



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

(11) PI 0312010-4 B1

(22) Data do Depósito: 24/06/2003

(45) Data de Concessão: 28/11/2017



(54) Título: MÉTODO PARA DAR PARTIDA DE UM PROCESSO DE EPOXIDAÇÃO E UM PROCESSO PARA A EPOXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA

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

(30) Prioridade Unionista: 28/06/2002 US 60/392,679

(73) Titular(es): SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V

(72) Inventor(es): JOHN ROBERT LOCKEMEYER; WAYNE ERROL EVANS; DOMINICUS MARIA REKERS; AREND JAN TE RAA; THIJS WERMINK

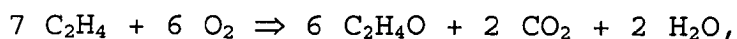
"MÉTODO PARA DAR PARTIDA DE UM PROCESSO DE EPOXI-
DAÇÃO E UM PROCESSO PARA A EPOXIDAÇÃO DE UMA OLEFINA"

Campo da Invenção

A invenção se refere a um método para dar partida
5 de um processo para epoxidação de uma olefina, processo esse
que emprega um catalisador de epoxidação altamente seletivo
à base de prata. A invenção também se refere a um processo
para a epoxidação de uma olefina, processo esse que inclui o
método para dar partida dessa invenção.

10 Antecedentes da Invenção

A epoxidação catalítica de olefinas sobre catali-
sadores à base de prata, que produz o correspondente óxido
de olefina, é conhecido há muito tempo. Os catalisadores
convencionais à base de prata proporcionam óxidos de olefina
15 com notória baixa seletividade. Por exemplo, quanto da uti-
lização de catalisadores convencionais na epoxidação de eti-
leno, a seletividade no sentido do óxido de etileno, expres-
sa como uma fração do etileno convertido, não atinge valores
acima do limite de 6/7 ou 85,7 mol-%. Portanto, esse limite
20 tem de há muito sido considerado ser a seletividade teórica
máxima dessa reação, baseado na estequiometria da equação da
reação



cf. enciclopédia Kirk-Othmer de Tecnologia Química, 3^a Edi-
25 ção, volume 9, 1980, p. 445.

A seletividade determina para uma ampla extensão a
atratividade econômica de um processo de epoxidação. Por e-
xemplo, um por cento de melhoria na seletividade do processo

de epoxidação pode reduzir substancialmente os custos operacionais anuais de uma unidade de produção de óxido de etileno em escala industrial.

O óxido de olefina produzido através do processo de epoxidação pode ser reagido com água, um álcool ou uma amina para formar um 1,2-diol, um 1,2-diol éter ou uma alcanolamina. Desse modo, os 1,2-dióis, 1,2-diol éteres e as alcanolaminas podem ser produzidas em um processo em multi-etapas que compreende a epoxidação e a conversão do óxido de olefina formado com água, um álcool ou uma amina. Qualquer melhoria na seletividade do processo de epoxidação pode também redutor os custos operacionais anuais no processo como um todo para a produção de um 1,2-diol, um 1,2-diol éter ou uma alcanolamina.

Os modernos catalisadores de epoxidação à base de prata são altamente seletivos no sentido da produção do óxido de olefina. Quanto utilizando os catalisadores modernos na epoxidação de etileno a seletividade no sentido do óxido de etileno pode atingir valores acima do limite referido de 6/7 ou 85,7 mol-%. Tais catalisadores altamente seletivos compreendem, em adição a prata, um dopante que aumenta o nível da seletividade que pode ser selecionado a partir de rênio, molibdênio, tungstênio e compostos que formam nitrato ou nitrito, cf., por exemplo, US-A-4761394 e US-A-4766105.

Um modificador de reação, por exemplo, um haleto orgânico, pode ser acrescentado ao suprimento de alimentação para um processo de epoxidação para aumentar a seletividade (cf., por exemplo, EP-A-35285 0, US-A-4761394 e US-A-

4766105, os quais são aqui incorporados por referência). O modificador de reação suprime a indesejável oxidação da olefina ou óxido de olefina a dióxido de carbono e água, relativamente à desejada formação do óxido de olefina, mediante um mecanismo não explicado até agora. EP-A-352850 orienta que existe um ótimo na seletividade como uma função da concentração de um haleto orgânico no suprimento de alimentação, a um nível de conversão de oxigênio constante e um dado conjunto de condições de reação.

10 Durante a fase inicial de um processo de epoxidação, o catalisador experimenta a assim chamada "fase de infiltração" durante a qual a conversão de oxigênio é muito alta, a seletividade é muito baixa, ainda que em presença de um modificador de reação, e o processo de epoxidação é difícil de controlar. Poderá levar um tempo prolongado na partida de um processo comercial de epoxidação para conversão cair tal que a reação possa ser mais facilmente controlada a um nível atraente de seletividade. Ela progride sem considerar que existe um incentivo econômico para encurtar o período de dar partida e fazer o catalisador operar a uma alta seletividade com um mínimo de atraso.

25 US-A-5155242 se refere a dar partida de um processo de epoxidação no qual um catalisador convencional é empregado. Nesse documento de patente é revelado um aperfeiçoado procedimento de dar partida onde o catalisador convencional é submetido a um período de pré-impregnação em presença do haleto orgânico a uma temperatura menor que a temperatura operacional do reator.

US-A-4874879 se refere a dar partida de um processo de epoxidação no qual um catalisador convencional é empregado. Nesse documento de patente é revelado um aperfeiçoado procedimento de dar partida onde o catalisador altamente seletivo é submetido a um período de pré-impregnação em presença do haleto orgânico a uma temperatura menor que a temperatura operacional do reator. Esse procedimento pode aliviar em alguma extensão os problemas associados com a duração do dar partida. Todavia, foi experimentado que, ainda, se leva vários dias para o catalisador ultrapassar a fase de infiltração. Isso resulta em perdas consideráveis da produção do óxido de olefina, como descrito anteriormente.

WO-95/05896 propõe um catalisador à base de prata que compreende, como um componente adicional, uma quantidade selecionada de cloreto. Tais catalisadores possuem aperfeiçoadas características de dar partida sobre os catalisadores que não compreendem cloreto.

Sumário da Invenção

A presente invenção proporciona um método para dar partida de um processo para a epoxidação de uma olefina, método esse que compreende:

- contatar um leito catalisador compreendendo um catalisador de epoxidação altamente seletivo à base de prata, ou um precursor do catalisador compreendendo a prata em forma catiônica, com um suprimento de alimentação compreendendo oxigênio a uma temperatura do leito catalisador acima de 260 °C por um período de no máximo 150 horas, e
- em seguida reduzir a temperatura do leito catali-

sador até um valor de no máximo 260 °C.

Em modalidades preferidas dessa invenção, dentre outras, o método de dar partida é uma parte de um processo de epoxidação. Em tais modalidades a presente invenção também proporciona um processo para a epoxidação de uma olefi-
5 na, cujo processo compreende:

- contatar um leito catalisador compreendendo um catalisador de epoxidação altamente seletivo à base de prata, ou um precursor do catalisador compreendendo a prata em forma catiônica, com um suprimento de alimentação compreendendo
10 oxigênio a uma temperatura do leito catalisador acima de 260 °C por um período de no Máximo 150 horas, e
- em seguida reduzir a temperatura do leito catalisador até um valor de no máximo 260 °C e contatar o catalisador com o suprimento de alimentação compreendendo a olefi-
15 na e oxigênio.

