

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037588**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.04.19

(51) Int. Cl. **G01N 30/88** (2006.01)
G01N 33/00 (2006.01)

(21) Номер заявки
201990713

(22) Дата подачи заявки
2017.10.12

(54) **СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПОТОКА ГАЗА**

(31) **16193878.2**

(56) EP-A2-2466412

(32) **2016.10.14**

US-A-5635620

(33) **EP**

JP-A-2003207496

(43) **2019.09.30**

WO-A2-2008144402

(86) **PCT/EP2017/076069**

EP-A2-0528386

(87) **WO 2018/069445 2018.04.19**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ШЕЛЛ ИНТЕРНЭШНЛ РИСЕРЧ
МААТСХАППИЙ Б.В. (NL)**

(72) Изобретатель:
**Блэк Джессе Реймонд, Фрилин Джули
Мичелл (US), Олдфилд Ричард Кеннет
(NL), Уорд Грегори Джон (US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Изобретение относится к способу и устройству для количественного анализа технологического потока газа, в частности потока, получаемого посредством процесса получения этиленкарбоната и/или этиленгликоля, в частности, когда такой поток содержит газообразные органические иодиды.

B1

037588

037588

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к способам и связанным с ними системам для количественного анализа технологического потока газа, в частности потока, получаемого в результате процесса производства этиленкарбоната и/или этиленгликоля, в частности, когда такой поток содержит органические иодиды в диапазоне частот на миллиард и/или частот на триллион.

Уровень техники

Этиленгликоль (EG) является ценным промышленным соединением, которое широко используется в качестве исходного материала для производства полиэфирных волокон и полиэтилентерефталатных (PET) смол; он также находит применение в автомобильных антифризах и гидравлических тормозных жидкостях, антиобледенителях для самолетов, а также в фармацевтической продукции.

Этиленгликоль обычно получают из этиленоксида (EO). Этиленоксид, в свою очередь, получают путем окисления этилена катализируемым серебром. Более конкретно этилен и кислород пропускают через катализатор окиси серебра, как правило, под давлением 10-30 бар и при температуре 200-300°C для производства потока продукта, содержащего этиленоксид, диоксид углерода, этилен, кислород и воду. В одном хорошо известном способе этиленоксид затем подвергают взаимодействию с большим избытком воды в некаталитическом процессе с получением потока продукта гликоля, содержащего около 90 мас.% моноэтиленгликоля (MEG), причем остаток представляет собой преимущественно диэтиленгликоль (DEG), некоторое количество триэтиленгликоля (TEG) и небольшое количество высших гомологов. В другом хорошо известном способе этиленоксид подвергают взаимодействию с диоксидом углерода в присутствии катализатора с получением этиленкарбоната. Затем этиленкарбонат гидролизуют с получением этиленгликоля. Реакция через этиленкарбонат значительно улучшает селективность превращения этиленоксида в моноэтиленгликоль.

В последние несколько десятилетий многие усилия были направлены на разработку упрощенных процессов и оборудования для производства алкиленгликолей из алкиленов, в частности этиленгликоля из этилена. Например, в документе GB 2107712 описан способ получения моноэтиленгликоля, в котором газы из реактора этиленоксида (EO) подаются непосредственно в реактор, где этиленоксид превращается в этиленкарбонат или в смесь этиленгликоля и этиленкарбоната.

В документе EP 0776890 описан способ, в котором газы из реактора эпоксицирования этилена подаются в абсорбер, где абсорбирующий раствор в основном содержит этиленкарбонат (EC) и этиленгликоль (EG). Этиленоксид в абсорбирующем растворе подается в реактор карбоксилирования и имеет возможность взаимодействовать с диоксидом углерода в присутствии катализатора карбоксилирования. Затем этиленкарбонат в абсорбирующем растворе подается с добавлением воды в отдельный реактор гидролиза и подвергается гидролизу в присутствии катализатора гидролиза.

В документе EP 2178815 описан способ реактивной абсорбции с получением моноэтиленгликоля, в котором газы из реактора эпоксицирования этилена подаются в реакционный абсорбер, при этом этиленоксид контактирует с водным ненасыщенным абсорбентом в присутствии одного или большего количества катализаторов карбоксилирования и гидролиза, и при этом большая часть этиленоксида превращается в абсорбере в этиленкарбонат (EC) или этиленгликоль (EG).

В каждом из этих случаев поток газа, содержащий газы, которые не абсорбируются рециркулирующим потоком абсорбента, будут получать из абсорбера ЭО или реакционного абсорбера. Этот поток газа обрабатывают в абсорбционной колонне с диоксидом углерода, а затем рекомбинируют с любыми газами, проходящими через абсорбционную колонну с диоксидом углерода. Затем объединенные газы, по меньшей мере, частично возвращаются в реактор EO.

Катализаторы на основе серебра, обычно используемые для превращения (эпоксицирования) этилена в этиленоксид, очень подвержены отравлению катализатора, в частности отравлению газообразными содержащими йодид примесями, такими как газообразные органические йодиды. Эти газообразные органические йодиды могут получать в результате (частичного) распада содержащих йодид катализаторов карбоксилирования и/или реакций обмена с одним или более органическими хлоридсодержащими соединениями замедлителей (или "модификаторов"), которые обычно добавляют в реактор EO для управления характеристиками катализатора этиленоксида. Отравление катализатора влияет на характеристики катализатора эпоксицирования, в частности на селективность и/или активность, и сокращает время, в течение которого катализатор эпоксицирования может оставаться в реакторе эпоксицирования, прежде чем возникнет необходимость в замене катализатора свежим катализатором.

Соответственно было бы желательно удалить такие каталитические яды, насколько это практически возможно, из потока рециркулирующего газа, прежде чем он войдет в контакт с катализатором эпоксицирования. С этой целью было разработано применение одной или более так называемых систем "защитного слоя", расположенных выше по потоку от реактора EO, как было раскрыто ранее, среди прочего, в документах EP 2285795, EP 2279182 и EP 2155375. Такие системы защитного слоя обычно содержат один или более сосудов защитного слоя, причем каждая емкость с защитным слоем содержит выпускное отверстие, выпускное отверстие и псевдоожиженный слой ("защитный слой"), содержащий абсорбент ("материал защитного слоя"), способный уменьшить количество содержащих йодид примесей в потоке текущей среды химическими или физическими средствами, включая, но не ограничиваясь этим, взаимодействие с

примесями и поглощение примесей.

Во время работы защитные слои все более истощаются, и, следовательно, их необходимо обновлять путем частичного или полного удаления материала защитного слоя и замены его свежим или повторно активированным материалом защитного слоя. В характерной конфигурации первая емкость с защитным слоем подключена к системе, в то время как вторая емкость с защитным слоем находится в режиме ожидания и включается, как только необходимо обновить первый защитный слой до того, как истощится второй защитный слой (причем обновленный первый слой находится в режиме ожидания), и тогда процесс повторяется. Как правило, в такой простой конфигурации защитного слоя материал защитного слоя расходуется только частично, когда количество содержащих йодид примесей, проходящих через емкость с защитным слоем, возрастет уже до неприемлемых уровней. В попытке улучшить использование дорогостоящего материала защитного слоя совсем недавно были разработаны более совершенные устройства системы защитного слоя, в которых поток газа, загрязненный йодидом, подается через соединенный ряд сосудов защитного слоя, и при этом первая емкость с защитным слоем в линии после истощения обновляется, а затем осуществляется повторный ввод в нее и ее используют в качестве последнего сосуда с защитным слоем в линии с применением способа подачи на подобие вращающегося транспортера, как раскрыто в документе WO 2017/102694.

В любой конфигурации требуется тщательный оперативный мониторинг уровней газообразного йодида как для предотвращения критического аварийного события, связанного со слишком высокими уровнями органических йодидов, достигающих катализатора EO, так и для максимального использования материала защитного слоя до его замены. Существующие способы определения концентраций органических галогенидов включают газовую хроматографию (ГХ). Однако детектор ионизации пламени (FID), который обычно используют в таких способах ГХ, всего лишь способен достигать пределов обнаружения порядка 100 частей на миллиард по объему (ч./млрд по объему) для органических йодидов, что более чем на три порядка выше, чем требуемый целевой предел обнаружения, составляющий около 20 частей на триллион по объему (ч./трлн по объему) для органических йодидов. Хотя теоретически последняя степень разрешения может быть получена с помощью (автономного) анализа методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС), способы ГХ-МС считаются непрактичными для оперативного анализа технологического потока газа по причине сложности прибора, высоких требований, предъявляемых к техническому обслуживанию, и отсутствия стабильности калибровки. В качестве альтернативного варианта устройство ГХ, оснащенное детектором микроэлектронного захвата (μ ECD), было бы способно обнаруживать концентрации йодида, составляющие вплоть до нескольких частей на триллион по объему, и было бы предпочтительным с точки зрения простоты эксплуатации и стабильности по сравнению с масс-спектральным детектором. Однако в отличие от детекторов ионизации пламени (FID), детекторы микроэлектронного захвата (μ ECD) демонстрируют нелинейный отклик на концентрации газообразного аналита, такие как концентрации органического йодида в процессе преобразования в EO, что требует обеспечения надежных калибровочных кривых для концентраций йодида в предпочтительном окне обнаружения, составляющих несколько частей на миллион, вплоть до требуемого целевого предела обнаружения, составляющего около 20 частей на триллион по объему (ч./трлн по объему). Это требует подачи проб, содержащих газообразные аналиты в различных концентрациях, охватывающих требуемый диапазон калибровки, в устройство ГХ, оснащенное μ ECD, с тем, чтобы получить многоточечные калибровочные кривые, охватывающие весь требуемый диапазон обнаружения. Тем не менее, стандарты точной калибровки газа доступны только для коммерческого использования вплоть до диапазона концентрации от 1000 до 2 ч./млн по объему. Таким образом, существует потребность в надежных средствах для обеспечения смесей газа согласно коммерческим стандартам и инертного газа-разбавителя в контролируемых соотношениях смешивания, которые служили бы в качестве сильно разбавленных калибровочных стандартов для детекторов, работающих в диапазоне от частей на миллиард по объему (ч./млрд по объему) до частей на триллион по объему (ч./трлн по объему).

Соответственно было бы желательно предусмотреть усовершенствованный способ и систему для смешивания стандартов газа с матрицей инертного газа-разбавителя для получения проб стандартного разбавленного газа для использования в качестве калибровочных стандартов. Кроме того, было бы желательно предусмотреть усовершенствованный способ количественного анализа технологического потока газа, содержащего газообразные органические галогениды, в частности йодиды и хлориды. Авторы настоящего изобретения стремились обеспечить интегрированную систему для оперативного анализа уровней примесей органических галогенидов в технологических потоках газа, в частности систему для оперативного обнаружения газообразных органических галогенидов, в частности йодидов, в концентрациях в диапазоне вплоть до частей на триллион по объему (ч./трлн по объему). Авторы настоящего изобретения также стремились обеспечить усовершенствованный каталитический процесс получения алкиленкарбоната и/или алкиленгликоля, предпочтительно этиленкарбоната и/или этиленгликоля, а также усовершенствованный способ снижения уровней содержания примесей йодидов в таком способе.

Сущность изобретения

Соответственно в одном аспекте предусмотрена система смешивания газов, отличающаяся тем, что

указанная система смешивания газов обеспечивает смеси первого газа и второго газа в различных соотношениях смешивания, причем указанная система смешивания газов содержит:

(a) средство для отдельного управления расходом потока и/или давлением потока первого газа, подаваемого в каждое из двух или более устройств для ограничения потока, расположенных параллельно, при этом каждое устройство для ограничения потока имеет впускное отверстие для приема и выпускное отверстие для выпуска потока первого газа, при этом указанное выпускное отверстие соединено по текучей среде со средством измерения давления потока первого газа, выпускаемого из устройства для ограничения потока, и при этом размеры устройств для ограничения потока выбраны таким образом, что каждое из указанных устройств для ограничения потока создает различный регулируемый объемный расход потока первого газа во впускном отверстии, и

(b) средство для управления расходом потока второго газа, подаваемого в многоканальное устройство выбора потока, при этом указанное многоканальное устройство для выбора потока содержит впускное отверстие для приема и выпускные отверстия для удаления потока второго газа с управляемым объемным расходом,

(c) зону смешения, расположенную ниже по потоку от каждого устройства для ограничения потока и многоканальное устройство для выбора потока, при этом каждая зона смешения содержит первое впускное отверстие для приема потока первого газа из выпускного отверстия устройства для ограничения потока, соединенного с ним по текучей среде, второе впускное отверстие для приема потока второго газа из выпускного отверстия многоканального устройства для выбора потока и выпускное отверстие для выпуска смеси первого газа и второго газа.

Как правило, первый газ является стандартным газом с известными концентрациями компонентов ("аналитов"), а второй газ является газом-разбавителем. Посредством последовательного направления потока стандартного газа к одному из комплекта по меньшей мере из двух устройств для ограничения потока, расположенных параллельно, при этом указанные устройства для ограничения потока имеют разные размеры и дают разные объемные расходы потока стандартного газа, поступающего в смесительную камеру для смешивания с инертным газом-разбавителем, можно получить множество проб стандартного разбавленного газа, имеющих точные концентрации аналита, охватывающие множество накладываемых диапазонов концентраций, для использования при калибровке подходящего детектора для газообразного аналита. Несмотря на то, что ранее предпринималась попытка приготовления стандартов сильно разбавленных стандартных газов с помощью последовательного многоэтапного разбавления газовых стандартов неразбавленных стандартных газов, настоящее раскрытие изобретения обеспечивает способ динамического смешивания (разбавления) газа и связанную систему, включающие только один этап разбавления для каждой полученной пробы газа по газовому стандарту даже в диапазоне концентрации ниже частей на миллиард по объему.

Соответственно в другом аспекте предусмотрен способ калибровки детектора в устройстве для количественного анализа одного или более компонентов ("аналитов") в газовом потоке, причем указанный способ включает этапы, на которых:

(i) обеспечивают стандартный газ, при этом указанный стандартный газ содержит каждый из компонентов, которые будут проанализированы в фиксированной концентрации, а также инертный газ-разбавитель;

(ii) подают стандартный газ и газ-разбавитель в систему смешивания газов с получением пробы разбавленного стандартного газа, имеющего известную концентрацию;

(iii) подают пробу разбавленного стандартного газа, полученную на этапе (ii) в аналитическое устройство, и фиксируют выходные сигналы детектора для указанной пробы;

(iv) повторяют этапы (ii) и (iii) по меньшей мере два раза подряд, чтобы получить серию проб разбавленных стандартных газов, имеющих различные концентрации и соответствующие выходные сигналы детектора;

(v) объединяют выходные сигналы детектора для проб разбавленных стандартных газов для создания калибровочной кривой для детектора,

при этом указанная система смешивания газов содержит:

(a) средство для управления расходом или давлением стандартного газа, подаваемого в два или более различных устройства для ограничения потока, расположенных параллельно, при этом каждое устройство для ограничения потока имеет впускное отверстие для приема и выпускное отверстие для выпуска стандартного газа, при этом указанное выпускное отверстие соединено по текучей среде со средством для измерения давления потока стандартного газа, выпускаемого из устройства для ограничения потока, и при этом размеры устройств для ограничения потока выбираются таким образом, что каждое устройство для ограничения потока создает различный управляемый объемный расход стандартного газа в выпускном отверстии; и

(b) средство для управления расходом газа-разбавителя, подаваемого в многоканальное устройство для выбора потока, при этом указанное многоканальное устройство для выбора потока содержит впускное отверстие для приема и выпускные отверстия для удаления газа-разбавителя при управляемом объемном расходе;

(с) две или более зоны смешения, расположенные ниже по потоку от устройств для ограничения потока и многоканального устройства для выбора потока, при этом каждая зона смешения содержит первое впускное отверстие для приема стандартного газа из выпускного отверстия устройства для ограничения потока, соединенного с ним по текучей среде, второе впускное отверстие для приема газа-разбавителя из выпускного отверстия многоканального устройства для выбора потока и выпускного отверстия для выпуска пробы разбавленного стандартного газа; и

при этом указанную серию проб разбавленного стандартного газа, имеющих различные концентрации, получают путем

использования многоканального устройства для выбора потока для выборочного направления потока газа-разбавителя в каждую из зон смешивания и путем

последовательного регулирования объемного расхода стандартного газа из выпускного отверстия устройства для ограничения потока, подаваемого в каждую зону смешивания, и

необязательно, регулирования объемного расхода газа-разбавителя, подаваемого в каждую из зон смешивания,

для получения различных соотношений смешивания стандартного газа и газа-разбавителя.

