



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108368080 B

(45) 授权公告日 2022.04.15

(21) 申请号 201680073464.2  
 (22) 申请日 2016.12.13  
 (65) 同一申请的已公布的文献号  
 申请公布号 CN 108368080 A  
 (43) 申请公布日 2018.08.03  
 (30) 优先权数据  
 15200272.1 2015.12.15 EP  
 (85) PCT国际申请进入国家阶段日  
 2018.06.14  
 (86) PCT国际申请的申请数据  
 PCT/EP2016/080752 2016.12.13  
 (87) PCT国际申请的公布数据  
 W02017/102701 EN 2017.06.22  
 (73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司  
 地址 荷兰海牙  
 (72) 发明人 W·E·埃万斯 M·F·勒曼斯基

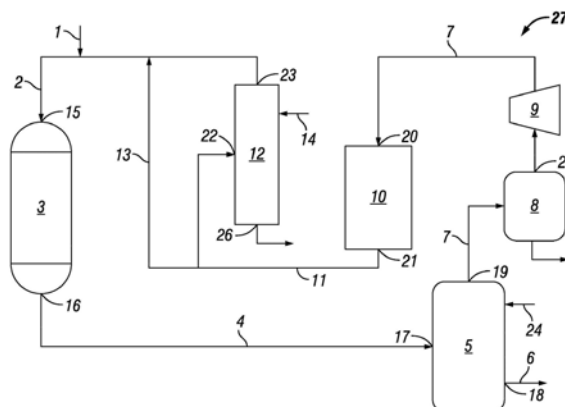
(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所  
 11256  
 代理人 李勇 徐一琨  
 (51) Int.Cl.  
 C07D 317/38 (2006.01)  
 C07D 301/08 (2006.01)  
 C07C 17/389 (2006.01)  
 C07C 29/10 (2006.01)  
 C07C 21/17 (2006.01)  
 C07C 31/20 (2006.01)  
 B01D 53/02 (2006.01)  
 B01D 53/70 (2006.01)  
 (56) 对比文件  
 CN 102066351 A, 2011.05.18  
 CN 1423579 A, 2003.06.11  
 WO 2009021830 A1, 2009.02.19  
 审查员 孙丽丽  
 权利要求书2页 说明书15页 附图4页

(54) 发明名称

从环氧乙烷制造中的循环气体流去除乙烯基碘杂质的方法和系统

(57) 摘要

提供用于减少存在于用于制造环氧乙烷的循环气体流中的气态含碘化物杂质, 具体来说, 乙烯基碘杂质的量的方法。以类似方式提供用于制造环氧乙烷、碳酸亚乙酯和/或乙二醇的方法, 以及相关反应系统。



1. 一种方法, 包含:

使包含乙烯基碘杂质的循环气体流的至少一部分与保护床材料接触以产生经处理循环气体流, 其中所述保护床材料包含支撑材料、钯以及金; 和

使包含乙烯、氧气以及所述经处理循环气体流的至少一部分的环氧化进气与环氧化催化剂接触以产生包含环氧乙烷和二氧化碳的环氧化反应产物,

其中钯以0.1重量%到3重量%的量存在于所述保护床材料中,

其中金以0.1重量%到3重量%的量存在于所述保护床材料中,

其中所述支撑材料包含二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、硅胶、硅酸、硅酸盐、碳化硅、二氧化钛、氧化锆、三氧化钨、浮石、氧化镁、沸石或其组合。

2. 根据权利要求1所述的方法, 进一步包含:

使所述包含环氧乙烷和二氧化碳的环氧化反应产物的至少一部分与贫吸收剂在含碘化物羧化催化剂存在下接触以产生包含碳酸亚乙酯和/或乙二醇的富吸收剂流和所述包含所述乙烯基碘杂质的循环气体流。

3. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法, 其中钯以0.5重量%到2.5重量%的量存在于所述保护床材料中。

4. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法, 其中钯以0.8重量%到2.2重量%的量存在于所述保护床材料中。

5. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法, 其中金以0.1重量%到2.5重量%的量存在于所述保护床材料中。

6. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法, 其中金以0.5重量%到1.5重量%的量存在于所述保护床材料中。

7. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法, 其中所述支撑材料包含二氧化硅。

8. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法, 其中所述经处理循环气体流包含不超过20ppbv的乙烯基碘。

9. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法, 其中所述经处理循环气体流包含不超过1ppbv的乙烯基碘。

10. 根据权利要求1或权利要求2所述的方法, 其中所述经处理循环气体流在与所述环氧化催化剂接触之前供应到二氧化碳吸收器。

11. 一种用于制造碳酸亚乙酯和/或乙二醇的反应系统, 包含:

流体连接到乙烯和氧气源的循环气体回路;

包含环氧化催化剂、入口和出口的环氧化反应器, 其中所述环氧化反应器的所述入口流体连接到所述循环气体回路;

包含含碘化物羧化催化剂、入口和出口的环氧乙烷吸收器, 其中所述环氧化反应器的所述出口流体连接到所述环氧乙烷吸收器的所述入口, 所述环氧乙烷吸收器的所述出口流体连接到所述循环气体回路, 并且所述环氧乙烷吸收器经配置以制造包含乙烯基碘杂质的循环气体流和包含碳酸亚乙酯和/或乙二醇的富吸收剂流; 以及

包含入口、出口和一个或多个包含保护床材料的保护床容器的保护床系统, 其中所述保护床材料包含支撑材料、钯以及金, 其中所述保护床系统的所述入口和所述出口流体连接到所述循环气体回路, 并且所述保护床材料经配置以从所述循环气体流的至少一部分去

除所述乙烯基碘杂质的至少一部分，

其中钯以0.1重量%到3重量%的量存在于所述保护床材料中，

其中金以0.1重量%到3重量%的量存在于所述保护床材料中，

其中所述支撑材料包含二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、硅胶、硅酸、硅酸盐、碳化硅、二氧化钛、氧化锆、三氧化钨、浮石、氧化镁、沸石或其组合。

