

[042] As condições de reação para a fase de ativação do catalisador serão parecidas com aquelas que são normalmente utilizadas para a ativação de um catalisador padrão. Isso inclui o aumento gradual da concentração dos componentes ativos da alimentação ou do moderador. Por exemplo, o processo de ativação divulgado na Patente U.S. No. 4.874.879 para Lauritzen et al., por exemplo, que pré-clora o catalisador, ou qualquer outro esquema alternativo para a ativação de um catalisador à base de prata padrão pode ser usado na presente invenção. Quando a totalidade dos componentes da alimentação estão presentes nos níveis especificados, a seletividade do catalisador irá melhorar ao longo de um ou dois dias e será estabilizada na performance esperada do catalisador padrão.

[043] Na técnica já existente é claramente estabelecido que altos níveis de dióxido de carbono, na alimentação, é indesejável. Por exemplo, na Patente U.S. No. 7.102.022, afirma-se “o dióxido de carbono é um subproduto do processo de epoxidação. Todavia, o dióxido de carbono geralmente tem um efeito negativo sobre a atividade catalítica, e altas concentrações de dióxido de carbono são, portanto, tipicamente evitadas”. Contrariamente a esta técnica já existente, a concentração de dióxido de carbono é usada na presente invenção para controlar a atividade catalítica e alcançar a ativação completa. Portanto, a composição da alimentação tem que ser ajustada para atingir esse controle. Com a presente invenção, ou seja, a ativação em níveis maiores de CO₂, a atividade do catalisador é refreada, e a temperatura necessária para a ativação será atingida com segurança, sem danificar o catalisador.

[044] Inicialmente, na fase de ativação, o desempenho do catalisador irá melhorar em um ritmo rápido. Após 30-40 horas, o catalisador irá produzir performance do “catalisador padrão”, por exemplo, seletividade de 78% ou mais. O valor da seletividade é expresso no número de moles de óxido de etileno produzido por 100 moles de etileno consumido na reação.

[045] Ainda nos poucos dias seguintes, o catalisador apresenta mais melhoria, embora a um ritmo mais lento. Esta fase, de funcionamento do catalisador como um catalisador padrão, vai durar até que o desempenho se estabiliza totalmente. Isso levará adicionais 120-240 horas. A duração deste período será uma função da temperatura utilizada na ativação. A temperatura da ativação (aqui alegada como a segunda temperatura) irá variar entre cerca de 230 °C até cerca de 270 °C, de preferência de cerca de 240 °C até cerca de 255 °C.

[046] Para dar partida, o catalisador de prata altamente seletivo fresco numa planta co-

mercial é primeiramente aquecido até uma primeira temperatura de cerca de 180 °C até cerca de 220 °C e pressuriza o "loop" de reciclo para o reator de óxido de etileno com etileno em um adequado gás de lastro tal como metano e nitrogênio. Em seguida, o oxigênio é lentamente introduzido para iniciar a reação. A concentração de oxigênio na alimentação é de até cerca de 1%, e de preferência de cerca de 0,2 a cerca de 0,5%. Isto é seguido mediante introdução gradual do moderador, um composto cloridrocarboneto. O calor produzido da reação é geralmente suficiente para elevar a temperatura como necessário para obter um dado nível de conversão.

[047]Inicialmente, todo o oxigênio na alimentação é consumido e o efluente do reator praticamente não têm oxigênio. O moderador cloridrocarboneto é adicionado lentamente ao longo de um período de várias horas até a ruptura do oxigênio, isto é, o gás efluente irá conter algum oxigênio. O moderador é absorvido pelo catalisador até que o catalisador atinja um estado estacionário ponto no qual o catalisador será menos ativo e mais seletivo, daí a presença de oxigênio no efluente. Adequados cloridrocarbonetos, usados como moderadores, compreendem os cloridrocarbonetos contendo de 1 a 6 átomos de carbono. Preferencialmente, o cloridrocarboneto é um etano clorado ou etileno clorado, por exemplo, o cloreto de etila, dicloroetano, cloreto de vinila ou misturas desses mencionados. Quanto ao nível de cloreto neste estágio, é preferível acrescentar 0,2-3,0 ppm, em volume.