В другом аспекте предусмотрен встроенный в автоматическую линию (или "встроенный") анализатор для количественного анализа технологического потока газа, причем указанный анализатор содержит:

(i) одно или более впускных отверстий, выполненных с возможностью приема технологического потока газа, отобранного из одной или более точек отбора проб системы химического преобразования;

(ii) систему смешивания газов по п.1 или 2, отличающуюся тем, что система смешивания газов выполнена с возможностью приготовления смесей газов для использования в качестве калибровочного стандарта;

(iii) аналитическое устройство, отличающееся тем, что аналитическое устройство содержит один или более детекторов, чувствительных к компонентам технологического потока газа, предназначенного для анализа.

Кроме того, в соответствии с другим аспектом настоящего изобретения предусмотрен способ количественного анализа технологического потока газа, содержащего один или более газообразных органических галогенидов, причем указанный способ включает этапы, на которых:

(i) отбирают пробу технологического потока газа из одной или более точек отбора проб в процессе химического преобразования;

(ii) подают пробу технологического потока газа в анализатор по любому из пп.3-6;

(iii) определяют концентрацию газообразных органических галогенидов в пробе технологического потока газа;

при этом до начала этапа (iii) один или более детекторов аналитического устройства анализатора были откалиброваны для газообразных органических галогенидов, подлежащих анализу.

Как будет дополнительно раскрыто ниже в настоящем документе, настоящее изобретение позволяет непрерывно в режиме реального времени обнаруживать газообразные органические йодиды вплоть до уровней ниже ч./млрд по объему, соответственно до уровней десятков ч./трлн по объему, и устраняет необходимость проведения периодического автономного тестирования с использованием более сложных и/или менее чувствительных методов анализа.

Предлагаемый анализатор и способ использования указанного анализатора особенно подходят для мониторинга уровней йодида в процессе каталитического преобразования этилена в этиленоксид и последующего преобразования в этиленкарбонат и/или этиленгликоль, при этом катализаторы на основе серебра, обычно используемые в реакторе эпоксицирования этилена, защищены от отравления органическими галогенидами с помощью систем защитного слоя. Путем периодического отбора проб в режиме реального времени из технологических потоков, входящих в одну или более емкостей с защитным слоем и выходящих из них, а также в других местах реакционной системы, можно не только предотвращать отравление каких-либо органических галогенидов катализатором эпоксицирования, но и распознавать тенденции в производстве галогенидов и использовании емкости защитного слоя, а также осуществлять точные прогнозы прорыва защитного слоя, что позволяет максимально использовать защитный слой и минимизировать связанные с этим эксплуатационные расходы.

Как будет описано более подробно ниже, преимущественным аспектом настоящего изобретения является использование стандартного газа, содержащего органические хлориды в большом избытке по отношению к йодидам (например, в молярном соотношении хлорида к йодиду около 1000:1), и использование отклика линейного сигнала детектора, используемого для измерения более высоких концентраций органического хлорида, в качестве инструмента проверки точности стандартных разбавлений газа, предусмотренных для калибровки более чувствительного, но нелинейного детектора, используемого для измерения концентраций йодида.

Краткое описание графических материалов

На фиг. 1-5 представлены схематические диаграммы, показывающие приведенные в качестве примера, но не ограничивающие варианты реализации данного изобретения.

На фиг. 6 проиллюстрирован выходной сигнал детектора FID в зависимости от концентрации ме-

тилхлорида.

На фиг. 7 проиллюстрирован выходной сигнал детектора μ ECD в зависимости от концентрации йодистого этила.

На фиг. 8 проиллюстрировано сопоставление оперативного и автономного анализа йодистого метила и йодистого этила в потоке рециркулирующего газа в рамках способа получения этиленкарбоната и/или этиленгликоля.

Подробное описание сущности изобретения

В данном документе описаны способы и связанные с ними системы для количественного анализа технологического потока газа, содержащего один или более газообразных органических галогенидов. Такие газообразные органические галогениды могут присутствовать в качестве примесей в потоке рециркулирующего газа в процессе производства этиленкарбоната и/или этиленгликоля.

Способ производства этиленгликоля и/или этиленкарбоната посредством эпоксицирования этилена и реакционной абсорбции этиленоксида был подробно описан, в частности, в документах WO 2009021830, WO 2009140318, WO 2009140319, раскрытие которых включено в данный документ посредством ссылки. Как правило, процесс эпоксицирования включает в себя взаимодействие в реакторе этиленоксида с кислородом в присутствии катализатора эпоксицирования с образованием этиленоксида. В такой реакции кислород может подаваться в виде кислорода или воздуха, но предпочтительно он подается в виде кислорода. Балластный газ, например метан или азот, как правило, подается для обеспечения работы при высоких уровнях кислорода без образования воспламеняющейся смеси. Замедлитель, например монохлорэтан (этилхлорид), винилхлорид или дихлорэтан, может подаваться для управления эксплуатационными характеристиками катализатора этиленоксида, например для подавления нежелательного окисления этилена или этиленоксида с превращением в диоксид углерода и воду.

Реактор эпоксицирования этилена, как правило, представляет собой многотрубный реактор с неподвижным слоем. Катализатор эпоксицирования предпочтительно содержит серебро и, необязательно, ускоряющие реакцию металлы, осажденные на материал-подложку, например оксид алюминия. Реакцию эпоксицирования предпочтительно проводят под давлением, составляющим более чем 1 МПа и менее чем 3 МПа и при температуре, составляющей более чем 200°C и менее чем 300°C. Поток продукта этиленоксида, выходящий из реактора эпоксицирования этилена, предпочтительно охлаждают в одном или большем количестве охладителей предпочтительно с образованием пара при одном или большем количестве уровней температур.

Затем поток продукта этиленоксида из реактора эпоксицирования этилена, который, как правило, содержит этиленоксид, не вступившие в реакцию реагенты (т.е. этилен и кислород), диоксид углерода и воду, поступает в абсорбер, в котором он контактирует непосредственно с ненасыщенным абсорбентом. Как правило, ненасыщенный абсорбент содержит по меньшей мере 20 мас.% воды и предпочтительно содержит от 20 до 80 мас.% воды. Ненасыщенный абсорбент может также содержать этиленгликоль.

В абсорбере поток продукта этиленоксида контактирует непосредственно с ненасыщенным абсорбентом в присутствии одного или большего количества катализаторов карбоксилирования и гидролиза. Если это происходит в присутствии только одного катализатора, то катализатор должен промотировать карбоксилирование и гидролиз. Если это происходит в присутствии двух или большего количества катализаторов, то каждый катализатор может промотировать карбоксилирование или гидролиз или может промотировать обе реакции (при условии, что по меньшей мере один катализатор промотирует карбоксилирование и по меньшей мере один катализатор промотирует гидролиз). Предпочтительно поток продукта этиленоксида контактирует с ненасыщенным абсорбентом в присутствии по меньшей мере двух катализаторов, включая первый катализатор, который промотирует карбоксилирование, и второй катализатор, который промотирует гидролиз. Соответственно абсорбер может быть видом реактивного абсорбера, описанного в документе WO 2009021830 или в совместно рассматриваемой заявке PCT/EP 2015/071534.

Предпочтительно один или большее количество катализаторов карбоксилирования и гидролиза является/являются гомогенными, а ненасыщенный абсорбент содержит один или большее количество катализаторов. Гомогенные катализаторы, которые, как известно, промотируют карбоксилирование, включают в себя галогениды щелочных металлов, например йодид калия и бромид калия, и галогенированные соли органического фосфония или аммония, например йодид трибутилметилфосфония, йодид тетрабутилфосфония, йодид трифенилметилфосфония, бромид трифенилпропилфосфония, хлорид трифенилбензилфосфония, бромид тетраэтиламмония, бромид тетраметиламмония, бромид бензилтриэтиламмония, бромид тетрабутиламмония и йодид трибутилметиламмония. Предпочтительные гомогенные катализаторы, которые, как известно, промотируют карбоксилирование, включают в себя йодиды щелочных металлов, например, йодид калия, и галогенированные органические фосфониевые или аммониевые соли, например, йодид трибутилметилфосфония, йодид тетрабутилфосфония, йодид трифенилметилфосфония и йодид трибутилметиламмония.

Гомогенные катализаторы, которые, как известно, промотируют гидролиз, включают в себя основные соли щелочных металлов, например карбонат калия, гидроксид калия и бикарбонат калия, или металаты щелочных металлов, например молибдат калия. Предпочтительные гомогенные каталитические

системы содержат комбинацию йодида калия и карбоната калия и комбинацию йодида калия и молибдата калия.

В другом варианте реализации изобретения один или большее количество катализаторов карбоксилирования и гидролиза является/являются гетерогенными, причем гетерогенный(е) катализатор(ы) содержится (содержатся) в вертикально установленных одна над другой тарелках. Гетерогенные катализаторы, промотирующие карбоксилирование, включают в себя галогениды четвертичного аммония и четвертичного фосфония, иммобилизованные на диоксиде кремния, галогениды четвертичного аммония и четвертичного фосфония, связанные с нерастворимыми полистирольными гранулами, и соли металлов, например соли цинка, иммобилизованные на твердых носителях, содержащих четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы, например на ионообменных смолах, содержащих четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы. Гетерогенные катализаторы, промотирующие гидролиз, включают в себя металлы, иммобилизованные на твердых носителях, например молибдаты, ванадаты или вольфраматы, иммобилизованные на ионообменных смолах, содержащих четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы, или основные анионы, например бикарбонатные ионы, иммобилизованные на твердых носителях, например бикарбонат, иммобилизованный на ионообменных смолах, содержащих четвертичные аммониевые или четвертичные фосфониевые группы.

Температура в абсорбере предпочтительно составляет от 50 до 160°C, предпочтительно от 80 до 150°C, более предпочтительно от 80 до 120°C. Такая температура выше, чем температура в абсорбере при обычном способе, и она необходима для промотирования реакций карбоксилирования и гидролиза. Температура выше чем 160°C не является предпочтительной, поскольку это может снизить селективность превращения этиленоксида в этиленгликоль. Как поток продукта этиленоксида, так и ненасыщенный абсорбент предпочтительно подаются в абсорбер при температуре в диапазоне от 50 до 160°C.

Давление в абсорбере составляет от 1 до 4 МПа, предпочтительно от 2 до 3 МПа. Предпочтительным давлением является компромиссное значение между более низкими давлениями, которые требуют менее дорогостоящего оборудования (например, оборудования с более тонкими стенками), и более высокими давлениями, при которых повышается абсорбция и снижается объемный расход газа, таким образом уменьшается размер оборудования и трубопроводов.

По меньшей мере 50% этиленоксида, поступающего в абсорбер, превращается в абсорбере. Предпочтительно по меньшей мере 60%, более предпочтительно по меньшей мере 70%, еще более предпочтительно по меньшей мере 80%, наиболее предпочтительно по меньшей мере 90% этиленоксида, поступающего в абсорбер, превращается в абсорбере. Этиленоксид может подвергаться карбоксилированию с получением этиленкарбоната. Этиленоксид может подвергаться гидролизу с получением этиленгликоля. Кроме того, этиленкарбонат, произведенный из этиленоксида, может подвергаться гидролизу с получением этиленгликоля.

Поток продукта этиленоксида, подаваемый в абсорбер, содержит диоксид углерода. Однако возможно, что поток продукта этиленоксида может содержать недостаточно диоксида углерода для достижения требуемых уровней карбоксилирования. Необязательно, в абсорбер подается дополнительный источник диоксида углерода, например рециркулят диоксида углерода из завершающего реактора, диоксид углерода с установки извлечения диоксида углерода или, при запуске, диоксид углерода из внешнего источника.

Из абсорбера выходит поток "насыщенного абсорбента" предпочтительно посредством отведения жидкости с низа абсорбера. Поток насыщенного абсорбента будет содержать этиленкарбонат и/или этиленгликоль и любой оставшийся этиленоксид, если он присутствует, в зависимости от условий, собранной установки и катализатора в абсорбере. Кроме того, когда один или большее количество катализаторов карбоксилирования и гидролиза является/являются гомогенными, поток насыщенного абсорбента дополнительно будет содержать один или большее количество катализаторов карбоксилирования и гидролиза.

Необязательно, частично или весь поток насыщенного абсорбента подается в один или в большее количество завершающих реакторов (например, для обеспечения дальнейшего превращения любого количества этиленоксида и/или этиленкарбоната, которое не было превращено в этиленгликоль в абсорбере). Подходящие завершающие реакторы могут включать в себя реактор карбоксилирования, реактор гидролиза, реактор карбоксилирования и гидролиза и комбинацию вышеуказанных. Подача в один или в большее количество завершающих реакторов является предпочтительной, если значительное количество (например, по меньшей мере 1%) этиленоксида или этиленкарбоната не превращается в этиленгликоль в абсорбере. Чтобы максимизировать превращение этиленоксида в абсорбере, в сборнике (нижний отсек) абсорбера можно использовать распыляющие сопла, чтобы диспергировать диоксид углерода и промотировать карбоксилирование. Необязательно, в подходящий для гидролиза завершающий реактор может быть введен пар.

Диоксид углерода может быть произведен в одном или в большем количестве завершающих реакторов и, при желании, может быть выделен из одного или большего количества потока(ов) продукта из завершающих реакторов, поскольку он выходит из одного или из большего количества завершающих реакторов и, необязательно, возвращается для повторного использования в абсорбер.

Температура в одном или в большем количестве завершающих реакторов, как правило, составляет от 100 до 200°C, предпочтительно от 100 до 180°C. Давление в одном или в большем количестве завершающих реакторов, как правило, составляет от 0,1 до 3 МПа.

Поток насыщенного абсорбента или поток продукта завершающего реактора, необязательно, подается в испарительную емкость или в колонну отгонки легких фракций. Легкие фракции (например, газы, такие как этилен, а также балластные газы, такие как метан) удаляются из испарительной емкости или из колонны отгонки легких фракций. Необязательно, при необходимости мгновенное превращение в пар может быть достигнуто в завершающем реакторе (например, в реакторе для гидролиза) таким образом, что может не потребоваться отдельная испарительная емкость, и поэтому количество оборудования, используемого в процессе, сокращается. Необязательно, испарительная емкость может быть установлена непосредственно после абсорбера таким образом, что поток насыщенного абсорбента из выпускного отверстия абсорбера поступает непосредственно в испарительную емкость. Когда имеется по меньшей мере один завершающий реактор, испарительная емкость может быть установлена после одного или большего количества всех завершающих реакторов таким образом, что поток продукта завершающего реактора из указанных завершающих реакторов поступает в испарительную емкость. Когда имеется более чем один завершающий реактор, испарительная емкость может быть установлена между завершающими реакторами таким образом, что поток насыщенного абсорбента из абсорбера поступает по меньшей мере в один завершающий реактор, затем поток продукта завершающего реактора поступает в испарительную емкость, а затем поток из испарительной емкости поступает по меньшей мере в другой завершающий реактор. Мгновенное превращение в пар может происходить под давлением от 0,01 до 2 МПа, предпочтительно от 0,1 до 1 МПа, наиболее предпочтительно от 0,1 до 0,5 МПа.