12. 根据权利要求11所述的反应系统，进一步包含流体连接到所述循环气体回路的二氧化碳吸收器。

13. 根据权利要求11或权利要求12所述的反应系统，其中所述保护床系统包含两个或更多个保护床容器。

14. 根据权利要求11或权利要求12所述的反应系统，其中钯以0.5重量%到2.5重量%的量存在于所述保护床材料中。

15. 根据权利要求11或权利要求12所述的反应系统，其中金以0.1重量%到2.5重量%的量存在于所述保护床材料中。

## 从环氧乙烷制造中的循环气体流去除乙烯基碘杂质的方法和系统

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于从乙烯制备环氧乙烷、碳酸亚乙酯和/或乙二醇的方法的反应系统。

### 背景技术

[0002] 单乙二醇用作制造聚酯纤维、聚对苯二甲酸亚乙酯 (PET) 塑料以及树脂的原材料。其还并入汽车防冻剂液体中。碳酸亚乙酯通常用作溶剂。

[0003] 单乙二醇可通过各种已知方法从环氧乙烷商业地制备。这些方法尽管有变化,但全部总体上涉及二阶段反应系统,其中乙烯首先转化为环氧乙烷,所述环氧乙烷接着转化为乙二醇。在大部分工业规模二醇制造操作中,用于制造和回收环氧乙烷的方法与用于制造乙二醇的方法整合以使能量利用率最大化并减少成本。

[0004] 在第一阶段中,环氧乙烷通常通过使乙烯与空气或元素氧在合适催化剂,如银基环氧化催化剂存在下,并通常在有机缓冲剂,如有机卤化物存在下于环氧化反应器中反应而产生。(参见Kirk Othmer的《化学技术百科全书(Encyclopedia of Chemical Technology)》,第4版,第9卷,第923-940页)。此反应一般在10-30巴的压力和200-300°C的温度下发生,并且产生包含环氧乙烷、未反应的反应物(如乙烯和氧气)、各种杂质(如醛杂质,包括甲醛和乙醛)以及任选的其它气体和/或副产物(如氮气、氩气、甲烷、乙烷、水和/或二氧化碳)的环氧化反应产物。

[0005] 在第二阶段中,环氧乙烷通过若干方法中的一种转化为乙二醇。在一种熟知方法中,来自环氧化反应器的环氧化反应产物连同再循环吸收剂溶液(通常称为“贫吸收剂”)一起供应到环氧乙烷吸收器以从环氧化反应产物吸收环氧乙烷。环氧乙烷吸收器产生包含环氧乙烷的水性产物流,通常称为“富吸收剂”,其接着供应到环氧乙烷汽提器,其中蒸汽通常反向地引入以将环氧乙烷以蒸气流形式分离。分离的环氧乙烷以更浓缩水性环氧乙烷流形式在环氧乙烷汽提器顶部处或其附近被抽出,而以底部物形式从环氧乙烷汽提器抽出的水性流通常循环到环氧乙烷吸收器以再用作贫吸收剂。从环氧乙烷汽提器抽出的水性环氧乙烷流接着经进一步反应以得到乙二醇,其通过水解反应器中的直接水解(即使环氧乙烷与大量过量的水热反应)或通过使环氧乙烷与二氧化碳在羧化反应器中在羧化催化剂存在下反应以产生碳酸亚乙酯。可接着连同水一起将碳酸亚乙酯供应到水解反应器并在水解催化剂存在下经受水解以得到乙二醇。环氧乙烷的直接水解通常产生大致90-92重量%单乙二醇(MEG)的二醇产物(其中其余部分主要为二乙二醇(DEG),一些三乙二醇(TEG)以及少量高级同系物),而经由碳酸亚乙酯中间产物的反应通常产生超过99重量%MEG的二醇产物。

[0006] 已努力简化从环氧乙烷获得乙二醇的方法,从而减少所需设备并减少能量消耗。举例来说,GB2107712描述一种制备单乙二醇的方法,其中将来自环氧化反应器的气体直接供应至反应器,在所述反应器中,环氧乙烷转化为碳酸亚乙酯或转化为乙二醇与碳酸亚乙酯的混合物。

[0007] 类似地,EP0776890描述一种方法,其中来自环氧化反应器的气体供应到环氧乙烷吸收器,其中吸收溶液主要含有碳酸亚乙酯和乙二醇。将吸收溶液中的环氧乙烷供应到羧化反应器并使其与二氧化碳在羧化催化剂,如含碘化物羧化催化剂存在下反应。吸收溶液中的碳酸亚乙酯随后在添加水的情况下供应到水解反应器并在水解催化剂,如碱金属氢氧化物存在下经受水解。

[0008] EP2178815描述制备单乙二醇的反应性吸收方法,其中来自环氧化反应器的气体供应到吸收器并使环氧乙烷与包含至少20重量%水的贫吸收剂在一种或多种促进羧化和水解的催化剂存在下接触并且大多数环氧乙烷在吸收器中转化为碳酸亚乙酯或乙二醇。

[0009] 在这些情况中的每一个中,将从环氧乙烷吸收器产生含有未由再循环吸收剂流吸收的气体的循环气体流。通常,此循环气体流的至少一部分在二氧化碳吸收塔中经处理并接着与绕过二氧化碳吸收塔的循环气体流的任何部分重组。接着使合并的气体循环到环氧化反应器。

[0010] 然而,已发现在羧化反应于使用含碘化物羧化催化剂的环氧乙烷吸收器中进行的那些方法中,分解材料和副产物可存在于循环气体流和/或富吸收剂流中。这些分解材料和副产物的实例包括气态含碘化物杂质,如烷基碘化物(例如碘甲烷、碘乙烷等)和碘化乙烯。