[048]Após a ruptura do oxigênio, o nível de oxigênio na corrente de reciclo da alimentação é então aumentada para um intervalo de cerca de 5 a 40% da taxa de projeto. A iniciação da reação irá ocorrer dentro de uns poucos minutos da adição do oxigênio. Depois disso, os componentes do gás de alimentação e a taxa de alimentação de gás são elevados para aproximadamente as condições de projeto durante um período de tempo que varia de cerca de 15 minutos a várias horas. Para este estágio de iniciação do catalisador, as condições de projeto são tipicamente:

Composição da alimentação	8-30% 2-8% 6-30% 0,2-3,5 ppm equilíbrio	Etileno Oxigênio Dióxido de carbono Moderador Gás inerte
Óxido de etileno no efluente	1-3%	
Seletividade	79-85%	
GHSV	3000 - 8000	
Pressão da reação	1.379 kPa - 2.758 kPa (200 - 400 psig)	
Temperatura de reação	230 - 260 °C	

As condições preferidas de projeto para o estágio de iniciação do catalisador são tipicamente:

Composição da alimentação	10-25% 5-7% 10-20% 0,5-1,0 ppm equilíbrio	Etileno Oxigênio Dióxido de carbono Moderador Gás inerte
Óxido de etileno no efluente	1,8-2,5%	
Seletividade	82-84%	
GHSV	3500-5000	
Pressão da reação	1655 kPa - 1723,7 kPa (200 - 400 psig)	
Temperatura de reação	240 - 250°C	

[049]Após o ajuste da composição da alimentação para conter o desejado nível projetado de etileno, oxigênio e do moderador, o nível de dióxido de carbono é deixado acumular até uma concentração maior do que cerca de 6% em volume, preferivelmente maior que cerca de 10% em volume ou maior. Isto é seguido pelo aumento da temperatura para aumentar o nível de óxido de etileno nos gases efluentes, até à taxa projetada. O catalisador é inicialmente muito ativo e pode ser difícil alcançar a taxa projetada na temperatura desejada. Esta alta atividade é controlada mediante permitir que o nível de dióxido de carbono se acumule até um nível maior a fim de aumentar a temperatura da reação, sem aumentar o nível de óxido de etileno, além da desejada faixa segura.

[050]Com a acumulação gradual do nível de CO₂, a temperatura da reação é aumentada para pelo menos 230°C, de preferência 240°C e mais, de preferência a pelo menos 245°C. A taxa de trabalho do catalisador e a temperatura são mantidas a um nível fixo por pelo menos 100 horas, mais preferivelmente por pelo menos 160 horas, através do ajuste das concentrações de dióxido de carbono na alimentação. Ao longo de tal período a seletividade do catalisador irá aumentar para uma faixa de 82-85%. Durante esse período de "iniciação" do catalisador a fábrica está produzindo óxido de etileno na capacidade ou próximo da capacidade de projeto da planta.

[051]Uma vez que a idéia deste procedimento é manter a capacidade de produção da planta, no transcurso do período de "iniciação", a produtividade de óxido de etileno tem de ser mantida a um nível constante, juntamente com uma temperatura de reação constante. A produção de óxido de etileno em um nível superior ao nível de projeto, 1,5-3,0% no efluente do reator, é controlada pelo aumento da concentração de dióxido de carbono na alimentação. Por outro lado, a produção de óxido de etileno em um nível mais baixo do que o de pro-

jeto é controlada através do aumento da concentração de etileno na alimentação, para aproximá-la o valor de projeto e/ou reduzir a concentração de CO₂, através da remoção de uma quantidade maior no absorvedor de CO₂, o elemento de contato.

[052]Após esse período de iniciação do catalisador, é preferido primeiramente reduzir a temperatura do catalisador para 225 °C, e ao mesmo tempo reduzir a concentração de dióxido de carbono a um nível de cerca de 5% em volume ou menos, de preferência, para 2% em volume, e manter a taxa de produção de óxido de etileno projetada e em seguida otimizar o nível do moderador para atingir a alta seletividade.

[053]Outra vantagem de utilizar o elevado nível de dióxido de carbono para controlar a atividade do catalisador é que seu efeito é totalmente reversível. Em outras palavras, após o período de ativação a temperatura do catalisador ser reduzida e a concentração de dióxido de carbono na alimentação ser reduzida para aquela do nível de projeto, menor que 5% em volume, não haverá nenhum efeito adverso de usar o nível mais elevado de CO₂ na ativação do catalisador.