Газы, которые не абсорбировались в абсорбере, удаляются сверху или вблизи верха абсорбера и конденсируются с получением потока верхнего погона абсорбера, который может подаваться в парожидкостный сепаратор, например сепараторный сосуд, испарительную емкость и т.д. Поток рециркулирующего газа, который, как правило, содержит непрореагировавшие реагенты (например, этилен и кислород), балластный газ (например, метан), диоксид углерода и т.д., выходит из парожидкостного сепаратора, как правило, сверху или вблизи его верха. Необязательно, по меньшей мере часть потока рециркулирующего газа, отводимого из такого парожидкостного сепаратора, подается в абсорбционную колонну с диоксидом углерода, где диоксид углерода, по меньшей мере, частично абсорбируется потоком рециркулирующего абсорбента. Поток водного кубового остатка, который, как правило, содержит воду, одну или большее количество примесей и, необязательно, гликоли, выходит из парожидкостного сепаратора, как правило, снизу или вблизи его низа, а затем по меньшей мере часть потока водного кубового остатка может подаваться в дистиллятор в качестве водного технологического потока. Необязательно, при необходимости часть потока водного кубового остатка может циркулировать в обход такого дистиллятора и может быть объединена с очищенным водным технологическим потоком, выходящим из дистиллятора и подаваемым в абсорбер.

Было обнаружено, что использование содержащего йодид катализатора карбоксилирования может привести к образованию содержащих йодид примесей в потоке рециркулирующего газа. Эти газообразные содержащие йодид примеси, в частности йодистые алкилы и йодистый винил, могут отравлять катализатор эпоксилирования в реакторе эпоксилирования даже в незначительных количествах. Обработка потока рециркулирующего газа путем приведения потока в контакт с одним или большим количеством материалов защитного слоя, способных, по меньшей мере, частично поглощать такие содержащие йодид примеси, может уменьшить количество таких примесей в потоке рециркулирующего газа и, таким образом, сохранить характеристики катализатора эпоксилирования, в частности селективность и/или активность катализатора, а также продолжительность времени, в течение которого катализатор эпоксилирования может оставаться в реакторе эпоксилирования до того, как возникнет необходимость в замене катализатора свежим катализатором эпоксилирования.

Соответственно один или большее количество защитных слоев могут представлять собой тип защитных слоев и систем защитного слоя, описанных в документах EP 2285795, EP 2279182 и EP 2155375, а также в документах WO 2017102694, WO 2017102698, WO 2017102701 и WO 2017102706, раскрытие которых полностью включено в данный документ посредством ссылки.

При использовании таких защитных слоев и связанных с ними систем защитного слоя количество газообразных содержащих йодид примесей, присутствующих в потоке рециркулирующего газа, может быть уменьшено до очень низких уровней, которые, как было установлено авторами настоящего изобретения, необходимы для того, чтобы характеристики катализатора эпоксилирования существенно не зависели от их присутствия. В частности, количество йодистого алкила, присутствующего в (частично) обработанном потоке рециркулирующего газа, предпочтительно составляет не более 6 ч./млрд по объему, более предпочтительно не более 5 ч./млрд по объему, еще более предпочтительно не более 3 ч./млрд по объему, еще более предпочтительно не более 2 ч./млрд по объему и наиболее предпочтительно не более 1 ч./млрд по объему. Кроме того, количество йодистого винила, присутствующего в потоке обработанного рециркулирующего газа, предпочтительно составляет не более 20 ч./млрд по объему, предпочтительно не более 15 ч./млрд по объему, предпочтительно не более 10 ч./млрд по объему, более предпочтительно

не более 5 ч./млрд по объему, еще более предпочтительно не более 4 ч./млрд по объему, еще более предпочтительно не более 3 ч./млрд по объему и наиболее предпочтительно не более 1 ч./млрд по объему. Аналогично, общее количество йодистого алкила и йодистого винила, присутствующего в потоке обработанного рециркулирующего газа, подаваемого в реактор эпоксицирования, предпочтительно составляет не более 26 ч./млрд по объему, предпочтительно не более 20 ч./млрд по объему, предпочтительно не более 16 ч./млрд по объему, предпочтительно не более 13 ч./млрд по объему, предпочтительно не более 10 ч./млрд по объему, более предпочтительно не более 7 ч./млрд по объему, еще более предпочтительно не более 5 ч./млрд по объему, наиболее предпочтительно не более 2 ч./млрд по объему.

Таким образом, в соответствии с настоящим изобретением предусмотрены анализатор и способ, которые обеспечивают непрерывное и точное обнаружение таких очень низких уровней газообразных содержащих йодид примесей, присутствующих в потоке рециркулирующего газа в результате процессов получения этиленкарбоната и/или этиленгликоля. В соответствии с настоящим изобретением предложены способ калибровки такого анализатора и система смешивания газов, которая позволяет получать сильно разбавленные калибровочные стандарты.

Соответственно в одном аспекте настоящее изобретение относится к системе смешивания газов, при этом указанная система смешивания газов обеспечивает смеси первого газа и второго газа в различных соотношениях смешивания, причем указанная система смешивания газов содержит:

(a) средство для отдельного управления расходом потока и/или давлением потока первого газа, подаваемого в каждое из двух или более устройств для ограничения потока, расположенных параллельно, при этом каждое устройство для ограничения потока имеет впускное отверстие для приема и выпускное отверстие для выпуска потока первого газа, при этом указанное выпускное отверстие соединено по текучей среде со средством измерения давления потока первого газа, выпускаемого из устройства для ограничения потока, и при этом размеры устройств для ограничения потока выбраны таким образом, что каждое из указанных устройств для ограничения потока создает различный регулируемый объемный расход потока первого газа во впускном отверстии, и

(b) средство для управления расходом потока второго газа, подаваемого в многоканальное устройство выбора потока, при этом указанное многоканальное устройство для выбора потока содержит впускное отверстие для приема и выпускные отверстия для удаления потока второго газа с управляемым объемным расходом,

(c) зону смешения, расположенную ниже по потоку от каждого устройства для ограничения потока и многоканального устройства для выбора потока, при этом каждая зона смешения содержит первое впускное отверстие для приема потока первого газа из выпускного отверстия устройства для ограничения потока, соединенного с ним по текучей среде, второе впускное отверстие для приема потока второго газа из выпускного отверстия многоканального устройства для выбора потока и выпускное отверстие для выпуска смеси первого газа и второго газа.

В одном варианте реализации изобретения первый газ представляет собой стандартный газ, содержащий одно или более химических соединений в известных абсолютных концентрациях, тогда как второй газ представляет собой инертный газ (или смесь инертных газов). Таким образом, в одном варианте реализации изобретения система смешивания газов используется для получения смесей (композиций) стандартного газа и газа-разбавителя в ряде различных соотношений смешивания, причем указанные смеси служат в качестве разбавленных стандартов калибровки для аналитического устройства. Газ-разбавитель представляет собой инертный газ, который способен смешиваться со стандартным газом во всех молярных отношениях, например азот, аргон или гелий. Предпочтительно азот используют в качестве газа-разбавителя.

Подходящие средства для измерения давления первого газового потока, выходящего из устройства для ограничения потока, то есть датчики давления, преобразователи давления, передатчики давления, пьезометры, манометры и т.д., известны специалистам в данной области техники. Чтобы иметь возможность точно программировать или рассчитывать потоки в устройствах для ограничения потока, является предпочтительным размещать систему смешивания газов в зоне с регулируемой температурой.

В одном варианте реализации изобретения система смешивания дополнительно содержит средство для выборочного отделения части первого потока газа, подаваемого в устройство для ограничения потока, причем указанное средство содержит разветвленный трубчатый корпус, расположенный выше по потоку от устройства для ограничения потока, причем указанный разветвленный трубчатый корпус содержит впускное отверстие для приема первого потока газа, первое выпускное отверстие, соединенное с устройством для ограничения потока, и второе выпускное отверстие, соединенное с устройством, способным к дозированному удалению части первого потока газа. Это дозированное удаление части первого потока газа, если необходимо, позволяет поддерживать достаточное давление при очень низких расходах первого потока газа.

Ссылка далее дается на фиг. 1, которая представляет собой схематический вид системы (101) смешения газов в соответствии с вариантом реализации настоящего изобретения. Система (101) смешивания газов обычно содержит реакционную камеру (102), впускные линии (103) и (104) газа для подачи газа-разбавителя и галогенидного стандартного газа соответственно, а также выпускные линии (105) и (106)

для отвода разбавленного галогенидного стандартного газа. Специалисту в данной области техники будет понятно, что в качестве схематических представлений эти фигуры не показывают все необходимые впускные отверстия, выпускные отверстия, рециркулирующие потоки и т.д., которые могут присутствовать в реакционной системе. Кроме того, на фигурах в данном документе, как будет понятно, элементы могут быть добавлены, заменены и/или удалены, чтобы обеспечить любое количество дополнительных вариантов реализации изобретения и последовательность, в которой различные потоки вводятся в процесс, и их соответствующие точки введения, а также соединения потоков могут отличаться от изображенных. Кроме того, как будет принято во внимание, пропорции и относительный масштаб элементов, представленных на фигурах, предназначены для иллюстрации вариантов реализации настоящего изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие объем изобретения.

Как проиллюстрировано на фиг. 1, газ-разбавитель может подаваться через впускное отверстие (103) в регулятор (107) массового расхода, который управляет расходом газа-разбавителя через питающую линию (108) и подаваться в канал (P1) 6-канального клапана (109). Галогенидный стандартный газ может подаваться через питающую линию (104) к клапану (111) для выбора потока галогенидного стандартного газа либо в регулятор (112) массового расхода, либо в регулятор (113) давления переднего хода, который может использоваться для управления массовым расходом или давлением соответственно, галогенидного стандартного газа, подаваемого через питающую линию (115) или (114) соответственно, в канал 1 4-канального клапана (116). 4-канальный клапан (116) дополнительно содержит каналы (P2) и (P4) для подачи либо через линию (117), либо через линию (118), необязательно, через тройниковый соединитель (119), галогенидного стандартного газа в устройство (125) или (126) ограничения потока соответственно, которые сообщаются по текучей среде с зоной (230) смешивания с высокой концентрацией и зоной (231) смешивания с низкой концентрацией соответственно. Тройниковый соединитель (119) дополнительно соединен по текучей среде через линию (120) и через клапан (121) с регулятором (122) массового расхода с низким расходом (2-10 см³/мин), который соединен по текучей среде через линию (123) с вентиляционным коллектором (124), работающим под низким давлением.

Каждая из зон (230) и (231) смешивания, элементы которых приведены на фиг. 2, в общем содержит впускное отверстие для приема галогенидного стандартного газа через устройство (125) для ограничения потока или через устройство (126) для ограничения потока, впускное отверстие для приема газа-разбавителя либо по линии (127), либо по линии (128) из канала (P2) или канала (P6) 6-канального клапана (109) соответственно, выпускное отверстие для подачи разбавленного галогенидного стандарта через линию (141) или линию (142) в канал (P3) или канал (P5) соответственно, 6-канального клапана (109) и выпускное отверстие, соединенное по текучей среде через линию (143) или линию (145) с датчиком (144) или (146) давления соответственно.

Канал (P4) 6-канального клапана (109) выполнен с возможностью подачи разбавленного галогенидного стандартного газа, пригодного для использования в качестве калибровочного стандарта, по линии (129) через тройниковый соединитель (147) и по линии (148) в регулятор (149) массового расхода, который может сообщаться по текучей среде через выпускное отверстие (106) с системой (401) выбора потока, как проиллюстрировано на фиг. 4. Тройниковый соединитель (147) соединен по текучей среде через линию (150) с регулятором (151) противодавления, который соединен по текучей среде через линию (105) с вентиляционным коллектором (124), работающим под низким давлением.

На фиг. 2 представлен схематический вид зон (230) и (231) смешивания, приведенных на фиг. 1, а также в общем в настоящем изобретении, при этом зона (230) смешивания выполнена с возможностью обеспечения смесей газов в концентрациях, которые относительно выше, чем концентрации, обеспечиваемые в зоне (231) смешивания. Каждая из зон (230) и (231) смешивания содержит два тройниковых соединителя (232a/232b) и (234a/234b), соединенных вместе трубкой (233a/233b) из нержавеющей стали. Галогенидный стандартный газ может подаваться (либо через устройство (125) для ограничения потока, либо через устройство (126) для ограничения потока, проиллюстрированное на фиг. 1) через капилляр (235a/235b), который полностью вставляется через первый тройниковый соединитель (232a/232b) и расположен так, что заканчивается чуть выше ответвления (236a/236b) второго тройникового соединителя (234a/234b). Газ-разбавитель может подаваться либо по линии (127), либо по линии (128) через ответвление (237a/237b) первого тройникового соединителя (232a/232b) и обтекать капилляр (235a/235b), а затем смешиваться с галогенидным стандартным газом в зоне (238a/238b), смежной с ответвлением (236a/236b) второго тройникового соединителя (234a/234b). Разбавленный галогенидный стандартный газ может выходить из зоны (230) или (231) смешивания через ответвление (236a/236b) тройникового соединителя (234a/234b) и подаваться по линии (141) или (142) в канал (P3) или (P5) 6-канального клапана (109), проиллюстрированного на фиг. 1, соответственно. Ответвление (236a/236b) второго тройникового соединителя (234a/234b) сообщается по текучей среде через линию (143) или (145) с датчиком (144) или (146) давления соответственно, проиллюстрированным на фиг. 1, для измерения выходных давлений устройств (125) и (126) для ограничения потока соответственно.

Зоны смешивания системы смешивания газов, как описано в данном документе, в целом известны и используются в соответствии со стандартной практикой в данной области техники. В системе смешивания газов и охватываемых зонах смешивания, проиллюстрированных на фиг. 1 и 2, трубные соединители

являются тройниковыми соединителями; однако это может быть также Y-образный фитинг или любая другая конфигурация с несколькими каналами. Аналогично, 4-канальные и 6-канальные клапаны, указанные на фиг. 1, могут подходящим образом быть любым многоканальным переключающим клапаном, способным направлять потоки газа, как описано в данном документе.

Раскрытая в данном документе система смешивания газов, такая как система (101) смешивания газов, обычно работает с использованием программного обеспечения, которое управляет регулятором (107) массового расхода газа-разбавителя, клапаном (111), стандартным регулятором (112) массового расхода галогенида, регулятором (113) давления переднего хода, 4-канальным клапаном (116), 6-канальным клапаном (109), регулятором (122) массового расхода, датчиком (144) или (146) давления, регулятором (149) массового расхода и регулятором (151) противодействия.

В соответствии с одним вариантом реализации настоящего изобретения зоны (230) и (231) смешивания выполнены таким образом, что одна зона смешивания позволяет смешивать калибровочные стандарты с относительно высокой концентрацией (например, 1-1000 ч./млн по объему хлоридов, 1-1000 ч./млрд по объему йодидов) и одна зона смешивания способна смешивать калибровочные стандарты с низкой концентрацией (например, 0,02-50 ч./млн по объему хлоридов, 0,02-50 ч./млрд по объему йодидов). Это подходящим образом достигается выбором размеров устройств для ограничения потока, например устройства (125) или (126) для ограничения потока, как проиллюстрировано на фиг. 1, так что каждое из указанных устройств для ограничения потока создает различный контролируемый объемный расход первого потока газа, в данном случае галогенидного стандартного газа, в выпускном отверстии указанного устройства для ограничения потока.