A invenção também proporciona um processo para produzir um 1,2-diol, 1,2-diol éter, ou uma alcanolamina, que compreende converter um óxido de olefina na forma do
20 1,2-diol, do 1,2-diol éter, ou da alcanolamina, no qual o óxido de olefina é obtido mediante um processo para a epoxidação de uma olefina de acordo com essa invenção.

Breve Descrição da Figura

A Figura 1 mostra a concentração do óxido de etileno em fluxo de saída de um reator ("EO, %v") em %v, relativamente ao fluxo de saída total, como uma função do hora de corrida ("T, h"), como observado no Exemplo 1 ("I"), Exemplo 2 ("II") e Exemplo 3 ("III"), em seguida.
25

Descrição Detalhada da Invenção

De acordo com essa invenção, a partida de um processo de epoxidação no qual um catalisador altamente seletivo é empregado pode ser consideravelmente aperfeiçoado mediante submeter o catalisador durante a fase de infiltração a um suprimento de alimentação compreendendo oxigênio a uma temperatura acima de 260 °C. Isso reduz a duração do procedimento de dar partida, tipicamente de dias para horas, ao mesmo tempo em que durante a fase de infiltração, na presença adicional da olefina, o catalisador é capaz de produzir o óxido de olefina a uma alta seletividade. Além disso, durante a fase e infiltração em acima de 260 °C em presença de oxigênio a seletividade do catalisador aumenta. Também, não existe mais uma necessidade de um período de pré-impregnação, de modo que a operação na partida se torna menos complicada.

Essas descobertas são inesperadas à luz da arte já existente, a qual orienta que as altas temperaturas de catalisador são geralmente para serem evitadas, na medida que a ocorrência de uma alta temperatura leva a altas conversões de oxigênio, baixas seletividades, dificuldades de operação e encurtamento da vida útil do catalisador. US-A-5646087 orienta evitar a presença de oxigênio quando um catalisador à base de prata é exposto a uma alta temperatura, e uma crença é expressa que em temperaturas de 250 °C e superiores o oxigênio é absorvido em quantidades substanciais para o interior da massa de prata onde ele tem um efeito adverso sobre as características do catalisador. WO-95/05896 orienta que uma

muito alta conversão de oxigênio proporciona quanto a um dar partida muito "quente" o que é mais difícil para controlar. US-A-5155242 orienta que conversões extremamente altas de oxigênio podem resultar em pontos quentes no catalisador, o
5 que reduz sua vida útil devido a sinterização.

O exemplo de US-A-4874879 se refere à partida de um processo de epoxidação em escala comercial. Nesse Exemplo a temperatura dos meios refrigerantes do reator estava inicialmente a uma temperatura de 232 °C (450 °F), posteriormente a 249 °C (480 °F). A temperatura máxima de catalisador
10 observada de 274 °C (525 °F), como revelado, está na totalidade das probabilidades de temperatura de apenas uma pequena parcela do leito catalisador (isto é, um "ponto quente" local, cuja ocorrência imediatamente após o início da epoxida-
15 ção é um fenômeno bem conhecido). A temperatura relativamente baixa dos meios refrigerantes assegura que esta foi uma excursão da temperatura de baixa duração e que o leito catalisador como um todo não experimenta a temperatura de excursão.

20 Embora a invenção possa ser praticada em muitos modos, é preferido praticá-la como um processo de fase gasosa; isto é, um processo no qual o suprimento de alimentação é contatado na fase gasosa com o catalisador o qual está presente como um material sólido, tipicamente em um leito
25 acondicionado posicionado em um reator, que pode ser um reator tubular. Frequentemente, em operação em escala comercial, o processo da invenção pode envolver uma quantidade de catalisador que é de pelo menos 10 kg, por exemplo, de pelo

menos 20 kg, freqüentemente na faixa de variação de a partir de 10^2 a 10^7 kg, mais freqüentemente na faixa de variação de a partir de 10^3 a 10^6 kg. Geralmente o processo é realizado como um processo contínuo. O reator é tipicamente equipado com instalações de trocador de calor para aquecer ou resfriar o catalisador. Como usado aqui, o suprimento de alimentação é considerado ser uma composição que é contatada com o catalisador. Como usado aqui, a temperatura do catalisador ou a temperatura do leito catalisador é considerada ser a temperatura média ponderal das partículas de catalisador.

Como usado aqui, um catalisador à base de prata um catalisador à base de prata altamente seletivo é geralmente um catalisador que, quando operado novo, pode apresentar na epoxidação em fase gasosa do etileno uma seletividade teórica a zero de conversão de oxigênio, S_0 , de pelo menos 6/7 ou 85,7%. Mais em particular, essa seletividade teórica pode ser conseguida a uma temperatura de reação de 260 °C. O valor de S_0 para um dado catalisador é encontrado mediante operar o catalisador, em particular a uma temperatura de 260 °C, em uma faixa de variação de velocidades espaciais horárias gasosas, resultando em uma faixa de variação dos valores de seletividade e valores de conversão de oxigênio correspondentes à faixa de variação das velocidades espaciais horárias gasosas empregadas. Os valores da seletividades encontrados são então extrapolados de volta à seletividade teórica a zero de conversão de oxigênio, S_0 . Como usado aqui, a seletividade é a fração da olefina convertida que produz o óxido de olefina.

Geralmente, o catalisador à base de prata altamente seletivo é um catalisador suportado. O suporte pode ser selecionado a partir de uma ampla faixa de materiais suporte inertes. Tais materiais suporte podem ser materiais inorgânicos naturais ou artificiais e eles incluem carbureto de silício, argilas, pedra-pome, zeólito, carvão e carbonatos de metais alcalino-terrosos, tais como carbonato de cálcio. Os preferidos são os suportes refratários, tais como alumina, magnésia, zircônia e sílica. O material suporte mais preferido é a α -alumina.

O material suporte é preferivelmente poroso e possui preferivelmente uma área de superfície, como medido pelo método B.E.T, de no máximo 20 m²/g e em particular de a partir de 0,05 a 20 m²/g. Mais preferivelmente a área de superfície B.E.T do suporte está na faixa de 0,1 a 10, em particular de a partir de 0,1 a 3,0 m²/g. Como usado aqui, a área de superfície B.E.T é considerada ser medida através do método como descrito em Brunauer, Emmet e Teller em J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-316.

Geralmente, os catalisadores à base de prata altamente seletivos compreendem, em adição a prata, um metal do Grupo IA, e um ou mais dopantes que aumentam o nível da seletividade selecionado a partir de rênio, molibdênio, e tungstênio. A prata está adequadamente presente em uma quantidade de a partir de 10 a 500 g/kg sobre o catalisador total. Os metais do grupo IA, bem como os dopantes que aumentam o nível da seletividade, podem estar presentes em uma quantidade de a partir de 0,01 a 500 mols/kg, calculado como

o elemento (rênio, molibdênio, tungstênio, ou metal do Grupo IA) sobre o catalisador total. Preferivelmente, o metal é selecionado a partir de lítio, potássio, rubídio e césio. Rênio, molibdênio, ou tungstênio podem ser adequadamente
5 providos como um oxianion, por exemplo, como um perrenato, molibdato, ou tungstato, em forma ácida ou de sal.