[0011] 通常用于环氧化反应器的银基环氧化催化剂易遭受催化剂毒化,具体来说,经气态含碘化物杂质,如烷基碘化物和碘化乙烯的毒化。催化剂毒化影响环氧化催化剂性能,尤其选择性和/或活性,并缩短环氧化催化剂可在其变得必需用新鲜催化剂更换此催化剂之前保持于环氧化反应器中的时间长度。因此,期望在这类催化剂毒物与环氧化催化剂接触之前尽可能可行地从循环气体流将其去除。举例来说,在环氧化反应器上游使用纯化区或保护床公开于EP2285795、EP2279182以及EP2155375中。

[0012] 本发明人已发现环氧化催化剂对某些气态含碘化物杂质,尤其烷基碘化物和碘化乙烯的敏感性甚至大于先前预期。本发明人因此试图提供用于在环氧乙烷、碳酸亚乙酯和/或乙二醇的制造中从循环气体流去除某些气态含碘化物杂质的改进的保护床材料和改进的方法。

## 发明内容

[0013] 因此,在一个方面中,提供一种制造环氧乙烷的方法,所述方法包含:

[0014] 使包含乙烯基碘杂质的循环气体流的至少一部分与保护床材料接触以产生经处理循环气体流,其中保护床材料包含支撑材料、钯以及金;和

[0015] 使包含乙烯、氧气以及经处理循环气体流的至少一部分的环氧化进气与环氧化催化剂接触以产生包含环氧乙烷的环氧化反应产物。

[0016] 另外,根据另一方面,提供一种制造碳酸亚乙酯和/或乙二醇的方法,所述方法包含:

[0017] 使包含乙烯基碘杂质的循环气体流的至少一部分与保护床材料接触以产生经处理循环气体流,其中保护床材料包含支撑材料、钯以及金;

[0018] 使包含乙烯、氧气以及经处理循环气体流的至少一部分的环氧化进气与环氧化催化剂接触以产生包含环氧乙烷的环氧化反应产物;以及

[0019] 使包含环氧乙烷的环氧化反应产物的至少一部分与贫吸收剂在含碘化物羧化催

化剂存在下接触以产生包含碳酸亚乙酯和/或乙二醇的富吸收剂流和包含乙烯基碘杂质的循环气体流。

[0020] 另外,根据又一方面,提供一种用于制造碳酸亚乙酯和/或乙二醇的反应系统,所述反应系统包含:

[0021] 流体连接到乙烯和氧气源的循环气体回路;

[0022] 包含环氧化催化剂、入口和出口的环氧化反应器,其中环氧化反应器的入口流体连接到循环气体回路;

[0023] 包含含碘化物羧化催化剂、入口和出口的环氧乙烷吸收器,其中环氧化反应器的出口流体连接到环氧乙烷吸收器的入口,环氧乙烷吸收器的出口流体连接到循环气体回路,并且环氧乙烷吸收器经配置以产生包含乙烯基碘杂质的循环气体流和包含碳酸亚乙酯和/或乙二醇的富吸收剂流;以及

[0024] 包含入口、出口和一个或多个包含保护床材料的保护床容器的保护床系统,其中保护床材料包含支撑材料、钯以及金,其中保护床系统的入口和出口流体连接到循环气体回路,并且保护床材料经配置以从循环气体流的至少一部分去除乙烯基碘杂质的至少一部分。

#### 附图说明

[0025] 通过部分地参考以下描述及随附图式可理解本发明的一些特定实例实施例。

[0026] 图1-4是显示本公开的示例性实施例的示意性图示。

[0027] 尽管本公开易有各种修改和替代形式,已在图式中显示特定实例实施例并更详细地描述于本文中。然而,应理解,特定实例实施例的描述不意欲将本发明限制于所公开的特定形式,相反,本发明意欲涵盖如通过所附权利要求部分说明的所有修改和等效形式。

#### 具体实施方式

[0028] 已发现当环氧乙烷在含碘化物羧化催化剂存在下在环氧乙烷吸收器中催化反应时,可接着形成气态含碘化物杂质,其随着循环气体流离开环氧乙烷吸收器。这些气态含碘化物杂质,尤其烷基碘和碘化乙烯可甚至在微量下毒化环氧化反应器中的环氧化催化剂。

[0029] 通过使循环气体流与能够至少部分吸收这类含碘化物杂质的保护床材料接触而处理所述流可减少循环气体流中的这类杂质的量并因此保护环氧化催化剂的性能,尤其催化剂的选择性和/或活性,以及环氧化催化剂可在其变得必需用新环氧化催化剂更换此催化剂之前保持于环氧化反应器中的持续时间。

[0030] 因此,本文描述用于制造环氧乙烷、碳酸亚乙酯和/或乙二醇的方法和相关系统,其中包含乙烯基碘杂质的循环气体流与包含支撑材料、钯以及金的保护床材料接触以减少存在于循环气体流中的乙烯基碘杂质的量。

[0031] 通过使用本文所公开的方法和系统,存在于循环气体流中的乙烯基碘杂质的量减少到本发明人现已发现对于环氧化催化剂的性能保持基本上不受其存在影响而言所需的极低水平。具体来说,存在于经处理循环气体流中的乙烯基碘的量优选不超过20ppbv、优选不超过15ppbv、优选不超过10ppbv、优选不超过5ppbv、更优选不超过4ppbv、甚至更优选不

超过3ppbv、最优选不超过1ppbv。类似地,存在于供应到环氧化反应器的环氧化进气中的乙烯基碘的量优选不超过20ppbv、优选不超过15ppbv、优选不超过10ppbv、优选不超过5ppbv、更优选不超过4ppbv、甚至更优选不超过3ppbv、最优选不超过1ppbv。