Используемый в данном документе термин "устройство для ограничения потока" относится к любому подходящему устройству, которое способно ограничивать поток газа точно дозированным расходом. В одном предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения два или более устройства для ограничения потока являются ограничителями капиллярного потока. В ограничителях капиллярного потока расход объемного потока через капилляр имеет четко определенное отношение к длине и диаметру капилляра, а также к разнице давления между впускным отверстием капилляра и выпускным отверстием капилляра. Более конкретно объемный расход Q через капилляр задается уравнением сжимаемого потока Пуазейля

$$Q_{SATP} = \frac{T_{Станд} \pi R^4 (P_1^2 - P_2^2)}{T \cdot 16 \mu L P_{Станд}} = \frac{C_o}{\mu T} (P_1^2 - P_2^2),$$

где

Q - объемный расход (m^3/c);

$T_{Станд}$ - стандартная температура окружающей среды (298,15 К);

T - температура (К);

P_1 - давление во впускном отверстии (бар);

P_2 - давление в выпускном отверстии (бар);

$P_{Станд}$ - стандартное давление окружающей среды (1 бар);

R - капиллярный радиус (м);

L - капиллярная длина (м);

μ - расчетная вязкость газовой смеси (Па·с);

$C_o = \frac{T_{Станд} \pi R^4}{P_{Станд} 16 L}$ - капиллярная постоянная.

Вязкость μ газовой смеси может быть рассчитана с помощью уравнений, взятых из "A Simple and Accurate Method for Calculating Viscosity of Gaseous Mixtures", Thomas A. Davidson, Report of investigations 9456 (United States. Bureau of Mines), 1993.

Как можно видеть, объемный расход через капилляр пропорционален 4-й степени радиуса R капилляра (или диаметра D) и обратно пропорционален длине капилляра (т.е. $Q \propto R^4/L$ или $Q \propto D^4/L$). Соответственно объемный расход галогенидного стандартного газа может быть установлен на требуемых значениях посредством выбора ограничителей капилляров, имеющих подходящие и различные длины и/или диаметры, и регулирования расхода во впускном отверстии капилляра и/или регулировки разности давлений в указанном капилляре. Таким образом, преимущественно использование по меньшей мере первого и второго ограничителей капиллярного потока, расположенных параллельно, при этом указанные ограничители капиллярного потока имеют разные размеры (длину L и/или диаметр D), позволяет получать пробы разбавленного газа, имеющие точные концентрации аналита, охватывающие несколько предпочтительно перекрывающихся диапазонов концентраций для использования при калибровке детекторов аналитического устройства, используемых для определения концентраций аналита, таких как детекторы ГХ. Используя ограничители капиллярного потока, имеющие тщательно выбранный размер, в качестве ограничителей потока для стандартного газа, смешиваемого с матрицей инертного газа-разбавителя, такого как азот, аргон или гелий, можно эффективно получить серию сильно разбавленных стандартных проб газа всего лишь за один этап разбавления, а не за несколько последовательных этапов,

для каждой получаемой стандартной концентрации газа. Подходящие ограничители капиллярного потока и их размеры будут очевидны для специалистов в данной области техники и должны рассматриваться в пределах объема настоящего изобретения. Обычно такие ограничители потока изготавливают из кварца или диоксида кремния.

Например, в системе смешивания газов может использоваться ограничитель капиллярного потока с номинальными размерами 10 м (L)×0,200 мм внутреннего диаметра (ID) (R=0,100 мм) для обеспечения газовых смесей относительно высокой концентрации и ограничитель капиллярного потока с номинальными размерами 30 м×0,100 мм ID (R=0,050 мм) для обеспечения газовых смесей сравнительно низкой концентрации.

В соответствии с одним вариантом реализации настоящего изобретения система смешивания газов, раскрытая в данном документе, используется для обеспечения проб калибровочного газа номинальной концентрации путем установки требуемых рабочих параметров (расход разбавителя, разность давлений стандартного газа в ограничителе потока) для каждой концентрации и определения фактических концентраций путем получения соответствующих дополнительных параметров (таких как температура) и расчета расхода стандартного газа с использованием уравнения сжимаемого потока Пуазейля, как указано выше. В предпочтительном варианте реализации изобретения система смешивания газов, как описано в настоящем документе, используется для получения проб калибровочного газа, содержащих как органические хлориды, так и йодиды.

Со ссылкой на фиг. 1 при использовании для приготовления газовых смесей высокой концентрации (например, 1-1000 ч./млн по объему хлоридов; 1-1000 ч./млрд по объему йодидов) газ-разбавитель подается через впускное отверстие (103) в регулятор (107) массового расхода для управления расходом газа-разбавителя, подаваемого через питающую линию (108) в канал (P1) 6-канального клапана (109). Галогенидный стандартный газ известной концентрации подается через впускное отверстие (104). Клапан (111) переключается для подачи калибровочного стандарта в регулятор (113) давления прямого хода, который контролирует давление калибровочного стандарта через питающую линию (114) в канал 1 4-канального клапана (116). 4-канальный клапан (116) переключается на подачу потока галогенидного стандартного газа по линии (117), который затем проходит через устройство (125) для ограничения потока в зону смешивания (230) с высокой концентрацией, 6-канальный клапан (109) переключается на подачу газа-разбавителя по линии (127) в зону (230) смешивания, а полученный разбавленный стандартный газ подается по линии (141) в 6-канальный клапан (109). Разбавленный стандартный газ, пригодный для использования в качестве калибровочного стандарта, поступает из канала (P3) в канал (P4) 6-канального клапана (109) и проходит через линию (129), тройниковый соединитель (147) и линию (148) в регулятор (149) массового расхода, который устанавливает поток калибровочного газа для системы выбора потока и контуров отбора проб. В этой конфигурации давление во впускном отверстии устройства (125) для ограничения потока контролируется регулятором (113) давления прямого хода, давление в выпускном отверстии устанавливается в требуемом диапазоне (например, 1,6 бар (а)) с помощью контроллера (151) противодавления, в то время как датчик (144) давления измеряет фактическое давление в выпускном отверстии устройства (125) для ограничения потока.

Для приготовления газовых смесей с низкой концентрацией (например, 0,02-50 ч./млн по объему хлорида; 0,02-50 ч./млрд по объему йодида) газ-разбавитель подается через впускное отверстие (103) в регулятор (107) массового расхода для регулирования расхода газа-разбавителя, подаваемого через питающую линию (108) в 6-канальный клапан (109). Калибровочный стандарт подается через впускное отверстие (104). Клапан (111) переключается на подачу калибровочного стандарта в регулятор (113) давления прямого хода, который контролирует давление калибровочного стандарта, подаваемого через питающую линию (114) в 4-канальный клапан (116). 4-канальный клапан (116) переключается на подачу галогенидного стандартного газа по линии (118) через тройниковый соединитель (119) в устройство (126) для ограничения потока. Когда требуются очень низкие стандартные расходы галогенидов, обеспечивается выпуск части галогенидного стандартного газа, контролируемой регулятором (122) массового расхода низкого расхода (2-10 см³/мин), через клапан (121) в вентиляционный коллектор (124), работающий при низком давлении. Таким образом, общий поток, обеспечиваемый контроллером (113) давления прямого хода, является суммой потока, подаваемого в устройство (126) для ограничения потока, и разделенного потока через линию (120) и контроллер (122) массового расхода, который позволяет контроллеру (113) массового расхода поддерживать стабильное низкое давление даже при очень низких требуемых стандартных расходах галогенидов.

Галогенидный стандарт проходит через устройство (126) для ограничения потока в зону (231) смешивания с низкой концентрацией. 6-канальный клапан (109) переключается на подачу газа-разбавителя по линии (128) в зону (231) смешивания, а полученный разбавленный стандартный газ подается по линии (142) в 6-канальный клапан (109). Разбавленный стандартный газ, пригодный для использования в качестве калибровочного стандарта, поступает из канала (P5) в канал (P4) 6-канального клапана (109) и проходит через линию (129), тройниковый соединитель (147) и линию (148) в регулятор (149) массового расхода, который устанавливает поток калибровочного газа для системы выбора потока и контуров от-

бора проб. В этой конфигурации давление во впускном отверстии устройства (126) для ограничения потока контролируется регулятором (113) давления прямого хода, давление на выходе устанавливается в требуемом диапазоне (например, 1,6 бар (а)) с помощью регулятора (151) противодействия, в то время как датчик (146) давления измеряет фактическое давление на выходе устройства (126) для ограничения потока.

Для калибровки устройств (125) и (126) для ограничения потока, то есть определения фактического параметра R^4/L указанных устройств (например, ограничителей капилляров), дозированные количества газа могут подаваться через регулятор (112) массового расхода и линию (115) в зоны смешивания через 4-канальный клапан (116). Давление во впускном и выпускном отверстиях устройств для ограничения потока измеряется с помощью показаний давления от регулятора (113) давления прямого хода и давления от любого из датчика (144) или (146) давления, и уравнение Пуазейля (см. выше) решается для получения значения R^4/L для каждого ограничителя.

Пробы калибровочного газа с различной концентрацией, полученные с помощью системы смешивания газов, как описано в данном документе, могут быть использованы для калибровки аналитического устройства, содержащего один или большее количество детекторов, которые чувствительны к одному или более компонентам калибровочного стандарта.

Более конкретно преимущество настоящего изобретения состоит в том, что оно позволяет разбавлять стандартный газ, имеющий известные концентрации органических галогенидных аналитов, в частности органических йодидов, содержащих один или более из метилиодида, йодистого этила и йодистого винила, до концентраций ниже концентраций частей на миллион по объему. Таким образом, в предпочтительном варианте реализации изобретения способ смешивания газов, как описано в данном документе, используют для обеспечения стандартов стандартного газа, при этом концентрации одного или более отдельных йодидов ниже 100 частей на триллион по объему (ч./трлн по объему), предпочтительно ниже 50 частей на триллион по объему (ч./трлн по объему), более предпочтительно около 20 частей на триллион по объему (ч./трлн по объему). Преимущественно предоставление таких калибровочных стандартов разбавленного газа позволяет обеспечить многоточечные калибровочные кривые для концентраций газообразного органического йодида, включающие одну или более точек концентрации ниже 100 частей на триллион по объему (ч./трлн по объему), предпочтительно ниже 50 частей на триллион по объему (ч./трлн по объему), более предпочтительно около или ниже 20 частей на триллион по объему (ч./трлн по объему).

Соответственно в одном аспекте настоящее изобретение относится к способу калибровки детектора в аналитическом устройстве для количественного анализа одного или более компонентов в газовом потоке, включающему этапы, на которых:

(i) обеспечивают стандартный газ, при этом указанный стандартный газ содержит каждый из компонентов, которые будут проанализированы, в фиксированной концентрации, и инертный газ-разбавитель;

(ii) подают стандартный газ и газ-разбавитель в систему смешивания газов, как раскрыто в данном документе, с получением пробы разбавленного стандартного газа, имеющей известную концентрацию;

(iii) подают пробу разбавленного стандартного газа, полученную на этапе (ii), в аналитическое устройство, и фиксируют выходные сигналы детектора для указанной пробы;

(iv) повторяют этапы (ii) и (iii) по меньшей мере два раза подряд, чтобы получить серию проб разбавленных стандартных газов, имеющих различные концентрации и соответствующие выходные сигналы детектора;

(v) объединяют выходные сигналы детектора для проб разбавленных стандартных газов для создания калибровочной кривой для детектора,

при этом указанную серию проб разбавленного стандартного газа, имеющих различные концентрации, получают путем

использования многоканального устройства для выбора потока для выборочного направления потока газа-разбавителя в каждую из зон смешивания и путем

последовательного регулирования объемного расхода стандартного газа из выпускного отверстия устройства для ограничения потока, подаваемого в каждую зону смешивания, и

необязательно, регулирования объемного расхода газа-разбавителя, подаваемого в каждую из зон смешивания,

для получения различных соотношений смешивания стандартного газа и газа-разбавителя.

В другом аспекте настоящее изобретение относится к анализатору для количественного анализа технологического потока газа, причем указанный анализатор содержит:

(i) одно или более впускных отверстий, выполненных с возможностью приема технологического потока газа, отобранного из одной или более точек отбора проб системы химического преобразования;

(ii) систему смешивания газов по п.1 или 2, отличающуюся тем, что система смешивания газов выполнена с возможностью приготовления смесей газов для использования в качестве калибровочного стандарта;

(iii) аналитическое устройство, отличающееся тем, что аналитическое устройство содержит один

или более детекторов, чувствительных к компонентам технологического потока газа, предназначенного для анализа.

Предпочтительно анализатор дополнительно содержит (iv) систему выбора потока, выполненную с возможностью выборочного направления проб технологического потока газа и газовой смеси калибровочного стандарта в аналитическое устройство. Такая система выбора потока может быть любой системой, содержащей множество впускных отверстий, выпускных отверстий и клапанов, которая способна выборочно принимать и выпускать пробы технологического потока, пробы калибровочного стандарта и анализа качества (QA), а также потоки газоотделения.

В соответствии с одним вариантом реализации настоящего изобретения стандартный газ, а также впоследствии разбавленные калибровочные стандарты содержат один или более аналитов относительно низкой (известной) концентрации и один или более аналитов относительно высокой (известной) концентрации. В сочетании с этим вариантом реализации изобретения аналитическое устройство для измерения концентрации этих аналитов может содержать детектор, который выполнен с возможностью обнаружения относительно высоких (известных) концентраций газообразных соединений, и детектор, который выполнен с возможностью обнаружения относительно низких (известных) концентраций газообразных соединений. В некоторых вариантах реализации изобретения последний детектор для обнаружения относительно низких (известных) концентраций газообразных соединений может иметь нелинейный отклик на концентрацию аналита.

Например, в одном варианте реализации изобретения стандартный газ и разбавленные калибровочные стандарты содержат аналиты, при этом молярное отношение аналитов с высокой концентрацией к аналитам с низкой концентрацией составляет по меньшей мере 100:1, предпочтительно по меньшей мере 500:1, более предпочтительно около 1000:1. Использование стандартного газа и его последующих разбавлений с таким отношением аналитов с высокой концентрацией к аналитам с низкой концентрацией позволяет проверить калибровку детектора, имеющего нелинейный отклик на очень низкие концентрации аналита (например, μECD), проверяя линейность отклика на высокие концентрации аналита в тех же калибровочных стандартах детектора с распознанным линейным откликом (например, FID). Другими словами, если линейную зависимость отклика детектора (например, FID) на аналиты с высокой концентрацией получают для всех полученных разбавлений, это является отличным показателем того, что концентрации аналитов с низкой концентрацией в калибровочных стандартах, предоставляемых детектору (например, μECD) для получения калибровок с низкой концентрацией, также точны, несмотря на то, что они слишком низки, чтобы их можно было непосредственно измерить или проверить с помощью любого другого метода. Соответственно в предпочтительном варианте реализации настоящего изобретения стандартный газ и, следовательно, разбавленные калибровочные стандарты содержат один или более органических хлоридов и один или более органических йодидов, при этом молярное отношение органических хлоридов к органическим йодидам составляет по меньшей мере 100:1, предпочтительно по меньшей мере 500:1, более предпочтительно около 1000:1. Предпочтительно молярное отношение органических хлоридов к органическим йодидам составляет самое большее 20000:1, более предпочтительно самое большее 10000:1 и наиболее предпочтительно самое большее 5000:1. Например, стандартный газ, содержащий 2000 ч./млн по объему каждого из метилхлорида, этилхлорида и винилхлорида и 2000 ч./млрд по объему каждого из йодистого метила, йодистого этила и йодистого винила, могут использоваться для приготовления калибровочных стандартов в диапазоне разбавления. Использование стандартного газа и его последующих разбавлений, наличие указанного отношения хлорида к йодиду, позволяет проверить калибровку детектора, имеющего нелинейный отклик на концентрации йодида (например, μECD), проверив линейность отклика на концентрации хлорида в тех же калибровочных стандартах детектора с распознанным линейным откликом (например, FID). Другими словами, если для всех приготовленных разбавлений получена линейная зависимость отклика детектора (например, FID) от концентрации хлорида, это является отличным показателем того, что концентрации стандартов йодистого газа, предоставляемых детектору (например, μECD) для получения калибровок йодида также точны, несмотря на то, что они слишком низки, чтобы их можно было непосредственно измерить или проверить с помощью любого другого метода.