É preferido evitar uma alta densidade de prata sobre a superfície do catalisador altamente seletivo; isto é, a quantidade de prata relativamente à área de superfície do
10 suporte, a fim de reduzir a sinterização de contato da prata. Sem pretender estar limitado pela teoria, é considerado que a sinterização de contato da prata sobre a superfície do catalisador pode ocorrer quando o catalisador é exposto a alta temperatura, o que leva a uma redução no tempo de vida
15 útil do catalisador. Tipicamente a quantidade de prata relativamente à área de superfície do suporte é no máximo de $0,22 \text{ g/m}^2$, mais tipicamente de no máximo $0,2 \text{ g/m}^2$. Na prática usual dessa invenção, a quantidade de prata relativamente à área de superfície do suporte é freqüentemente de pelo me-
20 nos $0,01 \text{ g/m}^2$, mais freqüentemente de pelo menos $0,02 \text{ g/m}^2$.

De especial preferência são os catalisadores à base de prata que compreendem rênio, em adição a prata. Tais catalisadores são conhecidos a partir de US-A-4761394 e US-A-4766105, as quais são aqui incorporadas por referência. De
25 modo amplo, eles compreendem prata, rênio ou um seu composto, um metal adicional ou seu composto e opcionalmente um co-promotor de rênio que pode ser selecionado a partir de um ou mais de enxofre, fósforo, boro, e seus compostos, sobre o

material suporte. Mais especificamente o metal adicional é selecionado a partir do grupo de metais do Grupo IA, metais do Grupo IIA, molibdênio, tungstênio, cromo, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tálio, tório, tântalo, nióbio, gálio e germânio e suas misturas. Preferivelmente o metal adicional é selecionado a partir de metais do Grupo IA tais como lítio, potássio, rubídio e céσιο e/ou a partir de metais do Grupo IIA tais como cálcio e bário. Muito preferivelmente ele é lítio, potássio e/ou céσιο. Onde possível, rênio, o metal adicional ou o co-promotor rênio é provido como um oxianion, em forma ácida ou de sal.

Quantidades preferida dos componentes desses catalisadores são, quando calculadas como o elemento sobre o catalisador total:

- 15 - prata de a partir de 10 a 500 g/kg,
- rênio de a partir de 0,01 a 50 mmol/kg,
- o metal ou metais adicionais de a partir de 0,1 a 500 mmol/kg cada, e, se presente,
- o co-promotor ou co-promotores rênio de a partir
- 20 de 0,1 a 30 mmol/kg cada.

A preparação dos catalisadores é conhecida na arte e os métodos conhecidos são aplicáveis a essa invenção. Os métodos de preparar o catalisador incluem impregnar o suporte com um composto de prata e com os outros ingredientes do catalisador, e realizar uma redução para formar partículas de prata metálica. Referência pode ser feita, por exemplo, a US-A-4761394, US-A-5380696, US-A-5379075, US-B1-6368998, US-2002/0010094 A1, WO-00/15333, WO-00/15334 e WO-00/15335, as

quais são aqui incorporadas por referência. Catalisadores adequados para uso nessa invenção são, por exemplo, os catalisadores S-879, S-881 e S-882, comercialmente disponíveis da CRI Catalyst Company.

5 Essa invenção pode ser aplicada a catalisadores novos, bem como a catalisadores envelhecidos os quais, devido a uma parada na unidade industrial, tenham sido submetidos a um prolongado período de paralisação.

 A invenção também pode ser aplicada a um precursor
10 do catalisador. Por um precursor do catalisador é significado a composição suportada que compreende prata na forma não reduzida; isto é, catiônica, e que adicionalmente compreende os componentes necessários para a obtenção após da redução do catalisador altamente seletivo pretendido. Nesse caso, a
15 redução será efetuada durante o contato com o suprimento de alimentação compreendendo oxigênio a uma temperatura acima de 260 °C.

 A olefina para uso no processo de epoxidação pode ser qualquer olefina, tal como uma olefina aromática, por
20 exemplo estireno, ou uma di-olefina, caso conjugada ou não, por exemplo, 1,9-decadieno ou 1,3-butadieno. Tipicamente, a olefina é uma monoolefina, por exemplo, 2-buteno ou isobuteno. Preferivelmente, a olefina é uma mono- α -olefina, por exemplo, 1-buteno ou propileno. A olefina mais preferida é o
25 etileno.

 O processo de epoxidação pode ser a base de ar ou a base de oxigênio, ver Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3^a Ed., Vol 9, 1980, p. 445-447. No processo a

base de ar, ar ou ar enriquecido com oxigênio é empregado como a fonte do agente oxidante enquanto que nos processos a base de oxigênio, oxigênio de alta pureza (>95 mmol-%) é empregado como a fonte do agente oxidante. Atualmente a maioria das unidades industriais de epoxidação são a base de oxigênio e esta é uma modalidade preferida da presente invenção.

O oxigênio é tipicamente aplicado a uma concentração que evite o regime inflamável. A concentração de oxigênio no suprimento de alimentação pode ser ajustada à medida que a concentração da olefina é alterada de modo a permanecer fora do regime inflamável. As faixas reais de operação segura dependem, juntamente com a composição do suprimento de alimentação, também das condições de epoxidação tais como temperatura do catalisador e a pressão.

O haleto orgânico, como o modificador de reação, é em particular um brometo orgânico, e mais em particular um cloreto orgânico. Haletos orgânicos preferidos são clorohidrocarbonos ou bromohidrocarbonos. Mais preferivelmente eles são selecionados a partir do grupo de cloreto de metila, cloreto de etila, dicloreto de etileno, dibrometo de etileno, cloreto de vinila ou uma mistura deles. Modificadores de reação mais preferidos são cloreto de etila e dicloreto de etileno.

Embora o haleto orgânico possa ser fornecido como um único composto, quando do contato com o catalisador uma variedade de compostos pode ser formada que funciona como um modificador de reação, e os quais podem estar presentes no

suprimento de alimentação se um reciclo é aplicado. Por exemplo, quando aplicando cloreto de etila em um processo de óxido de etileno, o suprimento de alimentação pode na prática compreender cloreto de etila, cloreto de vinila, dicloreto de etileno e cloreto de metila.

Em modalidades preferida, haleto orgânico é empregado como o único modificador de reação. Em outras modalidades, compostos formadores de nitrato ou nitrito, por ex., óxidos de nitrogênio e/ou compostos orgânicos de nitrogênio, são usados como modificadores de reação juntamente com o haleto orgânico, em particular um cloreto orgânico. Óxidos de nitrogênio adequados são os de fórmula geral NO_x onde x , que denota a relação do número de átomos de oxigênio para o número de átomos de nitrogênio, está na faixa de a partir de 1 a 2. Esses óxidos de nitrogênio incluem, por exemplo, NO , N_2O_3 e N_2O_4 . Compostos orgânicos de nitrogênio adequados são os nitro compostos, nitroso compostos, aminas, nitratos e nitritos, por exemplo, nitrometano, 1-nitropropano ou 2-nitropropano. Hidrazina, hidroxilamina ou amônia podem ser empregados também. É freqüentemente considerado que sob as condições de epoxidação da olefina os modificadores de reação contendo nitrogênio são precursores de nitratos ou nitritos; isto é, eles são os chamados compostos formadores de nitrato ou de nitrito (cf., por ex., EP-A-3642, US-A-4822900, as quais são aqui incorporadas por referência).

O suprimento de alimentação pode conter um ou mais componentes adicionais, tais como dióxido de carbono, gases inertes e hidrocarbonetos saturados. O dióxido de carbono é

um subproduto no processo de epoxidação. Todavia, o dióxido de carbono geralmente possui um efeito adverso sobre a atividade do catalisador e altas concentrações de dióxido de carbono são, portanto, tipicamente evitadas. O gás inerte
5 pode ser, por exemplo, nitrogênio ou argônio, ou uma mistura deles. Hidrocarbonetos saturados adequados são propano e ciclopropano, e em particular metano e etano. Os hidrocarbonetos saturados podem ser acrescentados ao suprimento de alimentação a fim de aumentar o limite de inflamabilidade do
10 oxigênio.