[0032] 参看图1,其是根据本发明的一实施例用于制造碳酸亚乙酯和/或乙二醇的反应系统(27)的示意图。反应系统(27)一般包含环氧化反应器(3)、环氧乙烷吸收器(5)、保护床系统(10)以及二氧化碳吸收器(12)。熟练人员应清楚,作为示意图,这些图式不显示可存在于反应系统中的所有所需输入、输出、再循环流等。此外,在本文图式中,如应了解,可添加、交换及/或消除元件以提供任何数目的其它实施例并且各种进料组分引入到方法中的顺序和其各别引入点,以及流动接头可与所描绘不同。另外,如应了解,图式中提供的元件的比例和相对缩放意欲说明本发明的实例,并且不应以限制性含义采用。

[0033] 如图1中所示,环氧化进气(2)经由入口,如与循环气体回路流体连通的入口(15)供应到环氧化反应器(3)。环氧化进气(2)的组分包括经处理循环气体流(11)的至少一部分并且通常进一步包含乙烯、氧气、压载气体(ballast gas)(例如甲烷或氮气)以及反应调节剂(例如单氯乙烷、氯乙烯或二氯乙烷),其可经由一个或多个入口,如入口(1)供应到循环气体回路。

[0034] 在环氧化反应器(3)中,乙烯与氧气在环氧化催化剂存在下反应以产生环氧化反应产物流(4),其通常包含环氧乙烷、未反应的乙烯及氧气、反应调节剂、压载气体、环氧化反应的各种副产物(例如二氧化碳和水)以及各种杂质。环氧化反应产物流(4)经由出口,如出口(16)离开环氧化反应器(3),所述出口与环氧乙烷吸收器(5)的入口,如入口(17)流体连通。优选地,环氧化反应产物流(4)在供应到环氧乙烷吸收器(5)之前在一个或多个冷却器(未示出)中冷却,优选伴以在一个或多个温度水平下产生蒸汽。

[0035] 环氧化反应产物流(4)和贫吸收剂流(24)供应到环氧乙烷吸收器(5)。在环氧乙烷吸收器(5)中,使环氧化反应产物与贫吸收剂在含碘化物羧化催化剂存在下,并且更优选地在含碘化物羧化催化剂和水解催化剂存在下紧密接触。环氧化反应产物中的环氧乙烷的至少一部分,并且优选地基本上全部被吸收到贫吸收剂中。包含碳酸亚乙酯和/或乙二醇的富吸收剂流(6)经由出口,如出口(18)从环氧乙烷吸收器(5)抽出并且可任选地供应到一个或多个后处理反应器(未示出)。

[0036] 任何未在环氧乙烷吸收器(5)中吸收的气体经由出口,如出口(19)以循环气体流(7)形式在环氧乙烷吸收器(5)顶部处或附近被抽出,所述出口与循环气体回路流体连通。循环气体回路包含环氧乙烷吸收器(5)的出口(19)与环氧化反应器(3)的入口(15)之间的互连管道并且任选地可进一步包含热交换器;汽液分离器,如汽液分离器(8)(例如分离容器(knock-out vessel)、闪蒸器等);循环气体压缩机,如循环气体压缩机(9);和/或二氧化碳吸收器,如二氧化碳吸收器(12)。

[0037] 循环气体流(7)由于环氧乙烷吸收器(5)中存在含碘化物羧化催化剂及其中的反应条件而包含乙烯基碘杂质。任选地,循环气体流可进一步包含烷基碘杂质,如碘甲烷、碘乙烷或其组合。通常,循环气体流(7)进一步包含乙烯、氧气、反应调节剂、压载气体、二氧化碳以及水中的一种或多种。为了减少乙烯基碘杂质的量,循环气体流(7)经由入口,如与循环气体回路流体连通的入口(20)供应到保护床系统(10)。

[0038] 在保护床系统(10)中,循环气体流(7)与保护床容器中的保护床材料的填充床接

触。保护床材料包含支撑材料、钯以及金。通过使循环气体流(7)与保护床材料接触,从循环气体流(7)去除乙烯基碘杂质的至少一部分以产生经处理循环气体流(11),其相对于循环气体流(7),包含减少量的乙烯基碘杂质。经处理循环气体流(11)经由出口,如出口(21)离开保护床系统(10),所述出口与循环气体回路流体连通。

[0039] 适当地,保护床系统(10)可位于循环气体回路中的任何位置。举例来说,如图1中所示,保护床系统(10)可优选位于环氧乙烷吸收器(5)的出口(19)与二氧化碳吸收器(12)的入口,如入口(22)之间,并且更优选地循环气体压缩机(9)的出口与二氧化碳吸收器(12)的入口(22)之间的循环气体回路中。另外,如图1中所示,保护床系统(10)可优选位于汽液分离器(8)的出口,如出口(25)与环氧化反应器(3)的入口(15)之间,并且更优选地汽液分离器(8)的出口(25)与二氧化碳吸收器(12)的入口(22)之间的循环气体回路中。另外,如图1中所示,保护床系统(10)可优选地位于入口(1)上游的循环气体回路中,其中环氧化进气(2)的另外组分,如乙烯、氧气、压载气体和/或反应调节剂可供应到循环气体回路,或者这类点下游,如例如图3中所示。

[0040] 优选地,如图1中所示,经处理循环气体流(11)的至少一部分连同再循环吸收剂流(14)经由入口,如入口(22)供应到二氧化碳吸收器(12)。在二氧化碳吸收器(12)中,经处理循环气体流与再循环吸收剂流(14)接触。经处理循环气体流中的二氧化碳的至少一部分吸收到再循环吸收剂流中并且经由出口,如出口(26)从二氧化碳吸收器(12)抽出。供应到二氧化碳吸收器(12),但未经再循环吸收剂流吸收的经处理循环气体流的部分经由出口,如出口(23)离开,并且优选与经由旁路(13)绕过二氧化碳吸收器(12)的经处理循环气体流的任何部分再组合。经处理循环气体流接着作为环氧化进气(2)的组分循环到环氧化反应器(3)的入口(15)。