[054]O processo de epoxidação, que ocorre após procedimento inventivo de ativação, pode ser realizado mediante contatar continuamente um gás contendo oxigênio com etileno, em presença do catalisador inicializado pela invenção. A título de exemplo, misturas para animais reagentes podem conter cerca de 0,5% até cerca de 45% de etileno e de cerca de 3% até cerca de 15% de oxigênio, com o equilíbrio compreendendo comparativamente materiais inertes incluindo substâncias tais como o dióxido de carbono, gases inertes, outros hidrocarbonetos, e um ou mais modificadores de reação, tais como haletos orgânicos. Exemplos não limitantes de gases inertes incluem nitrogênio, argônio, hélio, e misturas desses. Exemplos não limitantes de outros hidrocarbonetos incluem metano, etano, propano e misturas desses. O dióxido de carbono e água são subprodutos do processo de epoxidação bem como contaminantes comuns nos gases de alimentação. Ambos têm efeitos adversos sobre o catalisador, tal que as concentrações desses componentes são usualmente mantidas em um mínimo. Exemplos não limitantes de moderadores de reação incluem haletos orgânicos tais como haloidrocarbonetos C1 a C8. Preferivelmente, o moderador de reação é o cloreto de metila, cloreto de etila, dicloreto de etileno, etileno, cloreto de vinila ou misturas desses. Moderadores de reação mais preferidos são o cloreto de etila e cloreto de etileno. Usualmente, tais moderadores de reação são empregados numa quantidade de a partir de cerca de 0,3 a cerca de 20 ppm em volume e, de preferência de cerca de 0,5 a cerca de 15 ppm em volume do volume total de gás de alimentação.

[055]Um método usual para o processo de epoxidação de etileno compreende a oxidação em fase vapor de etileno com oxigênio molecular, na presença do catalisador inventivo inicializado, em um reator tubular de leito fixo. Convencionais reatores comerciais de óxido

de etileno de leito fixo são tipicamente na forma de uma pluralidade de tubos paralelos alongados (em um casco adequado), aproximadamente 1,79 cm a 6,9 cm (0,7-2,7 polegadas) OD e 1,27 cm a 6,35 cm (0,5 a 2,5 polegadas) I.D. e 15-53 metros de comprimento preenchido com catalisador. Tais reatores incluem uma saída do reator que permite que o óxido de etileno, etileno não utilizado, e subprodutos deixem a câmara do reator.

[056]Condições normais de funcionamento para o processo de epoxidação de etileno envolvem temperaturas na faixa de cerca de 180 °C até cerca de 330 °C, e de preferência, de cerca de 200 °C até cerca de 325 °C, e mais preferivelmente de cerca de 225 °C até cerca de 280 °C. A pressão de operação pode variar entre cerca de pressão atmosférica até cerca de 30 atmosferas, dependendo da velocidade da massa e da produtividade desejada. Pressões mais elevadas podem ser utilizados no âmbito da invenção. Tempos de permanência em reatores em escala comercial são geralmente na ordem de cerca de 0,1 a cerca de 5 segundos. Os catalisadores presentes iniciados são eficazes para este processo quando operado dentro destes limites de condições.

[057]O óxido de etileno resultante, que sai do reator através de uma saída do reator, é separado e recuperado a partir dos produtos de reação usando métodos convencionais. Para esta invenção, o processo de epoxidação de etileno pode incluir um gás de reciclo em que praticamente todo o efluente do reator é readmitido depois de uma entrada do reator substancialmente ou eliminação parcial do produto óxido de etileno e derivados, incluindo o dióxido de carbono e água. No modo de reciclo, as concentrações de dióxido de carbono na entrada de gás para o reator pode ser, por exemplo, de cerca de 0,3 a cerca de 5 por cento do volume.