Quando são utilizados catalisadores novo, pode ser útil em alguns casos tratar previamente esses catalisadores antes de realizar o método de dar partida mediante submetelos a uma alta temperatura com um gás de varredura passando
15 sobre o catalisador. O gás de varredura é tipicamente um gás inerte, por exemplo, nitrogênio ou argônio, ou misturas compreendendo nitrogênio e/ou argônio. A elevada temperatura do catalisador converte uma parcela significativa de compostos orgânicos de nitrogênio que possam ter sido usados na fabri-
20 cação do catalisador a gases contendo nitrogênio os quais são varridos no fluxo gasoso e removidos do catalisador. Em adição, qualquer mistura pode ser removida do catalisador. Tipicamente, quando o catalisador é carregado no reator, mediante utilização do aquecedor do meio refrigerante, a tem-
25 peratura do catalisador é trazida para 200 a 250 °C e o fluxo de gás é passado sobre o catalisador. O dar partida de catalisadores usados pode ou não requerer a utilização de um gás de varredura, mas ele pode ser usado freqüentemente. De-

talhes adicionais acerca desses procedimentos podem ser encontrados em US-A-4874879, a qual é aqui incorporada por referência.

Como indicado anteriormente, a prática dessa invenção envolve a etapa de contatar o catalisador com um suprimento de alimentação que compreende oxigênio a uma temperatura acima de 260 °C. Essa etapa pode ser considerada uma fase de infiltração do processo, e, a título de clareza apenas, essa etapa do processo será indicada daqui em diante pelo termo "fase de infiltração". Tipicamente a temperatura do catalisador é de no máximo 300 °C, preferivelmente variando na faixa de a partir de cerca de 260 a 290 °C, mais preferivelmente de a partir de 265 a 280 °C. Tipicamente, a temperatura do catalisador acima de 260 °C pode ser mantida por um período de a partir de 0,25 a 100 horas, preferivelmente de a partir de 0,5 a 40 horas, mais preferivelmente de a partir de 1 a 30 horas, em particular de a partir de 2 a 20 horas, por exemplo, de menos de 10 horas. Em geral, um período relativamente curto é preferido, na medida que isso irá encurtar o tempo envolvido no método de dar partida, e ele também tende a resultar no catalisador ser mais ativo após a fase de infiltração.

O suprimento de alimentação que pode ser empregado na fase de infiltração pode ser qualquer suprimento de alimentação contendo oxigênio, que pode ser oxigênio puro ou ele pode compreender componentes adicionais que sejam inertes ou não inertes sob as condições prevalentes. De modo adequado, o suprimento de alimentação é uma mistura de oxigê-

nio com um gás inerte, tal como o argônio, hélio, e nitrogênio, ou um hidrocarboneto saturado. Tais misturas podem ser, por exemplo, ar, ar enriquecido de oxigênio, ou misturas ar/metano. A quantidade de oxigênio no suprimento de alimentação está preferivelmente na faixa de variação de a partir de 0,5 a 30%v, em particular de a partir de 1 a 25%v, mais em particular de 1,5 a 15%v, relativamente ao suprimento de alimentação total. Os componentes inertes e não inertes podem ser selecionados dentre aqueles que possam ser componentes do suprimento de alimentação de um processo de epoxidação como descrito anteriormente, e as quantidades nas quais eles podem estar presentes podem estar nas faixas de variação como as descritas anteriormente. Por exemplo, o suprimento de alimentação pode compreender uma olefina, caso no qual a olefina será pelo menos parcialmente convertida na forma do epóxido correspondente. Isso é proveitoso na medida que produz produto valioso e o calor de formação do óxido de olefina pode ajudar em completar e controlar a temperatura desejada. Uma outra vantagem em se ter uma olefina presente na fase de infiltração é que a melhora na seletividade do catalisador pode ser monitorada mediante o monitoramento da taxa de conversão da olefina: por exemplo, em um processo contínuo uma estabilização de uma taxa declinante indica que a melhora da seletividade está próxima de ser completada.

Desse modo, durante a fase de infiltração o suprimento de alimentação pode compreender, em adição ao oxigênio, um ou mais componentes selecionados a partir de olefina, dióxido de carbono, os gases inertes e os modificadores

de reação, tais como haletos orgânicos, opcionalmente em presença de compostos formadores de nitrato ou nitrito. Todavia, a presença de um ou mais desses componentes adicionais no suprimento de alimentação durante a fase de infiltração não é considerada ser essencial para a invenção.

Durante a fase de infiltração, a pressão de entrada do reação é tipicamente de no máximo 4000 kPa, mais tipicamente de no máximo 3500 kPa absoluta, muito tipicamente de no máximo 2500 kPa absoluta. A pressão de entrada no reator é tipicamente de pelo menos 1000 kPa absoluta. "GHSV" ou Velocidade Espacial Horária do Gás é a unidade de volume de um gás na temperatura e pressão normais (0 °C, 1 atm; isto é, 101,3 kPa) que passa sobre a unidade de volume do catalisador empacotado por hora. Preferivelmente, quando a invenção é praticada como um processo de fase gasosa envolvendo um leito catalisador empacotado, a GHSV está na fase de infiltração na faixa de 500 a 10000 Nl (l.h).

Em uma modalidade particular, dentre outras, o método de dar partida pode incluir antes fase de infiltração diversas etapas, como a seguir. Primeiramente, o catalisador pode ser contatado com o suprimento de alimentação compreendendo a olefina e opcionalmente um hidrocarboneto saturado, em particular etileno e opcionalmente metano, a uma temperatura de no máximo 260 °C, preferivelmente a uma temperatura na faixa de 200 a 250 °C. O haleto orgânico pode então ser acrescentado ao suprimento de alimentação. Em seguida o oxigênio pode ser acrescentado ao suprimento de alimentação. No intervalo de uns poucos minutos da adição do oxigênio a rea-

ção de epoxidação pode iniciar. Tipicamente, a totalidade dos catalisadores pode ser contatada com o haleto orgânico antes do oxigênio ser acrescentado ao suprimento de alimentação. Isso significa que, quando o catalisador é aplicado
5 como um leito empacotado posicionado em um reator, é suficiente que o haleto orgânico seja detectado no fluxo de saída do reator antes do oxigênio ser acrescentado ao suprimento de alimentação. Em uma modalidade preferida, o oxigênio pode ser acrescentado ao suprimento de alimentação simultaneamente com o haleto orgânico, o que praticamente elimina o período de pré-impregnação e torna o método de dar partida mais
10 curto e menos complicado.