[0041] 任选地,一个或多个加热或冷却装置,如热交换器可存在于循环气体回路中以改变循环气体流(7)的温度(例如以将循环气体流(7)在最优温度下提供到保护床系统(10))和/或改变经处理循环气体流(11)的温度(例如以将经处理循环气体流(11)提供到环氧化反应器(3))或用于在将经处理循环气体流提供到环氧化反应器(3)之前对其进行任何进一步处理。

[0042] 图2是用于制造碳酸亚乙酯和/或乙二醇的反应系统(27)的示意图,其与图1类似,除了保护床系统(10)位于二氧化碳吸收器(12)下游的循环气体回路中。如图2中所示,循环气体流(7)的至少一部分供应到二氧化碳吸收器(12)的入口(22),而循环气体流(7)的残余部分(若存在)经由旁路(13)绕过二氧化碳吸收器(12)。供应到二氧化碳吸收器(12),但未经再循环吸收剂流吸收的循环气体流的部分经由出口(23)离开,并且优选与经由旁路(13)绕过二氧化碳吸收器(12)的循环气体流的任何部分再组合并且供应到保护床系统(10)的入口(20)。经处理循环气体流(11)经由出口(21)离开保护床系统(10),所述出口与循环气体回路流体连通,并且作为环氧化进气(2)的组分循环到环氧化反应器(3)的入口(15)。

[0043] 图3是用于制造碳酸亚乙酯和/或乙二醇的反应系统(27)的示意图,其与图2类似,除了保护床系统(10)位于入口(1)下游的循环气体回路中,其中环氧化进气(2)的一种或多种另外组分,如乙烯、氧气、压载气体和/或反应调节剂可供应到循环气体回路。

[0044] 图4是用于制造碳酸亚乙酯和/或乙二醇的反应系统(27)的示意图,其与图1类似,除了保护床系统包含多个保护床容器。如图4中所示,循环气体流(7)经由入口(20a)供应到



包含两个保护床容器(10a)和(10b)的保护床系统,所述保护床容器分别包含保护床材料的填充床。经由出口(21a)离开保护床容器(10a)的气体流随后经由入口(20b)供应到保护床容器(10b)。经处理循环气体流(11)经由出口(21b)离开保护床系统,所述出口与循环气体回路流体连通。优选地,经处理循环气体流(11)的至少一部分在其作为环氧化进气(2)的组分循环到环氧化反应器(3)的入口(15)之前供应到二氧化碳吸收器(12)。

[0045] 本发明的保护床系统包含入口、出口和一个或多个包含保护床材料的保护床容器。适当地,保护床系统的入口流体连接到循环气体回路以使得来自环氧乙烷吸收器的循环气体流的至少一部分供应(直接或间接)到保护床系统。在保护床系统内,循环气体流穿过一个或多个保护床容器并与保护床材料接触,进而去除乙烯基碘杂质。从保护床系统的出口去除经处理循环气体流。所述经处理循环气体流将含有相比于循环气体流减少量的乙烯基碘。适当地,保护床系统的出口流体连接到循环气体回路以使得来自保护床系统的经处理循环气体流的至少一部分供应(直接或间接)到环氧化反应器的入口。

[0046] 较佳地,保护床系统包含两个或更多个保护床容器。优选地,保护床系统包含超过两个,例如三个或四个保护床容器。当两个或更多个保护床容器存在于保护床系统中时,保护床容器可与相连切换构件平行地布置以允许方法在容器之间切换,因此维持方法的连续操作。或者,保护床系统内的保护床容器可与相连阀串联或以连续次序串联地布置,如以引用的方式并入本文中的同在申请中的申请EP 15200254.9中所述。

[0047] 适用于本公开的保护床容器包括任何容器,其中可容纳一床保护床材料并且循环气体流可穿过所述容器,使得循环气体流与保护床材料接触。优选地,保护床容器是固定床反应器,如轴向固定床反应器,其中循环气体流与保护床材料以轴流形式接触;或辐射流固定床反应器,其中循环气体流从入口供应到固定床外部并穿过固定床到达保护床容器的中心并接着到达出口。辐射流固定床反应器为尤其优选的,因为其将跨越所述床保护床材料总体上产生较小的压降。其它合适类型的保护床容器将为所属领域的普通技术人员显而易见并视为在本公开的范围之内。

[0048] 不希望受任何特定理论束缚,认为通过使包含乙烯基碘杂质的循环气体流与本公开的保护床材料接触,存在于循环气体流中的乙烯基碘杂质的至少一部分通过化学或物理方法去除,所述方法包括(但不限于)与杂质反应和吸收杂质。

[0049] 可根据总处理条件调节保护床系统中的一个或多个保护床容器内的操作条件。一般来说,通过循环气体回路的压力确定保护床系统中的一个或多个保护床容器中的压力。优选地,操作压力可在1到4MPa(标准规格)、更优选2到3MPa(标准规格)范围内变化。另外,保护床系统中的保护床容器一般在高温(相对于环境)下操作。

[0050] 优选地,保护床系统中的一个或多个保护床容器在至少65°C、更优选至少70°C、最优选至少83°C的温度下操作。另外,保护床系统中的一个或多个保护床容器优选在至多95°C、更优选至多90°C、最优选至多87°C,或65°C到95°C、或70°C优选90°C、或83°C到87°C的温度下操作。

[0051] 任选地,保护床系统可在另一保护床装置之前或之后。这类保护床装置可具有所属领域中已知的标准设置,如简单、单床保护床容器或并联或串联布置的两个这类保护床以允许进料在两个保护床之间交换。

[0052] 一个或多个保护床容器分别包含一床保护床材料。优选的是保护床系统内的所有

保护床容器含有相同保护床材料。一床保护床材料的合适床尺寸可使用已知工程原理容易地测定。优选地,保护床容器包含存在于床中的保护床材料,所述床经尺寸化以提供足以提供所需程度的乙烯基碘杂质从循环气体流的去重的保护床材料与进入的循环气体流的接触时间。