В одном варианте реализации изобретения аналитическое устройство представляет собой устройство для газовой хроматографии (ГХ). Предпочтительно такое устройство оснащено по меньшей мере одним детектором, который чувствителен к концентрациям органических галогенидов в диапазоне частот на триллион по объему (ч./трлн по объему). Преимущественно аналитическое устройство содержит первый детектор, который чувствителен к концентрациям органических галогенидов вплоть до нескольких ч./трлн по объему. Предпочтительно этот первый детектор представляет собой детектор микроэлектронного захвата (μECD). Преимущественно аналитическое устройство содержит второй детектор, который чувствителен к концентрациям органических галогенидов в диапазоне от 10 до 1000 ч./млн по объему. Предпочтительно этот детектор представляет собой детектор ионизации пламени (FID). В предпочтительном варианте реализации изобретения аналитическое устройство представляет собой устройство газовой хроматографии (ГХ), оснащенное детектором микроэлектронного захвата (μECD) и детектором

ионизации пламени (FID). Преимущественно используют двухканальное устройство ГХ, при этом йодиды обнаруживаются с помощью μ ECD в переднем канале, а хлориды и/или другие галогениды, кроме йодидов, обнаруживаются с помощью FID в заднем канале. Таким образом, в предпочтительном варианте реализации изобретения анализатор для количественного анализа состава технологического потока газа в соответствии с настоящим изобретением содержит в качестве аналитического устройства устройство газовой хроматографии (ГХ), оснащенное детектором микроэлектронного захвата (μ ECD) и детектором ионизации пламени (FID), при этом йодиды в технологическом потоке газа обнаруживаются с помощью μ ECD, а хлориды и/или другие галогениды, кроме йодидов, обнаруживаются с помощью FID. В другом предпочтительном варианте реализации изобретения способ калибровки детектора в аналитическом устройстве для количественного анализа одного или более компонентов в газовом потоке, как раскрыто в данном документе, включает подачу проб разбавленного стандартного газа в аналитическое устройство и фиксирование выходного сигнала детектора для каждой пробы, при этом аналитическое устройство представляет собой устройство газовой хроматографии (ГХ), оснащенное детектором, имеющим нелинейный отклик на компоненты с низкой концентрацией в калибровочном стандарте, и детектором, имеющим линейный отклик на компоненты с высокой концентрацией в калибровочном стандарте, при этом линейный отклик детектора, имеющий линейный отклик на компоненты с высокой концентрацией, используются для проверки, т.е. подтверждения точности калибровки детектора, имеющего нелинейный отклик на компоненты с низкой концентрацией. Таким образом, в предпочтительном варианте реализации способа калибровки детектора в аналитическом устройстве для количественного анализа одного или более аналитов в газовом потоке, как раскрыто в данном документе, аналитическое устройство содержит первый детектор с нелинейным откликом на концентрацию аналита и второй детектор с линейным откликом на концентрацию аналита, при этом концентрации аналита, обнаруженные первым детектором, ниже, чем концентрации аналита, обнаруженные вторым детектором, и при этом линейный отклик второго детектора используется для проверки точности калибровки первого детектора. В одном варианте реализации изобретения детектор, имеющий нелинейный отклик, представляет собой детектор микроэлектронного захвата (μ ECD). В одном варианте реализации изобретения детектор, имеющий линейный отклик, представляет собой детектор ионизации пламени (FID).

На фиг. 3 представлен схематический вид устройства (301) газовой хроматографии (ГХ) для использования в соответствии с вариантом реализации настоящего изобретения. Устройство (301) ГХ содержит питающую линию (302) для подачи газа-носителя (например, гелия) в первый (303) и второй (304) регуляторы давления переднего хода. Первый регулятор (303) давления переднего хода для газаносителя соединен по текучей среде через линию (306) с первым 6-канальным переключающим клапаном (307) системы (305) клапанов отбора проб газа. Первый 6-канальный переключающий клапан (307) системы (305) клапанов отбора проб газа принимает технологические пробы или пробы калибровочного стандарта из внешней системы (401) выбора потока по линии (308). Первый 6-канальный переключающий клапан (307) соединен по текучей среде с внешним контуром (309) отбора проб и соединен по текучей среде через линию (310) с первым инжектором (312) и через линию (311) со вторым 6-канальным переключающим клапаном (313). Второй 6-канальный переключающий клапан (313) оснащен для приема газа-носителя по линии (314) через второй регулятор (304) давления переднего хода. Кроме того, второй 6-канальный переключающий клапан (313) соединен по текучей среде с внешним контуром (315) для отбора проб, через линию (316) со вторым инжектором (318) и через линию (317) с системой (401) выбора потока. Первый инжектор (312) питает первую хроматографическую колонку (319), которая сообщается по текучей среде с первым детектором (322). Второй инжектор (318) питает вторую хроматографическую колонку (320), которая сообщается по текучей среде со вторым детектором (323). Хроматографические колонки (319) и (320) содержатся в конвективной реакционной камере (321) с программированием температуры. Инжекторы (312) и (318) нагреваются отдельно при постоянной измеренной температуре. Вентиляционный поток из первого детектора (322), обычно FID, поступает в атмосферу (324), а вентиляционный поток из второго детектора (323), обычно ECD, поступает в вентиляционный коллектор (325), работающий при низком давлении. Как правило, колонные инжекторы устройства ГХ представляют собой инжекторы с делением/без деления потока пробы. Специалист в данной области техники знаком с общей работой устройства ГХ и периферийного оборудования, включая программное обеспечение для компьютера.

Когда анализатор находится в режиме калибровки, обычно работающее программное обеспечение будет обращаться к таблице параметров, которая содержит состав каждого из компонентов в галогенидном стандарте, номинальный состав калибровочного газа, который необходимо получить, требуемый расход разбавителя и ожидаемое выходное давление ограничителя потока (номинально 1,6 бар(а)). Кроме того, будет предварительно установлено время ожидания для достижения устойчивого состояния, а также заданное значение для расхода калибровочного газа (то есть разбавленного стандартного газа) для системы выбора потока и заданное значение для расхода галогенидного стандарта через расходомер стабилизации давления низкого расхода. Получают текущую температуру реакционной камеры, определяют требуемый стандартный расход галогенида, и с помощью уравнения Пуазейля рассчитывают заданное

значение регулятора давления подачи галогенидного стандарта. При достижении адекватных устойчивых условий измеряют фактическое давление во впускном отверстии и на выходе ограничителя, а также фактический расход разбавителя и текущую температуру реакционной камеры, и с помощью уравнения Пуазейля рассчитывают фактический расход галогенидного стандарта и фактический состав калибровочного газа для всех компонентов.

На фиг. 4 представлен схематический вид системы (401) выбора потока, подходящей для использования в соответствии с вариантом реализации настоящего изобретения. Система (401) выбора потока содержит каналы (402-410) для приема множества технологических потоков проб. В дополнение к технологическим потокам проб система выбора потока принимает поток (411) азота для быстрой очистки контуров пробы газа, потока (412) пробы контроля качества (КК) для целей КК и потока (413) калибровочного газа от системы получения калибровочного газа. Последние три потока изолируют от главного блока (414) переключающих клапанов с помощью электронно-активируемых моноблочных клапанов (415), (416), (417) и (418) соответственно. Главный блок (414) переключающих клапанов содержит множество (в данном документе 12) двойных комплектов 3-ходовых клапанов, которые позволяют исключительно выбирать один из потоков (402-410), (412) и (413) для анализа и надежно предохраняют выбранный поток от попадания в него какого-либо из других потоков. Линии (419) и (420) предназначены для подачи проб газа в клапаны отбора проб газа системы (301) ГХ и из них.

Система выбора потока дополнительно содержит множество обратных клапанов (помечен только 421) для предотвращения обратного потока из вентиляционного коллектора (422), работающего при низком давлении. Система выбора потока дополнительно оснащена регулятором (423) противодавления клапана отбора проб газа, соединенным по текучей среде через трехходовой переключающий клапан с вентиляционным коллектором (422), работающим при низком давлении, и воздушным вентиляционным коллектором (424).

Предпочтительно, чтобы температура технологических потоков пробы, в линиях подачи галогенидного стандарта и разбавителя для получения проб калибровочного газа и клапанах отбора проб газа аналитического устройства, такого как устройство ГХ, поддерживалась на одном и том же уровне. Соответственно в одном варианте реализации изобретения температуру в системе смешивания газов, такой как система (101) смешивания газов, клапанах отбора проб газа, таких как клапаны системы (305) отбора проб устройства (301) ГХ, а также любых средствах, используемых для направления проб технологического потока газа и смеси калибровочного стандартного газа для аналитического устройства, такого как система (401) выбора потока, поддерживают на одном и том же уровне, например, путем помещения их в одну реакционную камеру (102). В одном варианте реализации изобретения реакционная камера, в которой размещены вышеупомянутые компоненты, представляет собой конвективную реакционную камеру, выполненную с возможностью регулирования температуры в диапазоне 50-100°C. Нормальная заданная температура будет в диапазоне 60-80°C, предпочтительно около 70°C. Технологические линии для проб, которые входят в реакционную камеру, должны иметь достаточную протяженность внутри реакционной камеры, чтобы при входе в контуры пробы температура технологических проб находилась на уровне температуры реакционной камеры. Линии, подающие галогенидный стандарт и газ-разбавитель для получения проб калибровочного газа, должны быть достаточно длинными, чтобы температура этих поставляемых веществ находилась на уровне температуры реакционной камеры в секции получения калибровочного газа и в контурах для проб. Трубные соединительные компоненты в реакционной камере ГХ и реакционной камере для выбора потока обычно проходят через обогреваемый трубопровод.

В предпочтительном варианте реализации изобретения анализатор для количественного анализа состава технологического потока газа, раскрытого в настоящем документе, представляет собой оперативный анализатор или выполнен с возможностью использования в качестве оперативного анализатора, при этом подразумевают, что анализатор сообщается по текучей среде с процессом, который производит указанный технологический поток газа и способен проводить непрерывный автоматический отбор проб и количественный анализ технологического потока во время выполнения процесса.

В соответствии с другим аспектом настоящее изобретение предоставляет способ количественного анализа технологического потока газа, содержащего один или более газообразных органических галогенидов, причем указанный способ включает этапы, на которых:

- (i) отбирают пробу технологического потока газа из одной или более точек отбора проб в процессе химического преобразования;
- (ii) подают пробу технологического потока газа в анализатор, как раскрыто в данном документе;
- (iii) определяют концентрацию газообразных органических галогенидов в технологическом потоке газа.

Соответственно до начала этапа (iii) один или более детекторов аналитического устройства анализатора были откалиброваны для газообразных органических галогенидов, подлежащих анализу.

В одном варианте реализации изобретения технологический поток газа содержит один или более газообразных органических галогенидов, выбранных из йодистого метила, йодистого этила, йодистого винила, метилхлорида, этилхлорида и винилхлорида. В одном варианте реализации изобретения технологический поток газа содержит по меньшей мере йодистый винил, предпочтительно по меньшей мере

йодистый метил, йодистый этил и йодистый винил.

Таким образом, в одном варианте реализации изобретения детектор аналитического устройства был откалиброван для одного или более йодидов, выбранных из йодистого метила, йодистого этила и йодистого винила. В одном варианте реализации изобретения дополнительно детектор аналитического устройства был откалиброван для одного или более хлоридов, выбранных из метилхлорида, этилхлорида и винилхлорида.

Как раскрыто ранее в данном документе, в одном варианте реализации изобретения аналитическое устройство представляет собой устройство газовой хроматографии (ГХ), оснащенное детектором микроэлектронного захвата (μ ECD) и детектором ионизации пламени (FID), при этом йодиды в технологическом потоке газа обнаруживаются посредством μ ECD, а хлориды и/или другие галогениды, кроме йодидов, обнаруживаются посредством FID, при этом линейный отклик FID в отношении концентраций хлоридов используется для проверки точности калибровки μ ECD для йодидов с низкой концентрацией. В одном варианте реализации изобретения калибровочные стандарты, используемые для калибровки одного или более детекторов аналитического устройства, включают один или более органических хлоридов и один или более органических йодидов, при этом молярное отношение органических хлоридов к органическим йодидам составляет по меньшей мере 100:1, предпочтительно по меньшей мере 500:1, более предпочтительно около 1000:1. Предпочтительно молярное отношение органических хлоридов к органическим йодидам составляет самое большее 20000:1, более предпочтительно самое большее 10000:1 и наиболее предпочтительно самое большее 5000:1.

В предпочтительном варианте реализации изобретения газообразный технологический поток извлекают с использованием способа превращения этилена в этиленкарбонат и/или этиленгликоль. Обычно способ превращения этилена в этиленкарбонат и/или этиленгликоль включает

контактирование, по меньшей мере, части потока рециркулирующего газа, содержащего одну или более йодидных примесей, с одним или более материалами защитного слоя в емкости с защитным слоем с получением потока обработанного рециркулирующего газа; и

контактирование сырьевого газа эпоксицирования, содержащего этилен, кислород и по меньшей мере часть потока обработанного рециркулирующего газа, с катализатором эпоксицирования с получением продукта реакции эпоксицирования, содержащего этиленоксид; и

контактирование по меньшей мере части продукта реакции эпоксицирования, содержащего этиленоксид, с ненасыщенным абсорбентом в присутствии содержащего йодид катализатора карбоксилирования с получением потока насыщенного абсорбента, содержащего этиленкарбонат и/или этиленгликоль, и потока рециркулирующего газа, содержащего одну или более йодидных примесей.

Соответственно настоящее изобретение обеспечивает способ превращения этилена в этиленкарбонат и/или этиленгликоль, включающий

контактирование по меньшей мере части потока рециркулирующего газа, содержащего одну или более йодидных примесей, с одним или более материалами защитного слоя в емкости с защитным слоем с получением потока обработанного рециркулирующего газа; и

контактирование сырьевого газа эпоксицирования, содержащего этилен, кислород и по меньшей мере часть потока обработанного рециркулирующего газа, с катализатором эпоксицирования с получением продукта реакции эпоксицирования, содержащего этиленоксид; и

контактирование по меньшей мере части продукта реакции эпоксицирования, содержащего этиленоксид, с ненасыщенным абсорбентом в присутствии содержащего йодид катализатора карбоксилирования с получением потока насыщенного абсорбента, содержащего этиленкарбонат и/или этиленгликоль, и потока рециркулирующего газа, содержащего одну или более йодидных примесей.