Nesse estágio da modalidade particular do parágrafo anterior, com a olefina, o hidrocarboneto saturado (opcional), o haleto orgânico e o oxigênio que estão sendo acrescentados ao suprimento de alimentação, o suprimento de alimentação compreende tipicamente a olefina em uma quantidade de a partir de 5 a 70 mol-%, mais tipicamente de a partir de 10 a 50 mol-%; o hidrocarboneto saturado em uma quantidade de a partir de 0 a 70 mol-%, mais tipicamente de a partir de 10 a 60 mol-%; e oxigênio em uma at de a partir de 0,5 a 15 mol-%, mais tipicamente de a partir de 1 a 12 mol-%. Pode ser proveitoso aplicar antes e durante a fase de infiltração uma concentração mais baixa de oxigênio e uma
20 concentração mais baixa de olefina no suprimento de alimentação, comparado com a composição do suprimento de alimentação nos últimos estágios do processo durante a produção normal do óxido de olefina. Uma concentração mais baixa de oxigênio
25

e uma concentração mais baixa de olefina no suprimento de alimentação irão reduzir o nível de conversão de oxigênio tal que, de modo proveitoso, os pontos quentes no catalisador são mais bem evitados e o processo será mais facilmente controlável. A concentração do haleto orgânico no suprimento de alimentação é tipicamente mantida em de a partir de $0,05 \times 10^{-4}$ a 50×10^{-4} mol-%, em particular a partir de $0,2 \times 10^{-4}$ a 30×10^{-4} mol-%, em particular de a partir de $0,5 \times 10^{-4}$ a 20×10^{-4} mol-%, calculada baseada no teor de halogênio, relativamente ao suprimento de alimentação total. A quantidade de haleto orgânico no suprimento de alimentação pode ser expressa relativamente à quantidade do hidrocarboneto no suprimento de alimentação pela quantidade relativa Q, como explicado em seguida. Tipicamente, o valor de Q está na faixa de variação de a partir de $0,2 \times 10^{-6}$ a 200×10^{-6} , em particular de a partir de 1×10^{-6} a 100×10^{-6} , mais em particular de a partir de 5×10^{-6} a 60×10^{-6} . É uma vantagem dessa invenção que a concentração do haleto orgânico pode ser relativamente alta durante a fase de infiltração, tal que pode não haver uma necessidade quanto a mudança da concentração quando entrando na fase de infiltração ou saindo da fase de infiltração. Por exemplo, durante a fase de infiltração a concentração do haleto orgânico pode ser de pelo menos 1×10^{-4} mol-%, em particular de a partir de 1×10^{-4} a 30×10^{-4} mol-%, mais em particular de a partir de $1,5 \times 10^{-4}$ a 20×10^{-4} mol-%, calculado com base no teor de halogênio, relativamente ao suprimento de alimentação total, caso no qual o valor de Q pode ser tipicamente de pelo menos 3×10^{-6} a 100

$\times 10^{-6}$, mais em particular de a partir de 5×10^{-6} a 60×10^{-6} .

Após a fase de infiltração, a temperatura do catalisador é reduzida até um valor de no máximo 260 °C. A título de clareza apenas, a fase do processo de epoxidação após a fase de infiltração será aqui indicada pelo termo "fase pós-infiltração". Na fase pós-infiltração, a invenção pode ser praticada mediante utilização dos métodos conhecidos na arte dos processos de epoxidação. Referência pode ser feita, por exemplo, a US-A-4761394, US-A-4766105, US-B1-6372925, US-A-4874879 e US-A-5155242, as quais são aqui incorporadas por referência.

Tipicamente, durante a fase pós-infiltração a temperatura do catalisador está na faixa de a partir de 180 a 260 °C, mais tipicamente na faixa de a partir de 200 a 255 °C. Tais temperaturas são em particular adequadas contanto que o catalisador não tenha sido ainda submetido a uma performance de declínio relacionada com o envelhecimento. Tal envelhecimento se manifesta propriamente através de uma redução na atividade do catalisador. Quando uma redução na atividade do catalisador é manifestada, a temperatura do catalisador pode ser aumentada a fim de compensar quanto a redução na atividade. A temperatura do catalisador pode em última análise ser aumentada até valores acima de 260 °C, por exemplo, até uma temperatura de 325 °C, tipicamente na faixa de a partir de 270 a 300 °C. De modo geral, a temperatura do catalisador pode ser aumentada até que ela se torne indesejavelmente alta, ponto no qual o catalisador é considerado estar no final de sua vida útil e poderá necessitar ser tro-

cado.

Na fase pós-infiltração, a concentração dos componentes no suprimento de alimentação pode ser selecionada dentro de amplas faixas de variação, como descrito a seguir.

5 Tipicamente, a concentração de olefina no suprimento de alimentação está na faixa de a partir de 5 a 70 mol-%, em particular de a partir de 10 a 50 mol-%, relativamente ao suprimento de alimentação total. Se desejado, a concentração de olefina pode ser aumentada durante o tempo
10 de vida útil do catalisador, por meio do que a seletividade pode ser melhorada em uma fase operacional na qual o catalisador tenha envelhecido (cf. US-B1-6372925, a qual é aqui incorporada por referência).

 Tipicamente, a concentração de oxigênio está situada dentro da faixa de variação de a partir de 1 a 15 mol-%,
15 mais tipicamente de a partir de 2 a 12 mol-% do suprimento de alimentação total.

 Tipicamente, a concentração do dióxido de carbono no suprimento de alimentação acima de 20 mol-%, preferivelmente acima de 10 mol-%, mais preferivelmente acima de 5
20 mol-%, relativamente ao suprimento de alimentação total, são evitadas durante o processo de epoxidação e sua partida. Uma concentração de dióxido de carbono tão baixa quanto 1 mol-% ou menos, relativamente ao suprimento de alimentação total,
25 pode ser empregada. Gás inerte pode estar presente no suprimento de alimentação em uma concentração de a partir de 0,5 a 95 mol-%. Em um processo a base de ar gás inerte pode estar presente no suprimento de alimentação em uma concentra-

ção de a partir de 30 a 90 mol-%, tipicamente de a partir de 40 a 80 mol-%. Em um processo a base de oxigênio o gás inerte pode estar presente no suprimento de alimentação em uma concentração de a partir de 0,5 a 30 mol-%, tipicamente de a partir de 1 a 15 mol-%. Se hidrocarbonetos saturados estão presentes, eles podem estar presentes em uma quantidade de até 70 mol-%, tipicamente numa quantidade na faixa de variação de a partir de 10 a 60 mol-%, relativamente ao suprimento de alimentação total.

Os haletos orgânicos são geralmente eficazes como modificadores de reação quanto usados em baixa concentração no suprimento de alimentação, por exemplo de até 0,1 mol-%, calculado com base no teor de halogênio, relativamente ao suprimento de alimentação total, por exemplo, de a partir de $0,01 \times 10^{-4}$ a 0,01 mol-%. Em particular quando a olefina é etileno, é preferido que o haleto orgânico esteja presente no suprimento de alimentação a uma concentração de a partir de $0,05 \times 10^{-4}$ a 50×10^{-4} mol-%, em particular a partir de $0,2 \times 10^{-4}$ a 30×10^{-4} mol-%, em particular de a partir de $0,5 \times 10^{-4}$ a 20×10^{-4} mol-%, calculada baseada no teor de halogênio, relativamente ao suprimento de alimentação total. As mesmas quantidades, mas calculadas com base no teor de nitrogênio, e de suas faixas de variação, se aplicam para os modificadores contendo nitrogênio, se eles estiverem presentes.

A quantidade relativa Q do modificador de reação é a relação da quantidade molar efetiva das espécies ativas do modificador de reação presente no suprimento de alimentação

para a quantidade molar efetiva dos hidrocarbonetos presentes no suprimento de alimentação, ambas as quantidades molares dos hidrocarbonetos sendo expressas nas mesmas unidades, por exemplo, como mol-%, com base no suprimento de alimentação total.