[0053] 根据本公开,保护床系统中的一个或多个保护床容器包含含支撑材料、钯(Pd)以及金(Au)的保护床材料。就合适支撑材料而言,这类支撑材料一般为所属领域中所已知。用于保护床材料中的特定支撑材料不受特定限制并且因此可使用迄今为止用于制备钯-金催化剂的常规支撑材料中的任一种,所述催化剂通常用于通过乙烯、乙酸以及氧气的气相反应产生乙酸乙烯酯。说明性这类支撑材料是包含二氧化硅、氧化铝、二氧化硅-氧化铝、硅胶、硅酸、硅酸盐、碳化硅、二氧化钛、氧化锆、三氧化钨、浮石、氧化镁、沸石以及其组合的那些支撑材料。优选地,支撑材料包含二氧化硅,并且可或可不另外包含氧化铝。在这些实施例中,支撑材料的二氧化硅含量可为按支撑材料的重量计的至少50重量%,更通常至少90重量%。通常,支撑材料的二氧化硅含量是按相同基准计的至多99.99重量%,更通常至多99.9重量%。

[0054] 支撑材料的合适形状包括就这类材料而言已知的多种形状中的任一种,其包括(但不限于)粒子、丸剂、大块、锭剂、片块、球粒、环、球体、货车车轮、梯形体、甜甜圈、瓶状体、环、拉西环(Raschig ring)、蜂巢、整料、鞍状、圆筒、中空圆筒、多叶形圆筒、交叉分割中空圆筒(例如具有至少一个在壁之间延伸的隔板的圆筒)、具有侧壁至侧壁的气体通道的圆筒、具有两个或更多个气体通道的圆筒以及肋状或翼状结构。尽管圆筒通常为环形,其它横截面,如椭圆形、六边形、四边形、三角形以及多叶形可适用。另外,支撑材料的尺寸一般不受限制,并可包括适用于保护床容器的任何尺寸。优选地,支撑材料呈具有约2到10mm、或3到9mm、或4到7mm的直径的粒子或球体形式。

[0055] 合适的保护床材料进一步包含至少0.1重量%并不超过3重量%的量的钯,其以相对于保护床材料的总重量的钯的量计算。优选地,保护床材料包含按相同基准计的0.1重量%到3重量%、或0.5重量%到2.5重量%、或0.5重量%到2.2重量%、或0.8重量%到2.2重量%、或1重量%到2重量%、或至多3重量%、或至多2.5重量%、或至多2.2重量%、或至多2重量%的量的钯。如本文所用,除非另外规定,否则保护床材料的总重量理解为指代支撑材料和沉积于其上的所有组分,包括钯和金的重量。

[0056] 除钯以外,保护床材料进一步包含至少0.1重量%且不超过3重量%之量的金,其以相对于保护床材料的总重量的金的量计算。优选地,保护床材料包含按相同基准计的0.1重量%到3重量%、或0.1重量%到2.5重量%、或0.5重量%到2重量%、或0.5重量%到1.5重量%、或0.7重量%到1.2重量%、或0.5重量%到1重量%、或0.7重量%到1重量%、或至多3重量%、或至多2.5重量%、或至多2重量%、或至多1.5重量%、或至多1重量%之量的金。合适的保护床材料的一个实例是KL7905,其为可商购自CRI Catalyst的包含二氧化硅支撑物上的钯和金的球形材料。

[0057] 制备保护床材料的特定方式不受限制,并因此可使用任何已知制备方法,其限制条件为钯和金以适合方式提供于支撑材料上。一般来说,可通过用一种或多种包含钯和金的浸渍水溶液浸渍支撑材料而制备保护床材料。另外,浸渍支撑材料可任选地与沉淀剂接触以从这类浸渍溶液沉淀钯和/或金和/或与还原剂接触以将钯和/或金转化为金属物质。

如本文所用,短语“用一种或多种包含钯和金的浸渍水溶液浸渍支撑材料”和类似或同源术语意味着支撑材料在单个或多个步骤中用一种包含钯和金的浸渍水溶液浸渍;或在多个步骤中用两种或更多种浸渍水溶液浸渍,其中每种浸渍水溶液包含至少一种选自钯和金的组分,其限制条件为钯和金将独立地发现于浸渍水溶液中的至少一种中。此外,如所属领域中已知,使支撑材料与一种或多种包含钯和金的浸渍水溶液接触的顺序可改变。因此,钯和金的浸渍可一致或依序地实现。更详细地,适用的材料和方法可包括如以引用的方式并入本文中的U.S.4048096、U.S.5179057、U.S.5189004、U.S.7425647、WO 1999008790以及WO 1999008791中所公开的那些。

[0058] 任选地,支撑材料在浸渍之前或之后经洗涤和/或处理。可根据本发明使用任何用于洗涤和/或处理的所属领域中已知的方法,其限制条件为这类方法不负面影响保护床材料的性能。参考美国专利第7030056及7425647号,其以引用的方式并入本文中。

[0059] 尽管适用于本文中的保护床材料通常通过用一种或多种包含钯和金的水溶液(通常称为“浸渍水溶液”)浸渍支撑材料制备,但本发明不意欲限于任何特定制备方法。因此,可使用任何已知制备方法,其限制条件为钯、金以及任何其它任选的组分(若存在)以合适方式提供于支撑材料上。

[0060] 在用一种或多种浸渍水溶液浸渍支撑材料之后,第二支撑材料可任选地与沉淀剂接触。合适的沉淀剂可包括例如碱金属硅酸盐、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸氢盐、碱金属碳酸盐以及其组合。合适的碱金属是锂、钠、钾以及其组合。优选地,沉淀剂是硅酸钠,如偏硅酸钠和水合偏硅酸钠。合适的沉淀剂和沉淀方法从美国专利第4048096、5179057、5189004、7030056以及742,647号已知,这些专利以引用的方式并入本文中。