[058]Os catalisadores iniciados pela invenção têm-se mostrado particularmente seletiva para a oxidação do etileno com oxigênio molecular a óxido de etileno, especialmente em alta e taxas de conversão do oxigênio. As condições para a realização de uma tal reação de oxidação, na presença dos catalisadores inicializados da presente invenção compreendem aqueles amplamente descritos na técnica já existente. Isto se aplica a adequadas temperaturas, pressões, tempos de residência, materiais de diluente, agentes de moderação, operações e reciclar, ou da aplicação de sucessivas conversões em reatores diferentes para aumentar os teores de óxido de etileno. A utilização dos presentes catalisadores inicializados nas reações de oxidação de etileno não está de nenhum modo limitado ao uso das condições específicas dentre aquelas que sejam conhecidas como sendo eficazes.

[059]Para fins de ilustração, seguem-se as condições que são frequentemente utilizadas nas unidades vigentes de reatores comerciais de oxidação de etileno: velocidade horária espacial do gás (isto é, GHSV) de 1500-10,000 h⁻¹, numa pressão de entrada no reator de 1.342 kPa (150 psig) a 2.758 kPa (400 psig), uma temperatura de refrigerante de 180-

315°C, um nível de conversão de oxigênio de 10-60% e uma taxa de produção de etileno (ou seja, taxa de trabalho) de cerca de 150 até cerca de 300 kg de óxido de etileno por m³ de catalisador por hora. A composição da alimentação na entrada do reator pode tipicamente compreender 1-40% de etileno, 3-12% O₂, 0,3-40% de CO₂, 0-3 etano%, 0,3-20 ppm em volume de concentração total de moderador(s) cloreto orgânico, e o equilíbrio da alimentação que está sendo compreendido de argônio, metano, nitrogênio ou misturas desses.

[060]Após o período de inicialização do catalisador, a composição da alimentação é ajustada para projetado da operação de alta seletividade. Para esta etapa do desempenho do catalisador como um catalisador de alta seletividade, as condições de projeto normalmente são:

Composição da alimentação	15-35% 4-9% 0,5-6% 0,5-5,0 ppm equilíbrio	Etileno Oxigênio Dióxido de carbono Moderador Gás inerte
Óxido de etileno no efluente	1,4-4%	
GHSV	3500 - 5000	
Pressão da reação	1.723,7 kPa - 2.413,1 kPa (250 - 350 psig)	
Temperatura de reação	230 - 260 °C	

Para esse estágio da performance do catalisador como um catalisador de alta seletividade, as condições preferenciais de projeto são:

Composição da alimentação	20-25% 5-7% 0,5-2% 0,5-5,0 ppm equilíbrio	Etileno Oxigênio Dióxido de carbono Moderador Gás inerte
Óxido de etileno no efluente	1,6-3%	
GHSV	3500 - 5000	
Pressão da reação	1.723,7 kPa - 2.413,1 kPa (250 - 350 psig)	

Os exemplos não limitantes apresentados adiante servem para a invenção.

Exemplo 1

[061]A preparação e ativação do catalisador à base de prata seguiu os procedimentos geralmente convencionais, como revelado acima. Especificamente, uma parcela de 15 kg de

suporte de alumina foi colocada em um balão e evacuado até cerca de 0,1 torr antes da impregnação. À solução de prata acima foram adicionadas soluções aquosas de hidróxido de cério, ácido perrênico, e sulfato de amônio, a fim de preparar uma composição de catalisador de acordo com exemplos 5-10 da Patente US No. 4.766.105 para Lauritzen et al. Após a homogeneização da mistura, a solução promotora de prata foi aspirada para o balão evacuado para cobrir o veículo mantendo ao mesmo tempo a pressão em torno de 0,1 torr. O vácuo foi liberado depois de cerca de 5 minutos para restabelecer a pressão ambiente, apressando a penetração completa da solução nos poros. Posteriormente, o excesso da solução de impregnação foi drenado para fora do veículo impregnado.

[062]A calcinação do catalisador úmido foi realizada em um calcinador de esteira em movimento. Nessa unidade, o catalisador úmido foi transportado numa correia de aço inoxidável através de um forno multi-zona. Todas as zonas do forno eram continuamente purgadas com nitrogênio pré-aquecido e a temperatura foi aumentada gradualmente à medida que o catalisador passava de uma zona para a outra. O calor fornecido ao catalisador foi irradiado a partir das paredes do forno e do nitrogênio pré-aquecido. Neste exemplo, o catalisador molhado entrou no forno na temperatura ambiente. A temperatura era então gradualmente aumentada até um máximo de cerca de 450 °C à medida que o catalisador passava pelas zonas aquecidas. Na última zona (resfriamento), a temperatura do catalisador agora calcinado era imediatamente rebaixada para menos de 100 °C antes ele emergir para a atmosfera ambiente.