Quando o modificador de reação é um composto halogênio, par os propósitos de calcular a quantidade molar efetiva das espécies ativas do modificador de reação e do valor de Q , o número de espécies ativas é considerado ser o número de átomos de halogênio presentes, e quando o modificador de reação é um composto formador de nitrato ou nitrito, o número de espécies ativas é considerado ser o número de átomos de nitrogênio presentes. Isso implica, por exemplo, que 1 mol de dicloreto de etileno proporciona 2 mols de espécies ativas; isto é, a totalidade dos átomos de cloro presentes proporcionam espécies ativas. Por outro lado, modificadores de reação que são compostos metila, tais como cloreto de metila e brometo de metila, são menos responsivos e portanto de a partir de 2 a 5 mols, em particular de a partir de 2,5 a 3,5 mols, adequadamente 3 mols dos compostos metila podem ser considerados proporcionarem 1 mol das espécies ativas. Esse número pode ser determinado e verificado através de experimentação de rotina, e sem pretender estar limitado pela teoria, é considerado que esse número seja maior quanto o composto metila em questão tiver menos capacidade de expulsar o heteroátomo em questão (por exemplo, o átomo de halogênio ou átomo de nitrogênio). Desse modo, por exemplo, quando o suprimento de alimentação compreende 2×10^{-4} mol-%

de dicloreto de etileno, 3×10^{-4} mol-% de cloreto de vinila, 1×10^{-4} mol-% de dicloreto de etileno e $1,5 \times 10^{-4}$ mol-% de cloreto de metila, a quantidade molar efetiva das espécies ativas do modificador de reação pode ser calculada para
5 equivaler a $(2 \times 10^{-4} \times 1) + (3 \times 10^{-4} \times 1) + (1 \times 10^{-4} \times 2) + (1,5 \times 10^{-4} \times 1/3) = 7,5 \times 10^{-4}$ mol-%.

Em outras palavras, a quantidade molar efetiva das espécies ativas do modificador de reação presente no suprimento de alimentação pode ser calculada mediante multiplicar
10 a quantidade molar de cada um dos modificadores de reação presentes no suprimento de alimentação com um fator, e adicionar os produtos da multiplicação, onde cada fator representa o número de heteroátomos ativos, em partícula átomos de halogênio e/ou átomos de nitrogênio, presentes por molé-
15 cula do modificador de reação em questão, com o entendimento de que o fator para um modificador de reação o qual é um composto metila pode estar na faixa de variação de a partir de 1/5 a 1/2, mais tipicamente de a partir de 1/3,5 a 1/2,5, adequadamente de 1/3.

20 Os hidrocarbonetos presentes no suprimento de alimentação compreendem a olefina e qualquer hidrocarboneto saturado presente. Os hidrocarbonetos presentes no suprimento de alimentação são considerados terem a capacidade para remover/tirar o modificador de reação da superfície do catali-
25 sador e a extensão na qual eles possuem essa capacidade pode diferir para os diversos hidrocarbonetos. A fim de levar em conta essas diferenças (relativamente ao etileno), a quantidade molar de cada um dos hidrocarbonetos presentes é multi-

plicada com um fator, antes das quantidades molares serem somadas para calcular a quantidade molar efetiva dos hidrocarbonetos. Nesse ponto, o fator do etileno é 1, por definição; o fator para metano pode estar na faixa de a partir de 0,1 a 0,5, ou mais baixo, por exemplo, descendo até 0, mais tipicamente de a partir de 0,2 a 0,4; o fator para o etano pode estar na faixa de a partir de 50 a 150, mais tipicamente de a partir de 70 a 120; e o fator para hidrocarbonetos superiores (isto é, que possuem pelo menos 3 átomos de carbono) pode estar na faixa de a partir de 10 a 10000, mais tipicamente de a partir de 50 a 2000. Tais fatores podem ser determinados e verificado através e experimentação de rotina, e sem pretender estar limitado pela teoria, é considerado que o fator é maior na medida que o hidrocarboneto em questão possui uma capacidade maior para formar radicais. Fatores adequados para metano, etano, propano e ciclopropano, relativamente ao etileno, são 0,3, 85, 1000 e 60, respectivamente. Como um exemplo, quando o suprimento de alimentação compreende 30 mol-% de etileno, 40 mol-% de metano, 0,4 mol-% de etano e 0,0001 mol-% de propano, a quantidade molar efetiva dos hidrocarbonetos pode ser calculada para equivaler a $(30 \times 1) + (40 \times 0,3) + (0,4 \times 85) + (0,0001 \times 1000) = 76,1$ mol-%.

É notado que quando o óxido de etileno é produzido a partir do etileno sem hidrocarbonetos adicionais estando presentes, a quantidade molar efetiva dos hidrocarbonetos iguala a quantidade molar real, e que a adição de etano ou hidrocarbonetos superiores a um suprimento de alimentação de

etileno contribui significativamente para a quantidade molar efetiva, ao mesmo tempo em que existe contribuição relativamente pequena a partir de qualquer metano adicionado. Em algumas modalidades, o fator para o metano pode ser assumido como 0, negligenciando desse modo, por exemplo, por questões de conveniência, a influência do metano.

Valores adequados de Q são de pelo menos $0,2 \times 10^{-6}$, em particular de pelo menos 1×10^{-6} , e mais em particular de pelo menos 2×10^{-6} . Valores adequados de Q são no máximo de 200×10^{-6} , em particular de no máximo 100×10^{-6} , e em mais particular de no máximo 60×10^{-6} .

Em qualquer momento da fase pós-infiltração, o valor de Q pode ser ajustada de modo a conseguir uma seletividade ótima no sentido da formação do óxido de olefina. Na prática, o valor de Q pode ser ajustado mediante o ajustamento da quantidade do modificador de reação presente no suprimento de alimentação, embora não alterando as concentrações do hidrocarboneto no suprimento de alimentação.

Como indicado até agora, na fase de pós-infiltração a temperatura do catalisador pode ser aumentada, por exemplo, a fim de compensar quanto a uma redução na atividade que esteja relacionada ao envelhecimento do catalisador. Os desvios a partir da seletividade ótima que poderiam resultar a partir de uma alteração na temperatura podem ser reduzidos ou ainda prevenidos, mediante o ajustamento do valor de Q proporcionalmente com a mudança da temperatura do catalisador. Desse modo, quando a temperatura do catalisador é alterada de T_1 para T_2 , o valor de Q pode ser alterado a

partir de Q_1 para substancialmente Q_2 , de acordo com a fórmula:

$$Q_2 = Q_1 + B (T_2 - T_1)$$

onde B denota um fator constante, em $(^{\circ}\text{C})^{-1}$, que é maior que
5 0. Valores adequados de B podem ser determinados e verificados mediante experimentação de rotina. O valor de B está tipicamente na faixa de variação de a partir de $0,01 \times 10^{-6}$ a 1×10^{-6} , em particular de a partir de $0,1 \times 10^{-6}$ a $0,5 \times 10^{-6}$. Um valor adequado de B equivale a $0,22 \times 10^{-6}$, em particular
10 lar quando usado em combinação com os números e fatores empregados nos cálculos de exemplo da quantidade molar efetiva das espécies ativas do modificador de reação e da quantidade molar efetiva dos hidrocarbonetos, como dadas até agora.