при этом указанный способ дополнительно включает:

- (i) отбор пробы технологического потока газа из одной или более точек отбора пробы в способе;
- (ii) подачу пробы технологического потока газа в анализатор, как раскрыто в данном документе;
- (iii) определение концентрации газообразных органических галогенидов в технологическом потоке газа.

Соответственно до начала этапа (iii) один или более детекторов аналитического устройства анализатора были откалиброваны для газообразных органических галогенидов, подлежащих анализу, предпочтительно, как описано ранее в данном документе. Соответственно анализатор представляет собой оперативный анализатор. Предпочтительно отбор пробы технологического потока, подача пробы в анализатор и определение концентраций газообразных органических галогенидов в пробе осуществляются в автоматическом и непрерывном режиме.

Обычно технологический поток может быть потоком рециркулирующего газа в способе получения этиленкарбоната и/или этиленгликоля. Предпочтительно технологический поток газа отводят в одной или более точках выше по потоку от реактора эпоксицирования этилена и/или ниже по потоку от системы защитного слоя, выполненной с возможностью абсорбирования йодидных примесей из технологического потока газа.

Соответственно поток может представлять собой поток, отводимый внутри или вблизи выпускного

отверстия абсорбера этиленоксида; поток, отводимый внутри или вблизи впускного отверстия первой емкости с защитным слоем ниже по потоку от абсорбера этиленоксида; поток, отводимый внутри или вблизи впускного отверстия первой емкости с защитным слоем ниже по потоку от абсорбера этиленоксида и/или внутри или вблизи впускного отверстия любой последующей емкости с защитным слоем ниже по потоку от указанной первой емкости с защитным слоем; поток, отводимый внутри или вблизи впускного отверстия реактора эпоксицирования этилена; или поток, отводимый внутри или вблизи впускного отверстия реактора эпоксицирования этилена; поток, отводимый внутри или вблизи впускного отверстия абсорбера диоксида углерода выше по потоку от реактора эпоксицирования этилена.

В соответствии с другим аспектом настоящее изобретение обеспечивает реакционную систему для получения этиленкарбоната и/или этиленгликоля, содержащую

контур рециркулирующего газа, соединенный по текучей среде с источником этилена и кислорода;

реактор эпоксицирования, содержащий катализатор эпоксицирования, впускное отверстие и выпускное отверстие, при этом впускное отверстие реактора эпоксицирования соединено по текучей среде с контуром рециркулирующего газа;

абсорбер этиленоксида, который содержит содержащий йодид катализатор карбоксилирования, впускное отверстие и выпускное отверстие, при этом выпускное отверстие реактора эпоксицирования соединено по текучей среде с впускным отверстием абсорбера этиленоксида, выпускное отверстие абсорбера этиленоксида соединено по текучей среде с контуром рециркулирующего газа, и абсорбер этиленоксида выполнен с возможностью получения потока рециркулирующего газа, содержащего одну или более органических галогенидных примесей, и потока насыщенного абсорбента, содержащего этиленкарбонат и/или этиленгликоль;

первую и, необязательно, большее количество систем защитного слоя ниже по потоку от указанной первой системы защитного слоя, причем каждая система защитного слоя содержит впускное отверстие, выпускное отверстие и одну или большее количество емкостей с защитным слоем, содержащих материал защитного слоя, при этом впускное отверстие каждой системы защитного слоя соединено по текучей среде в контуром рециркулирующего газа, и при этом материал защитного слоя выполнен с возможностью удаления по меньшей мере части одной или более примесей органических галогенидов по меньшей мере из части потока рециркулирующего газа с получением потока частично обработанного рециркулирующего газа,

и при этом указанная реакционная система содержит одну или большее количество точек отбора проб газа, расположенных в одном или большем количестве из следующего:

(i) внутри или вблизи выпускного отверстия абсорбера этиленоксида;

(ii) внутри или вблизи впускного отверстия первой емкости с защитным слоем ниже по потоку от абсорбера этиленоксида;

(iii) внутри или вблизи выпускного отверстия первой емкости с защитным слоем ниже по потоку от абсорбера этиленоксида;

(iv) внутри или вблизи выпускного отверстия каждой необязательной емкости с защитным слоем ниже по потоку от указанной первой емкости с защитным слоем;

(v) внутри или вблизи выпускного отверстия абсорбера диоксида углерода, при этом абсорбер диоксида углерода находится выше по потоку от реактора эпоксицирования этилена;

(vi) внутри или вблизи впускного отверстия реактора эпоксицирования этилена;

(vii) внутри или вблизи выпускного отверстия реактора эпоксицирования этилена;

и анализатор, раскрытый в данном документе, в котором указанные одна или большее количество точек отбора проб соединены по текучей среде с указанным анализатором.

Если парожидкостный сепаратор (например, каплеотбойная емкость, испарительная емкость и т.д.) и/или компрессор рециркулирующего газа присутствуют ниже по потоку от абсорбера этиленоксида, предпочтительно чтобы точка отбора проб (i) располагалась перед этими компонентами. Что касается одной или большего количества точек отбора проб (iv), они могут быть расположены внутри или вблизи выпускного отверстия одного или большего количества необязательных дополнительных емкостей с защитным слоем, расположенных ниже по потоку от первой емкости с защитным слоем. При этом указанные емкости с защитным слоем могут образовывать часть одной системы защитного слоя или находиться в разных системах защитного слоя, например в разных системах защитного слоя для специфического абсорбирования различных (галогенидных) примесей.

Каждая система защитного слоя предпочтительно содержит две или больше количество емкости с защитным слоем, причем каждая емкость с защитным слоем содержит впускное отверстие, выпускное отверстие и псевдооживленный слой материала защитного слоя. Необязательно, каждая система защитного слоя содержит более двух, например три или четыре емкости с защитным слоем. Количество емкостей с защитным слоем, содержащихся в каждой системе защитного слоя, может быть одинаковым или различным. В пределах данной системы защитного слоя емкости с защитным слоем могут быть расположены параллельно с соответствующими средствами переключения, чтобы обеспечить возможность переключения процесса между емкостями, поддерживая тем самым непрерывное выполнение процесса. В качестве альтернативного варианта емкости с защитным слоем в системе защитного слоя могут быть

расположены последовательно или последовательно в последовательном порядке со связанными клапанами, как описано в документе WO 2017102694.

Особое преимущество настоящего изобретения состоит в том, что оно обеспечивает использование емкостей с защитным слоем, введенных в технологический поток газа, для удаления йодидных примесей, так что удаляется очень значительная доля указанных примесей, присутствующих в потоке рециркулирующего газа, поскольку это обеспечивает многократный оперативный мониторинг уровней йодида в любом требуемом месте процесса и (таким образом) быстрое определение тенденций и прогнозирование получения галогенидов и использования емкости защитного слоя. Следовательно, это позволяет минимизировать эксплуатационные расходы на системы защитного слоя за счет их максимального использования.

На фиг. 5 представлен схематический вид реакционной системы (501) для получения этиленкарбоната и/или этиленгликоля в соответствии с вариантом реализации настоящего изобретения. Реакционная система (501) обычно содержит реактор (503) эпоксицирования этилена, абсорбер (505) этиленоксида, по меньшей мере одну систему (510) защитного слоя, содержащую по меньшей мере одну емкость (510a) с защитным слоем и, необязательно, вторую емкость (510b) с защитным слоем и третью, четвертую и т.д. емкости с защитным слоем (не показаны) и абсорбер (512) диоксида углерода. Как проиллюстрировано на фиг. 5, сырьевой газ (502) эпоксицирования подается в реактор (503) эпоксицирования этилена через впускное отверстие, такое как впускное отверстие (515), которое сообщается по текучей среде с контуром рециркулирующего газа. Компоненты эпоксицированного исходного газа (502) содержат по меньшей мере часть потока (511) рециркулирующего газа, обработанного защитным слоем, и обычно дополнительно содержат этилен, кислород, балластный газ (например, метан или азот) и модификатор реакции (например, монохлорэтан), винилхлорид или дихлорэтан, которые могут подаваться в контур рециркулирующего газа через одно или большее количество впускных отверстий, таких как впускное отверстие (527). В реакторе (503) эпоксицирования этилена этилен вступает в реакцию с кислородом в присутствии катализатора эпоксицирования с получением потока (504) продукта реакции эпоксицирования, который обычно содержит этиленоксид, непрореагировавший этилен и кислород, модификатор реакции, балластный газ, различные побочные продукты реакции эпоксицирования (например, диоксид углерода и воду) и различные примеси. Поток (504) продукта реакции эпоксицирования выходит из реактора (503) эпоксицирования этилена через выпускное отверстие, такое как выпускное отверстие (516), которое сообщается по текучей среде с впускным отверстием абсорбера (505) этиленоксида, таким как впускное отверстие (517). Предпочтительно поток (504) продукта реакции эпоксицирования охлаждают в одном или большем количестве охладителей (не показаны) предпочтительно с образованием пара на одном или большем количестве уровней температуры перед подачей в абсорбер (505) этиленоксида. Поток (504) продукта реакции эпоксицирования и поток (524) ненасыщенного абсорбента подают в абсорбер (505) этиленоксида. В абсорбере (505) этиленоксида продукт реакции эпоксицирования вступает в тесный контакт с ненасыщенным абсорбентом в присутствии содержащего йодид катализатора карбоксилирования и более предпочтительно в присутствии содержащего йодид катализатора карбоксилирования и катализатора гидролиза. По меньшей мере частично и предпочтительно, по существу, полностью этиленоксид в продукте реакции эпоксицирования абсорбируется ненасыщенным абсорбентом. Поток (506) насыщенного абсорбента, который содержит этиленкарбонат и/или этиленгликоль, выводится из абсорбера (505) этиленоксида через выпускное отверстие, такое как выпускное отверстие (518), и может, необязательно, подаваться в один или большее количество завершающих реакторов (не показаны). Любые газы, не абсорбированные абсорбером (505) этиленоксида, отводятся в верхней части абсорбера (505) этиленоксида или вблизи нее в виде потока (507) рециркулирующего газа через выпускное отверстие, такое как выпускное отверстие (519), которое сообщается по текучей среде с контуром рециркулирующего газа. Контур рециркулирующего газа содержит соединительный трубопровод между выпускным отверстием (519) абсорбера (505) этиленоксида и впускным отверстием (515) реактора (503) эпоксицирования этилена и, необязательно, может дополнительно содержать теплообменник(и), парожидкостный сепаратор, такой как парожидкостный сепаратор (508) (например, каплеотбойная емкость, испарительная емкость и т.д.), компрессор рециркулирующего газа, такой как компрессор (509) рециркулирующего газа, и/или абсорбер диоксида углерода, такой как абсорбер (512) диоксида углерода. Поток (507) рециркулирующего газа может содержать примесь йодистого винила из-за присутствия содержащего йодид катализатора карбоксилирования в абсорбере (505) этиленоксида и условий происходящих в нем реакций. Поток рециркулирующего газа может дополнительно содержать примеси йодистого алкила, такие как йодистый метил, йодистый этил или их комбинацию. Обычно поток (507) рециркулирующего газа дополнительно содержит один или большее количество из этилена, кислорода, модификатора реакции, балластного газа, диоксида углерода и воды. Чтобы уменьшить количество примесей йодистого винила и/или алкилйодида, поток (507) рециркулирующего газа подают в одну или большее количество систем (510) защитного слоя с первой емкостью (510a) с защитным слоем и, необязательно, второй (510b), третьей, четвертой и т.д. (не показаны) емкостями с защитным слоем через впускное отверстие, такое как впускное отверстие (520), с первым впускным отверстием (520a) и, необязательно, вторым (520b), третьим, четвертым и т.д. (не показаны) впускными отверстиями, которые сообщаются по текучей среде с контуром рециркули-

рующего газа.

В одной или большем количестве систем (510) защитного слоя, содержащих одну или большее количество емкостей с защитным слоем, поток (507) рециркулирующего газа приводится в контакт с псевдооживленным слоем материала защитного слоя в емкости с защитным слоем. При контактировании потока (507) рециркулирующего газа с материалом защитного слоя по меньшей мере часть примесей йодистого винила и/или йодида алкила удаляется из потока (507) рециркулирующего газа с получением потока (511) обработанного рециркулирующего газа, который содержит уменьшенное количество примесей йодистого винила и/или йодида алкила по сравнению с потоком (507) рециркулирующего газа. Поток (511) обработанного рециркулирующего газа выходит из одной или большего количества систем (510) защитного слоя через выпускное отверстие, такое как выпускное отверстие (521), которое сообщается по текучей среде с контуром рециркулирующего газа. Соответственно одна или большее количество систем (510) защитного слоя могут быть расположены в любом месте в контуре рециркулирующего газа. Например, как проиллюстрировано на фиг. 5, одна или большее количество систем (510) защитного слоя предпочтительно могут быть расположены в контуре рециркулирующего газа между выпускным отверстием (519) абсорбера (505) этиленоксида и впускным отверстием абсорбера (512) диоксида углерода, таким как впускное отверстие (522), и более предпочтительно между выпускным отверстием компрессора (509) рециркулирующего газа и впускным отверстием (522) абсорбера (512) диоксида углерода. Также, как проиллюстрировано на фиг. 5, одна или большее количество систем (510) защитного слоя, содержащих одну или большее количество емкостей с защитным слоем, предпочтительно могут быть расположены в контуре рециркулирующего газа между выпускным отверстием парожидкостного сепаратора (508), таким как выпускное отверстие (525), и впускным отверстием (515) реактора (503) эпоксицирования этилена и более предпочтительно между выпускным отверстием (525) парожидкостного сепаратора (508) и впускным отверстием (522) абсорбера (512) диоксида углерода. Кроме того, как проиллюстрировано на фиг. 5, одна или большее количество систем (510) защитного слоя предпочтительно могут быть расположены в контуре рециркулирующего газа выше по потоку от впускного отверстия (527), где дополнительный(е) компонент(ы) эпоксицированного сырьевого газа (502), такой(ие) как этилен, кислород, балластный газ и/или модификатор реакции, может (могут) подаваться в контур рециркулирующего газа. Предпочтительно, как проиллюстрировано на фиг. 5, по меньшей мере часть потока обработанного рециркулирующего газа (511) подается в абсорбер (512) диоксида углерода через впускное отверстие, такое как впускное отверстие (522), вместе с рециркулирующим потоком (514) абсорбента. В абсорбере (512) диоксида углерода поток обработанного рециркулирующего газа приводится в контакт с рециркулирующим потоком (514) абсорбента. По меньшей мере часть диоксида углерода в потоке обработанного рециркулирующего газа абсорбируется в рециркулирующем потоке абсорбента и отводится из абсорбера (512) диоксида углерода через выпускное отверстие, такое как выпускное отверстие (526). Часть потока обработанного рециркулирующего газа, который подавался в абсорбер (512) диоксида углерода, но который не был абсорбирован рециркулирующим потоком абсорбента, выходит через выпускное отверстие, такое как выпускное отверстие (523), и предпочтительно повторно объединяется с любой частью потока обработанного рециркулирующего газа, который обходил абсорбер (512) диоксида углерода через обходной канал (513). Затем поток обработанного рециркулирующего газа рециркулирует во впускное отверстие (515) реактора (503) эпоксицирования этилена в качестве компонента сырьевого газа (502) эпоксицирования. В соответствии с настоящим изобретением реакционная система (501) содержит одну или большее количество точек (S) отбора проб для отбора одной или большего количества проб газовых потоков, присутствующих в реакционной системе (501), для оперативного количественного анализа примесей йодистого винила и/или йодида алкила. Указанная одна или большее количество точек (S) отбора проб могут быть расположены внутри или вблизи выпускного отверстия (519) абсорбера (505) этиленоксида, предпочтительно перед парожидкостным сепаратором (508) и компрессором (509) рециркулирующего газа рециркуляционного компрессора; внутри или вблизи впускного отверстия (520a) первой емкости (510a) с защитным слоем; внутри или вблизи выпускного отверстия (521a) первой емкости с защитным слоем (510a); внутри или вблизи выпускного отверстия (521b) второй емкости (510b) с защитным слоем; внутри или вблизи выпускного отверстия любой третьей, второй и т.д. емкости с защитным слоем; внутри или вблизи выпускного отверстия (523) абсорбера (512) диоксида углерода; внутри или вблизи впускного отверстия (515) реактора (503) эпоксицирования этилена; внутри или вблизи выпускного отверстия (516) реактора (503) эпоксицирования этилена; а также любой комбинации вышеупомянутых точек отбора проб. Предпочтительно точки (S) отбора проб присутствуют во всех вышеупомянутых местах в реакционной системе (501) и обозначены на фиг. 5.