[063]O tempo de permanência total no forno de calcinação foi de aproximadamente 45 minutos.

[064]O catalisador à base de prata foi carregado em um tubo reator de 32,5 mm e foi testado com uma mistura de gás de alimentação que incluía os seguintes componentes:

- 10% de etileno;
- 4% de oxigênio;
- 14% dióxido de carbono;
- 0,8 partes por milhão, o cloreto de etila (moderador); e
- equilíbrio em nitrogênio.

[065]A temperatura do reator foi aumentada gradualmente até 245 °C. Após 100 horas, a concentração de dióxido de carbono na alimentação foi reduzida para 12%, a fim de manter a concentração de óxido de etileno no efluente de 2,2%. Depois de um aquecimento adicional de 40 horas a 247 °C, a seletividade foi de 84,0% e o gás efluente continha 2,5% de óxido de etileno.

[066]O catalisador foi resfriado a 220 °C e, em seguida, a composição da alimentação foi ajustada gradualmente para a seguinte mistura:

25% de etileno;

Oxigênio de 7%;

2% dióxido de carbono;

0,8 partes por milhão, o cloreto de etila (moderador); e
equilíbrio em nitrogênio.

Sob as condições acima referidas, o desempenho do catalisador foi:

Seletividade 88,5%;

228 temperatura de reação °C; e

2,2% de óxido de etileno no efluente.

Exemplo 2

[067]O mesmo catalisador como no Exemplo 1 foi tratado com uma mistura de gás de alimentação que incluiu os seguintes componentes:

10% de etileno;

4% de oxigênio;

10% dióxido de carbono;

0,8 partes por milhão, o cloreto de etila (moderador); e
equilíbrio em nitrogênio.

[068]A temperatura do reator foi aumentada gradualmente até 247 °C. Depois de 140 horas a seletividade foi de 84,5% e o gás efluente continha 2,3% de óxido de etileno. O catalisador foi resfriado a 220 °C e, em seguida, a composição da alimentação foi ajustada gradualmente para a mistura seguinte:

15% de etileno;

Oxigênio de 7%;

5% de dióxido de carbono;

0,8 partes por milhão, o cloreto de etila (moderador); e
equilíbrio em nitrogênio.

Sob estas condições, o desempenho do catalisador foi:

seletividade 86,5%;

temperatura de 238 °C reação;

2,2% de óxido de etileno no efluente.

[069]Embora a presente invenção tenha sido particularmente apresentada e descrita com relação a suas modalidades preferidas, será compreendido por aqueles usualmente versados na técnica que alterações no mencionado até agora e outras alterações nas formas e nos detalhes podem ser feitas sem alterar o espírito e alcance da presente invenção. É, portanto, pretendido que a presente invenção não esteja limitada exatamente às formas e detalhes descritos e ilustrados, mas os que se insiram no escopo das reivindicações anexas.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para dar partida a um processo de epoxidação de etileno **CARACTERIZADO** por compreender:

colocar em contato um leito catalisador incluindo um catalisador de epoxidação à base de prata altamente seletivo com uma composição de gás de alimentação numa primeira temperatura que varia de 180°C e 220°C, a referida composição do gás de alimentação incluindo etileno, oxigênio, um moderador e dióxido de carbono, o referido dióxido de carbono está presente na referida composição do gás de alimentação em uma concentração maior que 6% em volume;

aumentar a primeira temperatura até uma segunda temperatura que varia entre 230°C e 270°C para produzir uma concentração desejada de óxido de etileno, e

ajustar a composição do gás de alimentação a fim de manter a referida concentração desejada de óxido de etileno, ao mesmo tempo em que se consegue uma desejada taxa de trabalho e seletividade do catalisador.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da referida concentração de dióxido de carbono no referido gás de alimentação ser maior do que 10% em volume.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do referido catalisador de epoxidação à base de prata altamente seletivo compreender um suporte, uma quantidade cataliticamente eficaz de prata ou de um composto contendo prata, uma quantidade promotora de rênio ou um composto contendo rênio, e uma quantidade promotora de um ou mais metais alcalinos ou compostos contendo metal alcalino.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do referido suporte ser essencialmente alfa-alumina possuindo uma área de superfície de 0,1 a 10 m²/g.

5. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do referido catalisador adicionalmente compreender uma quantidade promotora de um ou mais compostos contendo metal do Grupo IIA, um ou mais compostos contendo metal de transição, um ou mais compostos contendo enxofre, um ou mais compostos contendo flúor, um ou mais compostos contendo fósforo, um ou mais compostos contendo boro ou combinações destes.

6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato do composto contendo metal do Grupo IIA compreender berílio, magnésio, cálcio, estrôncio, bário ou combinações destes.

7. Processo, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato do composto contendo metal de transição compreender um elemento selecionado dos Grupos

IVA, VA, VIA, VIIA e VIIIA da tabela periódica dos elementos ou combinações destes.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **CARACTERIZADO** pelo fato do composto contendo metal de transição compreender molibdênio, tungstênio, cromo, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tório, tântalo, nióbio e combinações destes.

9. Método, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato do composto contendo metal de transição compreender molibdênio ou tungstênio ou combinações destes.

10. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do composto contendo metal alcalino compreender lítio, sódio, potássio, rubídio, célio ou combinações destes.

11. Método, de acordo com a reivindicação 3, **CARACTERIZADO** pelo fato do composto contendo metal alcalino compreender célio e lítio.

12. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato da referida concentração de dióxido de carbono ser fornecida mediante um desvio de uma porção do fluxo de gás de alimentação para um absorvedor de dióxido de carbono, um desvio de uma porção de um fluxo de baixo teor de carbonato e redução do fluxo de vapor a um regenerador de carbonato para reduzir o carbonato disponível em uma solução de baixo teor de carbonato para a absorção do dióxido de carbono.

13. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do referido ajuste da composição de alimentação incluir alterar a concentração de dióxido de carbono ou etileno.

14. Método para epoxidação de etileno **CARACTERIZADO** por compreender:

colocar em contato um leito catalisador incluindo um catalisador de epoxidação à base de prata altamente seletivo com uma composição de gás de alimentação em uma primeira temperatura que varia de 180 °C e 220 °C, a referida composição do gás de alimentação incluindo etileno, oxigênio, um moderador e dióxido de carbono, o referido dióxido de carbono está presente na referida composição do gás de alimentação em uma primeira concentração maior que 6% em volume;

aumentar a primeira temperatura até uma segunda temperatura que varia entre 230 °C e 270 °C para produzir uma concentração desejada de óxido de etileno;

ajustar a composição do gás de alimentação a fim de manter a referida concentração desejada de óxido de etileno, ao mesmo tempo em que se consegue uma desejada taxa de trabalho do catalisador; e

reduzir a segunda temperatura até uma terceira temperatura, ao mesmo tempo em que simultaneamente abaixa a concentração do dióxido de carbono até uma segunda concentração de 5% em volume ou menos.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato da referida primeira concentração de dióxido de carbono no referido gás de alimentação ser maior do que 10% em volume.

16. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato do referido catalisador de epoxidação à base de prata altamente seletivo compreender um suporte, uma quantidade cataliticamente eficaz de prata ou um composto contendo prata, uma quantidade promotora de rênio ou um composto contendo rênio e uma quantidade promotora de um ou mais metais alcalinos ou compostos contendo metal alcalino.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, **CARACTERIZADO** pelo fato do referido catalisador ainda compreender uma quantidade promotora de um ou mais compostos contendo metal do Grupo IIA, um ou mais compostos contendo metal de transição, um ou mais compostos contendo enxofre, um ou mais compostos contendo flúor, um ou mais compostos contendo fósforo, um ou mais compostos contendo boro ou combinações destes.

18. Método, de acordo com a reivindicação 14, **CARACTERIZADO** pelo fato da referida concentração de dióxido de carbono ser fornecida mediante um desvio de uma porção do fluxo do gás de alimentação que flui para um absorvedor de dióxido de carbono, um desvio de uma porção do fluxo de baixo teor de carbonato, e redução do fluxo de vapor a um regenerador de carbonato para reduzir o carbonato disponível em uma solução de baixo teor de carbonato para a absorção do dióxido de carbono.