É preferido operar na fase pós-infiltração na temperatura T_1 de catalisador empregando um valor de Q_1 tal que
15 a seletividade no sentido da formação do óxido de olefina seja ótimo. Quando é este o caso, o processo de epoxidação irá continuar a operar a uma seletividade ótima, mas não necessariamente a mesma seletividade, quando empregando a temperatura de catalisador T_2 e substancialmente o valor de Q_2
20 como calculado de acordo com a fórmula (I). Na fase pós-infiltração, as condições adicionais de reação podem ser selecionadas a partir de amplas faixas de variação, como ajustadas daqui em diante. A pressão de admissão do reator é tipicamente de no máximo 4000 kPa, mais tipicamente de no máximo
25 3500 kPa absoluta, muito tipicamente de no máximo 2500 kPa absoluta. A pressão de admissão no reator é tipicamente de pelo menos 1000 kPa absoluta. Preferivelmente, quando o

processo de epoxidação é realizado como um processo de fase gasosa envolvendo um leito catalisador empacotado, a GHSV está na faixa de a partir de 500 a 10000 Nl/(l.h). Tipicamente, a pressão e a GHSV não serão alteradas quando deixando a fase de infiltração. Preferivelmente, a taxa de trabalho está na faixa de a partir de 0,5 a 10 kmol de óxido de olefina produzido por m³ de catalisador por hora, em particular de 0,7 a 8 kmol de óxido de olefina produzido por m³ de catalisador por hora, por exemplo de 5 kmol de óxido de olefina produzido por m³ de c por hora. Como usado aqui, a taxa de trabalho é a quantidade de óxido de olefina produzida por unidade de volume do catalisador por hora e a seletividade é a quantidade molar do óxido de olefina formada relativamente à quantidade molar de olefina convertida.

O óxido de olefina produzido pode ser recuperado a partir do produto do reator mediante utilização de métodos conhecidos na arte, por exemplo, mediante absorção do óxido de olefina a partir de um fluxo de saída do reator em água e opcionalmente recuperando o óxido de olefina a partir da solução aquosa por destilação. Pelo menos uma parcela da solução aquosa contendo o óxido de olefina pode ser aplicada em um processo subsequente para converter o óxido de olefina na forma de um 1,2-diol ou de um 1,2-diol éter.

O óxido de olefina produzido no presente processo de epoxidação pode ser convertido na forma de um 1,2-diol, um 1,2-diol éter, ou uma alcanolamina. Como essa invenção conduz a um processo mais atraente para a produção do óxido de olefina, ele concomitantemente conduz a um processo mais

atraente que compreende produzir o óxido de olefina de acordo com a invenção e o subsequente uso do óxido de olefina obtido na fabricação de 1,2-diol, 1,2-diol éter e/ou alcanolamina.

5 A conversão na forma do 1,2-diol ou do 1,2-diol éter pode compreender, por exemplo, reagir o óxido de olefina com água, adequadamente utilizando um catalisador ácido ou básico. Por exemplo, para produzir predominantemente o 1,2-diol e menos 1,2-diol éter, o óxido de olefina pode ser
10 reagido com um excesso molar de dez vezes de água, em uma reação de fase líquida em presença de um catalisador ácido, por ex., 0,5-1,0%p de ácido sulfúrico, baseado na mistura reacional total, a 50-70 °C a 1 bar absoluto, ou em uma reação de fase gasosa a 130-240 °C e a 20-40 bar absoluto, pre-
15 ferivelmente em ausência de um catalisador. Se a proporção de água é rebaixada a proporção dos 1,2-diol éteres na mistura reacional é aumentada. Os 1,2-diol éteres assim produzidos podem ser um diéter, triéter, tetraéter ou um éter subsequente. De modo alternativo, 1,2-diol éteres podem ser
20 preparados mediante conversão do óxido de olefina com um álcool, em particular um álcool primário, tal como metanol ou etanol, mediante substituir pelo menos uma parcela da água pelo álcool.

 A conversão na forma da alcanolamina pode compreender,
25 ender, por exemplo, reagir o óxido de olefina com amônia. Amônia anidra ou aquosa pode ser usada, embora a amônia anidra seja tipicamente usada para favorecer a produção de monoalcanolamina. Para métodos aplicáveis na conversão do óxi-

do de olefina na forma de alcanolamina, pode ser feita referência a, por exemplo, US-A-4845296, a qual é aqui incorporada por referência.

O 1,2-diol e o 1,2-diol éter pode ser usado em uma
5 ampla variedade de aplicações industriais, por exemplo, nos campos da alimentação, bebidas, tabaco, cosméticos, polímeros termoplásticos, sistemas de resinas curáveis, detergentes, sistemas de transferência de calor, etc. A alcanolamina pode ser usada, por exemplo, no tratamento ("adoçamento") do
10 gás natural.

A menos que de outro modo especificado, os compostos orgânicos mencionados aqui, por exemplo, as olefinas, 1,2-dióis, 1,2-dióis éteres e modificadores de reação possuem tipicamente no máximo 40 átomos de carbono, mais tipicamente
15 no máximo 20 átomos de carbono, em particular no máximo 10 átomos de carbono, mais em particular no máximo 6 átomos de carbono. Como definido aqui, as faixas de variação para os números de átomos de carbono (isto é, número de carbono) inclui os números especificados para os limites das
20 faixas de variação.

Os exemplos a seguir ilustrarão a invenção, sem limitar o escopo da invenção.

Exemplo 1-3 (Exemplos 1 e 2 de acordo com a invenção; Exemplo 3 para comparação)

25 Um catalisador, como definido em US-A-4766105, compreendendo prata, rênio e césio em α -alumina, foi empregado nos experimentos a seguir.

Três microreatores tubulares idênticos foram car-

regados cada um com 4,2 g de amostra do catalisador triturado. Os catalisadores nos reatores foram aquecidos a 215 °C durante 40 horas sob um fluxo de gás nitrogênio a uma GSV de 820 nl/l.h. As temperaturas do catalisador foram aumentadas para 225 °C, o suprimento de alimentação de nitrogênio aos catalisadores foi substituído por um suprimento de alimentação de uma mistura etileno/dióxido de carbono/nitrogênio, e em seguida cloreto de etila foi acrescentada ao suprimento de alimentação. Em seguida oxigênio foi acrescentada ao suprimento de alimentação. A fel de volume de oxigênio/etileno/dióxido de carbono/nitrogênio no suprimento de alimentação resultante equivaleu a 4:15:4:77. A concentração de cloreto de etila no suprimento de alimentação foi de 2,6 ppmv (isto é, $2,6 \times 10^{-4}$ mol-%, calculado como mols de cloreto, relativamente ao suprimento de alimentação total). A quantidade relativa Q foi de $8,7 \times 10^{-6}$. A GHSV foi de 3300 Nl/l.h. A pressão de admissão no reator foi de 1530 kPa absoluta. Essas condições foram mantidas por 2 horas.

Cada um dos catalisadores foi em seguida submetido às temperaturas, como apresentado na tabela a seguir.

Etapa	Hora de corrida	Temperatura do catalisador (°C)	Cloreto de etila no suprimento de alimentação (ppmv)	Tempo (h)
1*)	1	225	2,6	2
2	3	235	2,6	2
3	5	**)	2,6	8

*) A temperatura aumenta para 225 °C definido o começo da hora de corrida 1

***) A temperatura do catalisador foi ajustada de modo a obter e manter 3,1 %v de óxido de etileno no fluxo de saída do reator.

Iniciando a partir de hora de corrida 13, os catalisadores foram submetidos a diferentes temperaturas e composições de suprimento de alimentação como especificado em seguida.