Примеры

В табл. 1 показана последовательность рабочих этапов, выполняемых в системе смешивания газов для получения разбавленного калибровочного стандарта с требуемой номинальной концентрацией (с концентрацией 50 ч./млрд по объему йодистого этила в качестве целевой концентрации) из галогенидного стандартного газа с известными концентрациями йодистого метила (MI), йодистого этила (EI), йодистого винила (VI), метилхлорида (MC), этилхлорида (EC) и винилхлорида (VC) с использованием азота в качестве газа-разбавителя.

Таблица 1

Последовательность операций по получению пробы калибровочного газа

Этап	Параметр
1) Таблица доступа к данным	
Составы галогенидного стандарта (VC, EC, MC, VI, EI, MI)	2100 ч/млн по объему, 2050 ч/млн по объему, 1980 ч/млн по объему, 2050 ч/млрд по объему, 2100 ч/млрд по объему (главный компонент), 2150 ч/млрд по объему
Номинальный состав калибр. газа	50 ч/млрд этил йодида
Поток разбавителя (Q_{dil}) [см ³ /мин] [107 на фиг. 1]	1000
Время ожидания - мин	3
Поток стабилизации давления	0
галогенидного стандарта [см ³ /мин] [122 на фиг. 1]	
Калибровочный поток газа в устр. для выбора потока [кб. см/мин] [149 на фиг. 1]	50
Ожидаемое давление на выходе из капилляра (P_2) [бар (a)] [151 на фиг. 1]	1,6
Уравн. потока Паузейля (C_o) [Км ³ /N]	5.854 E-20
2) Получение данных	
Текущая температура реакц. камеры [°C]	70 (343,15 K)
3) Вычисление	
Вязкость газа (μ) при температуре реакц. камеры [Нс/м ²]	1.978E-05
Требуемый поток галогенидн. стандарта (Q) [см ³ /мин]	$\frac{Q_{dil} \cdot \text{ч/млрдпообъему}_{\text{расч.газ}}}{\text{ч/млрдпообъему}_{\text{станд.}} - \text{ч/млрдпообъему}_{\text{расч.газ}}} = \frac{1000 \cdot 50}{2100 - 50}$ 24,39 см ³ /мин = 4,065E - 7 м ³ /с
Капиллярное давление во впускном отверстии (P_1) [бар]	$\sqrt{P_2^2 + \frac{QT_{\text{реакц.камера}}^{\mu}}{C_o}} = 7,049 \text{ бар (a)}$

4) Введение заданных значений и ожидание в течение 3 минут	
Давление подачи галогенида (P ₁) [113 на фиг. 1]	7,049 бар (а)
Поток стабилизации давления галогенидного стандарта [122 на фиг. 1]	0 см ³ /мин
Регулятор противодействия расч. газа [151 на фиг. 1]	1,6 бар (а)
Поток расч. газа в устр. для выбора потока [149 на фиг. 1]	50 см ³ /мин /мин
5) Получение данных	
Давление подачи галогенида, давление на входе капилляра (P ₁) [бар (а)] [113 на фиг. 1]	7,062
Давление на выходе из капилляра (P ₂) [бар (а)] [144 на фиг. 1]	1,622
Температура реакц. камеры	70,1°C (343,25 К)
Поток разбавителя [107 на фиг. 1]	1001 см ³ /мин
6) Расчет	
Вязкость газа (μ)	1.980E-05
при темпер. реакц. камеры [Нс/м ²]	
Поток галогенидного стандарта	$Q = \frac{C_o}{T_{\text{реакц.камера}}} (P_1^2 - P_2^2) = 25,04 \text{ см}^3/\text{мин}$
Фактические концентрации калибровочного стандарта	$\frac{Q}{Q + Q_{dil}} \text{ ч/млн по объему } (b)v_{\text{станд.}}$
VC	51,3 ч/млн по объему
EC	50,0 ч/млн по объему
MC	48,3 ч/млн по объему
VI	50,0 ч/млрд по объему
EI	51,3 ч/млрд по объему
MI	52,5 ч/млрд по объему

Последовательность операций, приведенная в табл. 1, используется для создания серии калибровочных газов, которые используются для обеспечения полной калибровки устройства ГХ. В табл. 2 приведены номинальные расходы галогенидного стандарта и газа-разбавителя, необходимые для получения составов калибровочного газа. В табл. 2 также представлены капиллярные давления во впускном отверстии и выпускном отверстии, которые будут создавать требуемый поток галогенидного стандарта.

На фиг. 6. проиллюстрирован отклик детектора FID в устройстве ГХ на серию проб с различными концентрациями метилхлорида (MC). Незакрашенные квадраты представляют выходной сигнал детекто-

ра для проб, полученных с помощью системы смешивания (разбавления) газа с использованием ограничителя капиллярного потока с номинальным внутренним диаметром 100 мкм (длиной 10 м); закрашенные квадраты представляют пробы, полученные с использованием ограничителя капиллярного потока с номинальным внутренним диаметром 200 мкм (длиной 30 м). Пунктирная линия и сплошная линия линейно соответствуют данным с использованием идентичных параметров подгонки. Эти данные показывают, что с помощью системы смешивания газов с ограничителями потока, определенной в настоящем документе, могут быть получены широкие перекрывающиеся диапазоны концентраций для калибровочных стандартов. Данные дополнительно демонстрируют полностью линейную зависимость отклика детектора FID от концентрации аналита.

На фиг. 7. проиллюстрирован отклик детектора μ ECD в зависимости от концентрации йодистого этила (EI). На верхнем графике показан выходной сигнал детектора для всего диапазона разбавленных проб, причем указанные пробы получают разбавлением инертным газом (N_2) с использованием ограничителя капиллярного потока с номинальным внутренним диаметром 100 мкм (длиной 10 м) и ограничителя капиллярного потока с номинальным внутренним диаметром 200 мкм (длиной 30 м). Нижний график отображает те же данные, но показывает только диапазон концентрации <1000 ч./трлн по объему. Пунктирная линия соответствует подгонке степенной зависимости с показателем степени 0,80 к данным.

На фиг. 8. проиллюстрированы концентрации йодида метила (вверху) и йодида этила (внизу) как функция времени, измеренная в выпускном отверстии емкости с защитным слоем (первая емкость с защитным слоем в системе защитного слоя, содержащей четыре емкости с защитным слоем) в способе получения этиленкарбоната и/или этиленгликоля с использованием оперативного анализатора (закрашенные квадраты), как раскрыто в данном документе, и с использованием автономного анализа с помощью ГХ-МС (незакрашенные кружки). Следует обратить внимание на экспоненциальную вертикальную ось.

Таблица 2

Галогенидный стандарт, а также требуемые потоки разбавителя и капиллярные давления

	МС	ЕС	ВС	МИ	ЕИ	ВИ	Поток стандартного газа через капилляры	Поток разбавителя	P ₁ стабил. потока [через 122]	P ₁	P ₂
	ч/млн	ч/млн	ч/млн	ч/млрд	ч/млрд	ч/млрд	см ³ /мин	см ³ /мин	см ³ /мин	бар (а)	бар (а)
Стандартный газ	2000	2000	2000	2000	2000	2000					
Калибровочный газ высокого диапазона											
	500	500	500	500	500	500	41,67	125	0	9,115	1,60
	200	200	200	200	200	200	27,78	250	0	7,500	1,60
	100	100	100	100	100	100	26,32	500	0	7,309	1,60
	50	50	50	50	50	50	25,64	1000	0	7,219	1,60
	20	20	20	20	20	20	10,10	1000	0	4,632	1,60
	10	10	10	10	10	10	5,030	1000	0	3,503	1,60
	5	5	5	5	5	5	2,506	1000	2	2,721	1,60
Калибровочный газ низкого диапазона											
	2	2	2	2	2	2	1,001	1000	3	5,789	1,60
	1	1	1	1	1	1	0,500	1000	3	4,246	1,60
	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,250	1000	3	3,208	1,60
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,100	1000	3	2,242	1,60
	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,050	1000	3	2,026	1,60
	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,025	1000	3	1,826	1,60
	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,02	0,010	1000	3	1,694	1,60

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Система (101) смешивания газов для получения проб стандартного разбавленного газа для использования в качестве калибровочных стандартов, отличающаяся тем, что указанная система (101) смешивания газов обеспечивает смеси первого газа и второго газа в различных соотношениях смешивания, причем первый газ является стандартным газом с известными концентрациями компонентов, а второй газ является газом-разбавителем, при этом указанная система (101) смешивания газов содержит:

(а) средство для отдельного управления расходом (112) потока и/или давлением (113) потока первого газа, подаваемого в каждое из двух или более устройств (125), (126) для ограничения потока, расположенных параллельно, при этом каждое устройство (125), (126) для ограничения потока имеет впускное отверстие для приема и выпускное отверстие для выпуска потока первого газа, при этом указанное выпускное отверстие соединено по текучей среде со средством измерения давления потока первого газа, выпускаемого из устройства для ограничения потока, и при этом размеры устройств (125), (126) для огра-

нения потока являются различными и выбраны таким образом, что каждое из указанных устройств (125), (126) для ограничения потока создает различный регулируемый объемный расход потока первого газа во впускном отверстии, и

(b) средство (107) для управления расходом потока второго газа, подаваемого в многоканальное устройство (109) для выбора потока, при этом указанное многоканальное устройство (109) для выбора потока содержит впускное отверстие (P1) для приема и выпускные отверстия (P2), (P6) для удаления потока второго газа с регулируемым объемным расходом,

(c) зону (231), (230) смешивания, расположенную ниже по потоку от каждого соответствующего устройства (126), (125) для ограничения потока и многоканального устройства (109) для выбора потока, при этом каждая соответствующая зона (126), (125) смешивания содержит первое впускное отверстие для приема потока первого газа из выпускного отверстия соответствующего устройства (126), (125) для ограничения потока, соединенного с ним по текучей среде, второе впускное отверстие для приема потока второго газа из соответствующего выпускного отверстия (P2), (P6) многоканального устройства (109) для выбора потока и выпускного отверстия для выпуска смеси первого газа и второго газа.

2. Система (101) по п.1, отличающаяся тем, что указанная система (101) смешивания дополнительно содержит средство для выборочного отделения части первого потока газа, подаваемого в устройство (126) для ограничения потока, причем указанное средство содержит разветвленный трубчатый корпус (119), расположенный выше по потоку от устройства (126) для ограничения потока, при этом указанный разветвленный трубчатый корпус (119) содержит впускное отверстие для приема первого потока газа, первое выпускное отверстие, соединенное с устройством (126) для ограничения потока, и второе выпускное отверстие, соединенное с устройством (124), способным к дозированному удалению части первого потока газа.

3. Анализатор (301) для количественного анализа состава технологического потока газа, причем указанный анализатор (301) содержит:

(i) одно или более впускных отверстий, выполненных с возможностью приема технологического потока газа, отобранного из одной или более точек (S) отбора проб системы (501) химического преобразования;

(ii) систему (101) смешивания газов по п.1 или 2, отличающуюся тем, что система (101) смешивания газов выполнена с возможностью получения смесей газов для использования в качестве калибровочного стандарта;

(iii) аналитическое устройство, отличающееся тем, что аналитическое устройство содержит один или более детекторов (322), (323), чувствительных к компонентам технологического потока газа, предназначенного для анализа.

4. Анализатор (301) по п.3, отличающийся тем, что указанный анализатор дополнительно содержит:

(iv) систему (401) выбора потока, выполненную с возможностью выборочного направления проб технологического потока газа и газовой смеси калибровочного стандарта в аналитическое устройство.

5. Анализатор (301) по п.3 или 4, отличающийся тем, что аналитическое устройство представляет собой устройство (301) газовой хроматографии (ГХ), оснащенное по меньшей мере одним детектором, который чувствителен к концентрациям органических галогенидов в диапазоне частей на триллион по объему (ч./трлн по объему).

6. Анализатор (301) по любому из пп.3-5, отличающийся тем, что аналитическое устройство представляет собой устройство (301) газовой хроматографии (ГХ), оснащенное детектором микроэлектронного захвата (μ ECD) и детектором ионизации пламени (FID).

7. Способ количественного анализа технологического потока газа, содержащего один или более газообразных органических галогенидов, причем указанный способ включает этапы, на которых:

(i) отбирают пробу технологического потока газа из одной или более точек (S) отбора проб в процессе химического преобразования;

(ii) подают пробу технологического потока газа в анализатор (301) по любому из пп.3-6;

(iii) определяют концентрацию газообразных органических галогенидов в пробе технологического потока газа;

при этом до начала этапа (iii) один или более детекторов (322), (323) аналитического устройства анализатора (301) были откалиброваны для газообразных органических галогенидов, подлежащих анализу.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что детектор аналитического устройства был откалиброван для одного или более йодидов, выбранных из йодистого метила, йодистого этила и йодистого винила.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что дополнительно детектор аналитического устройства был откалиброван для одного или более хлоридов, выбранных из метилхлорида, этилхлорида и винилхлорида.

10. Способ по любому из пп.7-9, отличающийся тем, что пробу технологического потока газа отбирают с использованием способа превращения этилена в этиленкарбонат и/или этиленгликоль.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что указанный способ превращения этилена включает контактирование по меньшей мере части потока рециркулирующего газа, содержащего одну или

более йодидных примесей, с одним или более материалами защитного слоя в емкости (510a), (510b) с защитным слоем с получением потока обработанного рециркулирующего газа; и

контактирование сырьевого газа эпоксицирования, содержащего этилен, кислород и по меньшей мере часть потока обработанного рециркулирующего газа, с катализатором эпоксицирования в реакторе (503) эпоксицирования с получением потока продукта реакции эпоксицирования, содержащего этиленоксид; и

контактирование по меньшей мере части потока продукта реакции эпоксицирования, содержащего этиленоксид в абсорбере (505) этиленоксида, с ненасыщенным абсорбентом в присутствии содержащего йодид катализатора карбоксилирования с получением потока насыщенного абсорбента, содержащего этиленкарбонат и/или этиленгликоль, и потока рециркулирующего газа, содержащего одну или более йодидных примесей.

12. Способ по п.11, отличающийся тем, что пробу технологического потока газа отбирают в одной или более точках (S) в потоке продукта реакции эпоксицирования и/или в потоке рециркулирующего газа, при этом указанные точки (S) отбора проб расположены в одном или большем количестве из следующего:

(i) внутри или вблизи выпускного отверстия (519) абсорбера (505) этиленоксида;

(ii) внутри или вблизи впускного отверстия (520a) первой емкости (510a) с защитным слоем ниже по потоку от абсорбера (505) этиленоксида;

(iii) внутри или вблизи выпускного отверстия (521a) первой емкости (510a) с защитным слоем ниже по потоку от абсорбера (505) этиленоксида;

(iv) внутри или вблизи выпускного отверстия (521b) каждой необязательной системы защитного слоя ниже по потоку от указанной первой емкости (510) с защитным слоем;

(v) внутри или вблизи выпускного отверстия (523) абсорбера (512) диоксида углерода, при этом абсорбер (512) диоксида углерода находится выше по потоку от реактора (503) эпоксицирования этилена;

(vi) внутри или вблизи впускного отверстия (515) реактора (503) эпоксицирования этилена;

(vii) внутри или вблизи выпускного отверстия (516) реактора (503) эпоксицирования этилена.