[0061] 任选地,在用一种或多种浸渍水溶液浸渍支撑材料之后或在沉淀之后,可使支撑物与还原剂接触。合适的还原剂可包括例如二硼烷;胺,如氨和胍;羧酸和其盐,如草酸、草酸钾、甲酸、甲酸钾、柠檬酸铵;醛,如甲醛、乙醛;过氧化氢;还原糖,如葡萄糖;除还原糖以外的醇,如甲醇和乙醇;多元酚,如氢醌和儿茶酚;氢气;一氧化碳;烯烃,如乙烯、丙烯以及异丁烯;硼氢化钠;以及其组合。合适的还原剂和还原方法从美国专利第4048096、5179057、5189004、7030056以及7425647号已知,所述专利以引用的方式并入本文中。

[0062] 在另一实施例中,钯和金在例如如以引用的方式并入本文中的WO 1999008790和WO 1999008791中公开的程序之后在一个步骤中沉淀并还原为金属物质。

[0063] 任选地,适用于本文中的保护床材料可进一步包含碱金属。通常,这类保护床材料可通过用碱金属源,如以引用的方式并入本文中的美国专利第4048096、5179057以及5189004号中公开的那些浸渍支撑材料(或包含钯和金的保护床材料)而制备。合适的碱金属源包括例如碱金属碳酸盐和碱金属羧酸盐。碱金属碳酸盐通常来源于单羧酸,例如丁酸、丙酸以及优选地乙酸。碱金属可以是锂、钠、钾、铷以及铯中的任何一种或多种。优选地,碱金属是钾。优选的碱金属碳酸盐是乙酸钾。碱金属碳酸盐的量通常使得保护床材料的碱金属含量在0.1到5mol/kg、更优选0.2到2mol/kg,例如340mmol/kg或585mmol/kg或765mmol/kg或1560mmol/kg的范围内。

[0064] 任选地,在保护床材料制备的某些阶段,可能需要进行干燥步骤。干燥通常在50到300°C范围内、更通常80到150°C范围内,例如90°C、或115°C、或120°C的温度下使用惰性气体(例如氮气或氦气)或空气进行。

[0065] 本发明的方法进一步包含使包含乙烯、氧气以及经处理循环气体流的至少一部分的环氧化进气与环氧化催化剂接触以产生包含环氧乙烷的环氧化反应产物。尽管可以多种已知方法进行环氧化方法,优选以连续、气相方法形式进行环氧化方法,其中使环氧化进气与环氧化反应器中的气相中的环氧化催化剂接触。以下描述提供环氧化催化剂、环氧化反应器、环氧化进气以及环氧化方法的其它细节。

[0066] 可采用的合适环氧化催化剂为所属领域中已知的并且一般包含载剂,和沉积于载剂上的银以及任选地存在的一种或多种促进剂,如铈促进剂、碱金属促进剂等。载剂和环氧化催化剂的详细制备技术一般为所属领域中已知。就关于合适环氧化催化剂和制备技术的另外公开内容而言,可参考例如美国专利第4761394、8921586以及8932979号及美国专利公开案第20080281118和20110034710号,其以引用的方式并入本文中。

[0067] 适用于本发明的系统和方法的环氧化反应器可以是任何用于使乙烯与氧气在环氧化催化剂存在下反应的反应器容器,并包含与循环气体回路流体连通的入口并进一步包含与环氧乙烷吸收器的入口流体连通的出口。合适的环氧化反应器可包括多种已知反应器中的任一种,如固定床反应器(例如固定床管状反应器)、连续搅拌槽反应器(continuous stirred tank reactor;CSTR)、流化床反应器等。另外,可并行使用多个环氧化反应器。合适环氧化反应器的一种商业实例是包含多个反应器管的壳管式热交换器,其中壳层含有调节环氧化反应器的温度的冷却剂并且其中多个管为含有环氧化催化剂的平行、细长管。

[0068] 根据本发明,环氧化进气包含乙烯、氧气和经处理循环气体流。任选地,环氧化进气可进一步包含二氧化碳、压载气体、反应调节剂和其组合。如本文所用,术语“环氧化进气”指代在环氧化反应器的入口处供应的气体流的全部,其可适当地由一种或多种气体流,如乙烯流、氧气流、经处理循环气体流等的组合组成。另外,应理解,环氧化进气中的个别进料组分的下文论述的浓度反映环氧化进气中的组分的总浓度而无关于来源。

[0069] 乙烯可以可经广泛范围变化的浓度存在于环氧化进气中。然而,乙烯通常以相对于总环氧化进气的至少5摩尔%,或按相同基准计的至少8摩尔%、或至少10摩尔%、或至少12摩尔%、或至少14摩尔%、或至少20摩尔%、或至少25摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。类似地,乙烯通常以按相同基准计的至多65摩尔%、或至多60摩尔%、或至多55摩尔%、或至多50摩尔%、或至多48摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。在一些实施例中,乙烯可以相对于总环氧化进气5摩尔%到60摩尔%,或按相同基准计的10摩尔%到50摩尔%、或12摩尔%到48摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。

[0070] 除乙烯以外,环氧化进气进一步包含氧气,其可提供为纯氧或空气。参见W.E.Evans,J.M.Kobe,M.F.Lemanski和R.L.June,《工业环氧化工艺(Industrial Epoxidation Processes)》,Encyclopedia of Catalysis(Wiley-Interscience),第3卷,第246页(2003)。在基于空气的方法中,采用空气或富含氧气的空气,而在基于氧气的方法中,采用高纯度(至少95摩尔%)氧气或极高纯度(至少99.5摩尔%)氧气。关于基于氧气的环氧化方法的进一步描述,可参考以引用的方式并入本文中的美国专利第6040467号。当前,大部分环氧化设备为基于氧气的,其为优选的。通常,在基于氧气的方法中,环氧化进气进一步包含压载气体(其将更详细地论述于下文)以将氧浓度维持于可燃性考虑因素允许的最大水平以下。