5 Exemplo 1 (de acordo com a invenção) envolveu um aquecimento a 270 °C por 5 horas (cf. etapa 14 em seguida), com a seguir:

Etapa	Hora de corrida	Temperatura do catalisador (°C)	Cloreto de etila no suprimento de alimentação (ppmv)	Tempo (h)
4	13	245	2,4	1
5	14	248	2,1	1
6	15	250	1,8	1
7	16	253	1,5	1
8	17	255	1,2	1
9	18	258	1,0	1
10	19	260	0,9	2
11	21	263	0,9	2
12	23	265	0,9	2
13	25	268	0,9	2
14	27	270	0,9	5
15	32	250	1,2 *)	2
16	34	250	1,8	2
17	36	250	2,2	2
18	38	< 250 **)	2,2	20
19	58	< 250 **)	2,6	16
20	74	< 250 **)	3,0	10
21	84	< 250 **)	2,6	suspenso

*) a composição do suprimento de alimentação foi alterada para oxigênio/etileno/dióxido de carbono/nitrogênio com relação de volume 8/30/2/60

***) a temperatura do catalisador foi ajustada de modo a manter 3,1 %v de óxido de etileno no fluxo de saída do reator; etapas 12-14 envolveram uma otimização da seletividade a um teor constante de óxido de etileno (3,1 %v) no fluxo de saída do reator

O Exemplo 2 (de acordo com a invenção) foi realizado como o Exemplo 1, exceto quanto a aplicação de uma concentração de cloreto de etila de 3,0 ppmv nas etapas 4-14.

O Exemplo 3 (para comparação) envolveu um aquecimento de 48 horas a 260 °C (cf. etapa 14 daqui em diante),
5 como a seguir:

Etapa	Hora de corrida	Temperatura do catalisador (°C)	Cloreto de etila no suprimento de alimentação (ppmv)	Tempo (h)
4	13	245	2,4	1
5	14	248	2,1	1
6	15	250	1,8	1
7	16	253	1,5	1
8	17	255	1,2	1
9	18	258	1,0	1
10	19	260	0,9	48
11-17	67	Como nas etapas 15-21 do Exemplo 1		

Os três catalisadores apresentaram performances similares na seletividade e atividade nas etapas 21 dos Exemplos 1 e 2 e na etapa 17 do Exemplo 3, pelo fato de que
10 nesses Exemplos a mesma temperatura de catalisador (cerca de 246 °C) e a mesma concentração de cloreto de etila no supri-

mento de alimentação levam a aproximadamente taxas de trabalho e seletividades similares (cerca de 86,5 mol-%).

Referência é feita à Figura 1. A Figura mostra que no Exemplo 1 e, em particular, no Exemplo 2 (a uma concentração maior de cloreto de etila), no tempo medindo desde a
5 partir de hora de corrida 27 até hora de corrida 43 houve uma produção de óxido de etileno maior que a objetivada, seguida pela produção objetivada a partir da hora de corrida 43 (nesses Exemplos a produção de óxido de etileno objetiva-
10 da é representada pelo óxido de etileno 3,1 %v no fluxo de saída do reator). O efeito da correspondente produção de óxido de etileno maior que a objetivada foi substancialmente menor no Exemplo 3, horas de corrida 69-81, e a produção objetivada iniciada no tempo de corrida 81. A Figura 1 também
15 mostra que no Exemplo 3 durante a fase de infiltração, 48 horas a 260 °C foram necessários para o catalisador estabilizar a produção de etileno sob as circunstâncias prevalentes (a partir das horas de corrida 19 a 27), e durante essas horas de corrida a produção de óxido de etileno foi substancialmente
20 abaixo da produção objetivada, enquanto que nos Exemplos 1 e 2 o correspondente período durou apenas 5 horas (a 270 °C). Isso resultou em uma maior produção total de óxido de etileno nos Exemplos 1 e 2, comparada com o Exemplo 3: na hora de corrida 120 a produção cumulativa de óxido de
25 etileno foi de cerca de 24 T/m³ de catalisador no Exemplo 1 e 2, mas ela foi de cerca de 19 T/m³ de catalisador no Exemplo 3.

REIVINDICAÇÕES

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

colocar em contato um leito catalisador empacotado
5 que compreende um catalisador de epoxidação à base de prata o qual compreende, em adição à prata, um metal do Grupo IA e um ou mais dopantes que aumentam o nível de seletividade selecionados a partir de rênio, molibdênio e tungstênio, com um suprimento de alimentação compreendendo oxigênio a uma
10 temperatura do leito catalisador de 270°C a 300°C durante um período de 1 hora até no máximo 150 horas, e
em seguida, reduzir a temperatura do leito catalisador até um valor de no máximo 260°C.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1,
15 **CARACTERIZADO** pelo fato do catalisador compreender, em adição à prata, rênio ou um composto do mesmo, um metal adicional ou um composto do mesmo selecionado do grupo de metais do Grupo IA, metais do Grupo IIA, molibdênio, tungstênio, cromo, titânio, háfnio, zircônio, vanádio, tálio, tório,
20 tântalo, nióbio, gálio e germânio e suas misturas, e opcionalmente, um co-promotor de rênio selecionado a partir de um ou mais dentre enxofre, fósforo, boro e compostos dos mesmos, sobre um material suporte.

3. Método, de acordo com a reivindicação 1 ou 2,
25 **CARACTERIZADO** pelo fato da temperatura ser de 270°C a 280°C.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato da temperatura do catalisador de 270°C ou superior ser mantida durante um pe-

ríodo de 1 hora a 30 horas, em particular, de 2 horas a 20 horas.

5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato do suprimento de alimentação que é colocado em contato com o catalisador a uma temperatura de 270°C ou superior compreender etileno em uma quantidade de 5 a 70% em mol, em particular, de 10 a 50% em mol; um hidrocarboneto saturado, se houver, em uma quantidade de 0 a 70% em mol, em particular, de 10 a 60% em mol; e oxigênio em uma quantidade de 0,5 a 15% em mol, em particular, de 1 a 12% em mol.

6. Método, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato do suprimento de alimentação compreender ainda um haleto orgânico, em particular, um cloro hidrocarboneto, a uma concentração na faixa de 1×10^{-4} a 30×10^{-4} % em mol, em particular, de $1,5 \times 10^{-4}$ a 20×10^{-4} % em mol, calculada sobre a base do teor de halogênio, em relação ao suprimento de alimentação total.

7. Método, de acordo com a reivindicação 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de oxigênio ser acrescentado ao suprimento de alimentação simultaneamente com o haleto orgânico.

8. Processo para a epoxidação de etileno inicializado pelo método de partida definido na reivindicação 1, **CARACTERIZADO** por compreender:

colocar em contato um leito catalisador compreendendo um catalisador de epoxidação altamente seletivo à base de prata, o qual compreende, em adição à prata, um metal do

Grupo IA e um ou mais dopantes que aumentam o nível de seletividade selecionados a partir de rênio, molibdênio e tungstênio, com um suprimento de alimentação compreendendo oxigênio a uma temperatura do leito catalisador de 270°C a 300°C
5 durante um período de 1 hora até no máximo 150 horas, e

em seguida, reduzir a temperatura do leito catalisador até um valor de no máximo 260°C e colocar em contato o catalisador com o suprimento de alimentação compreendendo etileno e oxigênio.

10 9. Processo, de acordo com a reivindicação 8, **CARACTERIZADO** pelo fato do suprimento de alimentação que compreende etileno e oxigênio compreender ainda um cloreto orgânico e, opcionalmente, um composto formador de nitrato ou nitrito.

15 10. Processo para produzir um 1,2-diol, um 1,2-diol éter ou uma alcanolamina, **CARACTERIZADO** por compreender converter um óxido de olefina no 1,2-diol, 1,2-diol éter ou alcanolamina, onde o óxido de olefina foi obtido através de um processo para a epoxidação de etileno conforme definido
20 na reivindicação 8 ou 9.