13. Реакционная система (501) для получения этиленкарбоната и/или этиленгликоля, содержащая контур рециркулирующего газа, соединенный по текучей среде с источником этилена и кислорода; реактор (503) эпоксицирования, содержащий катализатор эпоксицирования, впускное отверстие (515) и выпускное отверстие (516), при этом впускное отверстие (515) реактора (503) эпоксицирования соединено по текучей среде с контуром рециркулирующего газа;

абсорбер (505) этиленоксида, который содержит йодид катализатор карбоксилирования, впускное отверстие (517) и выпускное отверстие (519), (518), при этом выпускное отверстие (516) реактора (503) эпоксицирования соединено по текучей среде с впускным отверстием (517) абсорбера (505) этиленоксида, выпускное отверстие (519) абсорбера (505) этиленоксида соединено по текучей среде с контуром рециркулирующего газа, и абсорбер (505) этиленоксида выполнен с возможностью получения потока рециркулирующего газа, содержащего одну или более органических галогенидных примесей, и потока насыщенного абсорбента, содержащего этиленкарбонат и/или этиленгликоль;

первую (510) и, необязательно, большее количество систем защитного слоя ниже по потоку от указанной первой системы (510) защитного слоя, причем каждая система защитного слоя содержит впускное отверстие (520a), выпускное отверстие (521b) и одну или более емкостей (510a), (510b) с защитным слоем, содержащих материал защитного слоя, при этом впускное отверстие (520a) каждой системы защитного слоя соединено по текучей среде с контуром рециркулирующего газа, и при этом материал защитного слоя выполнен с возможностью удаления по меньшей мере части одной или более примесей органических галогенидов по меньшей мере из части потока рециркулирующего газа с получением потока частично обработанного рециркулирующего газа; и

при этом указанная реакционная система (501) содержит одну или большее количество точек (S) отбора проб газа, расположенных в одном или большем количестве из следующего:

(i) внутри или вблизи выпускного отверстия (519) абсорбера (505) этиленоксида;

(ii) внутри или вблизи впускного отверстия (520a) первой емкости (510a) с защитным слоем ниже по потоку от абсорбера (505) этиленоксида;

(iii) внутри или вблизи выпускного отверстия (521a) первой емкости (510a) с защитным слоем ниже по потоку от абсорбера (505) этиленоксида;

(iv) внутри или вблизи выпускного отверстия (521b) каждой необязательной системы защитного слоя ниже по потоку от указанной первой емкости (510) с защитным слоем;

(v) внутри или вблизи выпускного отверстия (523) абсорбера (512) диоксида углерода, при этом абсорбер (512) диоксида углерода находится выше по потоку от реактора (503) эпоксицирования этилена;

(vi) внутри или вблизи впускного отверстия (515) реактора (503) эпоксицирования этилена;

(vii) внутри или вблизи выпускного отверстия (516) реактора (503) эпоксицирования этилена и анализатор (301) по любому из пп.3-6, отличающийся тем, что одна или более точек (S) отбора проб связаны по текучей среде с указанным анализатором (301).

14. Способ калибровки детектора в аналитическом устройстве для количественного анализа одного

или более компонентов в газовом потоке, включающий этапы, на которых:

(i) обеспечивают стандартный газ, при этом указанный стандартный газ содержит каждый из компонентов, которые будут проанализированы, в фиксированной концентрации и инертный газ-разбавитель;

(ii) подают стандартный газ и газ-разбавитель в систему (101) смешивания газов с получением пробы разбавленного стандартного газа, имеющей известную концентрацию;

(iii) подают пробу разбавленного стандартного газа, полученную на этапе (ii), в аналитическое устройство, и фиксируют выходные сигналы детектора для указанной пробы;

(iv) повторяют этапы (ii) и (iii) по меньшей мере два раза подряд, чтобы получить серию проб разбавленных стандартных газов, имеющих различные концентрации и соответствующие выходные сигналы детектора;

(v) объединяют выходные сигналы детектора для проб разбавленных стандартных газов для создания калибровочной кривой для детектора,

при этом указанная система (101) смешивания газов содержит:

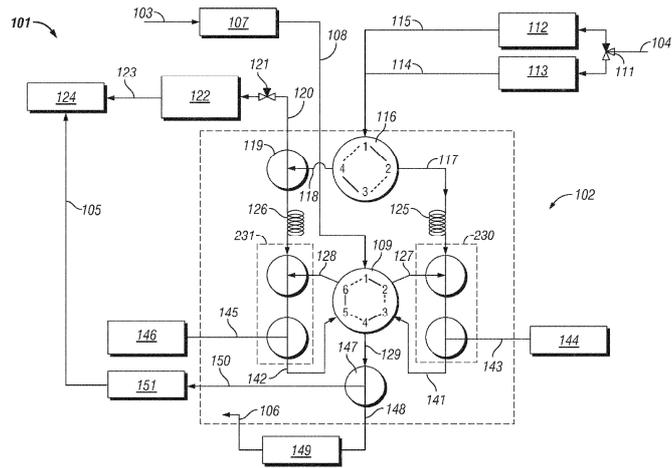
(a) средство для управления расходом (112) или давлением (113) стандартного газа, подаваемого в два или более различных устройства (125), (126) для ограничения потока, расположенных параллельно, при этом каждое устройство (125), (126) для ограничения потока имеет впускное отверстие для приема и выпускное отверстие для выпуска стандартного газа, при этом указанное выпускное отверстие соединено по текучей среде со средством для измерения давления потока стандартного газа, выпускаемого из устройства для ограничения потока, и при этом размеры устройств (125), (126) для ограничения потока являются различными и выбираются таким образом, что каждое устройство (125), (126) для ограничения потока создает различный управляемый объемный расход стандартного газа в выпускном отверстии; и

(b) средство (107) для управления расходом газа-разбавителя, подаваемого в многоканальное устройство (109) для выбора потока, при этом указанное многоканальное устройство (109) для выбора потока содержит впускное отверстие (P1) для приема и выпускные отверстия (P1), (P2) для удаления газа-разбавителя при управляемом объемном расходе;

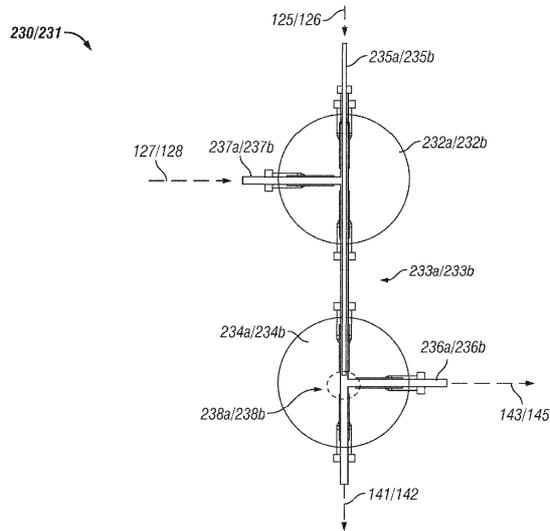
(c) две или более зоны (231), (230) смешения, расположенные ниже по потоку от соответствующих устройств (126), (125) для ограничения потока и многоканального устройства (109) для выбора потока, при этом каждая соответствующая зона (231), (230) смешения содержит первое впускное отверстие для приема стандартного газа из выпускного отверстия соответствующего устройства (126), (125) для ограничения потока, соединенного с ним по текучей среде, второе впускное отверстие для приема газа-разбавителя из соответствующего выпускного отверстия (P6), (P2) многоканального устройства (109) для выбора потока и выпускного отверстия для выпуска пробы разбавленного стандартного газа; и

при этом указанную серию проб разбавленного стандартного газа, имеющих различные концентрации, получают путем использования многоканального устройства (109) для выбора потока для выборочного направления потока газа-разбавителя в каждую из зон (230), (231) смешивания и путем последовательного регулирования объемного расхода стандартного газа из выпускного отверстия соответствующего устройства (126), (125) для ограничения потока, подаваемого в каждую зону (231), (230) смешивания, и необязательно, регулирования объемного расхода газа-разбавителя, подаваемого в каждую из зон (230), (231) смешивания, для получения различных соотношений смешивания стандартного газа и газа-разбавителя.

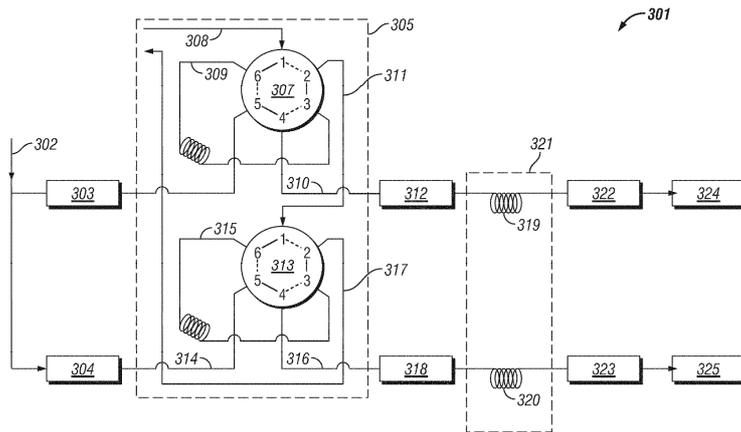
15. Способ по п.14, отличающийся тем, что аналитическое устройство содержит первый детектор с нелинейным откликом на концентрацию аналита и второй детектор с линейным откликом на концентрацию аналита, при этом концентрации аналита, обнаруженные первым детектором, ниже, чем концентрации аналита, обнаруженные вторым детектором, и при этом линейный отклик второго детектора используется для проверки точности калибровки первого детектора.



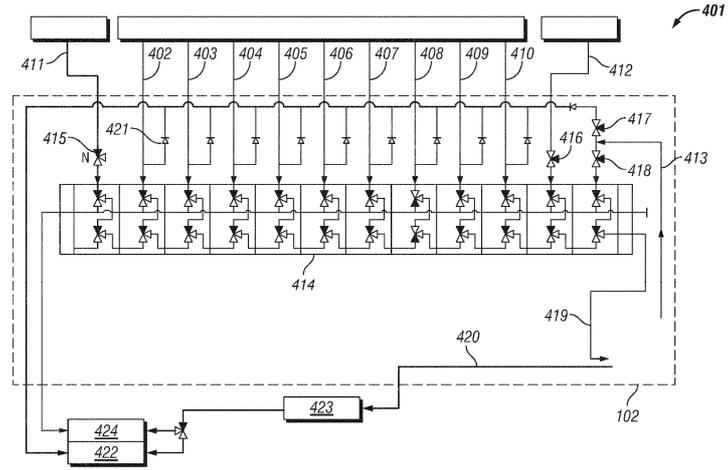
Фиг. 1



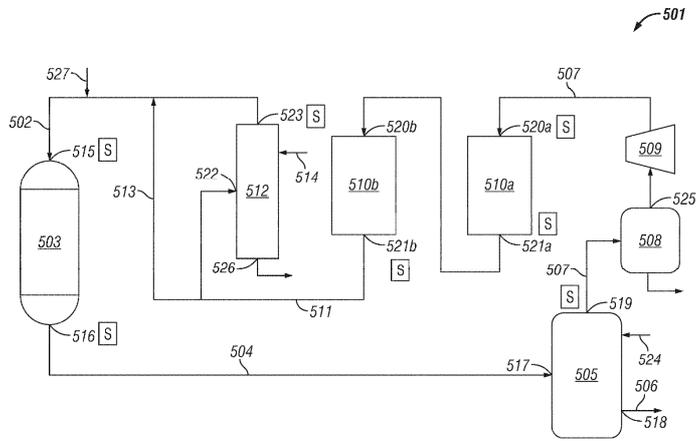
Фиг. 2



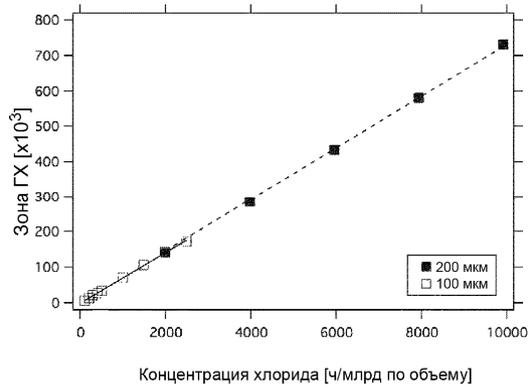
Фиг. 3



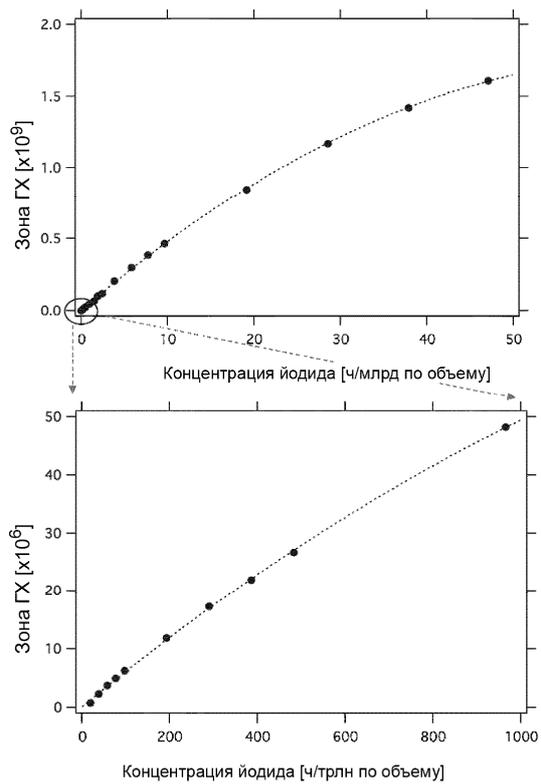
Фиг. 4



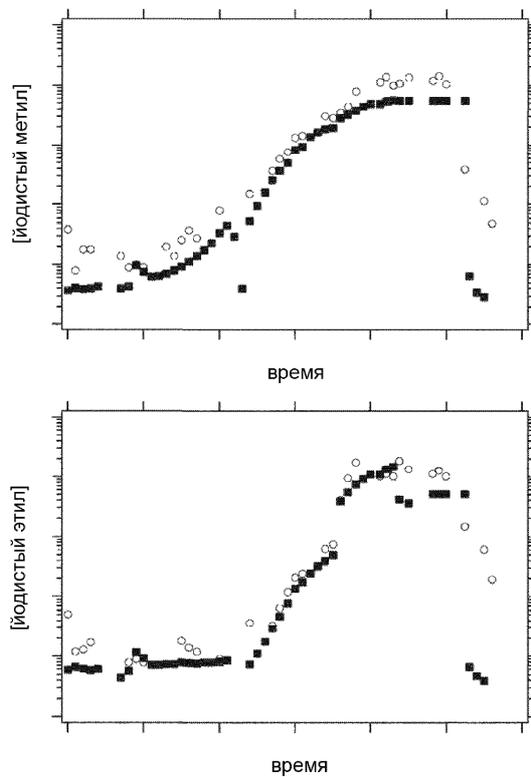
Фиг. 5



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8