[0071] 一般来说,环氧化进气中的氧浓度应小于将在盛行操作条件下于环氧化反应器的

入口或出口处形成可燃混合物的氧浓度。通常,在实践中,环氧化进气中的氧浓度可不大于将在盛行操作条件下于环氧化反应器的入口或出口形成可燃混合物的预先界定的氧气百分比(例如95%、90%等)。尽管氧浓度可经广泛范围变化,但环氧化进气中的氧浓度通常为相对于总环氧化进气的至少0.5摩尔%,或按相同基准计的至少1摩尔%、或至少2摩尔%、或至少3摩尔%、或至少4摩尔%、或至少5摩尔%。类似地,环氧化进气的氧浓度通常为相对于总环氧化进气的至多20摩尔%,或按相同基准计的至多15摩尔%,或至多12摩尔%,或至多10摩尔%。在一些实施例中,氧气可以相对于总环氧化进气的1摩尔%到15摩尔%,或按相同基准计的2摩尔%到12摩尔%、或3摩尔%到10摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。通常,随着环氧化进气的氧浓度增加,所需的操作温度降低。然而,如先前所提及,在实践中,可燃性一般是环氧化进气中的最大氧浓度的限制因素。因此,为了保持于可燃状态之外,环氧化进气的氧浓度可随着环氧化进气的乙烯浓度增加而降低。考虑如总环氧化进气组成连同其它操作条件,如压力和温度而确定环氧化进气中包括的合适氧浓度在所属领域的技术人员的能力内。

[0072] 任选地,环氧化进气可进一步包含二氧化碳。当存在时,二氧化碳通常以相对于总环氧化进气的0.10摩尔%或更大,或按相同基准计的0.12摩尔%或更大、或0.15摩尔%或更大、或0.17摩尔%或更大、或0.20摩尔%或更大、或0.22摩尔%或更大、或0.25摩尔%或更大的浓度存在于环氧化进气中。类似地,二氧化碳一般以相对于总环氧化进气至多10摩尔%,或按相同基准计的至多8摩尔%、或至多5摩尔%、或至多3摩尔%、或至多2.5摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。在一些实施例中,二氧化碳可以相对于总环氧化进气的0.10摩尔%到10摩尔%,或按相同基准计的0.15摩尔%到5摩尔%、或0.20摩尔%到3摩尔%、或0.25摩尔%到2.5摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。二氧化碳以环氧化反应的副产物形式产生并通常以经处理循环气体流的组分形式引入到环氧化进气中。二氧化碳一般对催化剂性能具有不良影响,其中操作温度随着存在于环氧化进气中的二氧化碳的浓度增加而增加。因此,在环氧乙烷的商业制造中,常见的是连续去除二氧化碳的至少一部分(例如经由二氧化碳吸收器)以将环氧化进气中的二氧化碳的浓度维持于可接受水平。

[0073] 环氧化进气任选地可进一步包含压载气体,如氮气、甲烷或其组合。当使用时,压载气体可添加到环氧化进气以提高氧可燃性浓度。必要时,压载气体可以相对于总环氧化进气的至少5摩尔%,或按相同基准计的至少10摩尔%、或至少20摩尔%、或至少25摩尔%、或至少30摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。类似地,压载气体可以相对于总环氧化进气的至多80摩尔%,或按相同基准计的至多75摩尔%、或至多70摩尔%、或至多65摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。在一些实施例中,压载气体可以相对于总环氧化进气的20摩尔%到80摩尔%,或按相同基准计的30摩尔%到70摩尔%的浓度存在于环氧化进气中。

[0074] 任选地,环氧化进气可进一步包含反应调节剂。必要时,反应调节剂可添加到环氧化进气以提高环氧化催化剂的选择性。合适反应改进剂的实例可包括但不限于有机氯化物(例如C<sub>1</sub>到C<sub>3</sub>氯烃)。合适有机氯化物的特定实例包括但不限于氯甲烷、氯乙烷、二氯化乙烯、氯乙烯和其组合。

[0075] 反应调节剂可任选地以相对于总环氧化进气的0.1体积百万分率(ppmv)或更大,或按相同基准计的0.3ppmv或更大,或0.5ppmv或更大的浓度存在于环氧化进气中。类似地,反应调节剂一般以相对于总环氧化进气的至多25ppmv,或按相同基准计的至多22ppmv、或

至多20ppmv的浓度存在于环氧化进气中。在一些实施例中,反应调节剂可以相对于总环氧化进气的0.1到25ppmv,或按相同基准计的0.3到20ppmv的浓度存在于环氧化进气中。通常,随着环氧化进气组成变化和/或随着操作条件中的一种或多种变化,还可调节环氧化进气中的反应调节剂的浓度以维持最优选浓度。就关于反应改进剂和其最优选浓度的另外公开内容而言,可参考例如美国专利第7193094和8546592号,其以引用的方式并入本文中。

[0076] 任选地,环氧化进气可基本上不含,并且优选完全不含含氮反应调节剂。也就是说,环氧化进气可包含小于100ppm含氮反应调节剂,优选小于10ppm、更优选小于1ppm、并且最优选0ppm含氮反应调节剂。如本文所用,术语“含氮反应调节剂”指代以氧化氮形式存在,或能够在氧化条件下形成氧化氮的气态化合物或易失性液体。含氮反应改进剂的实例包括(但不限于)NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>或能够在环氧化条件下形成上述气体中的一种的任何物质(例如肼、羟胺、氨、有机硝基化合物(例如硝基甲烷、硝基乙烷、硝基苯等)、胺、酰胺、有机亚硝酸酯(例如亚硝酸甲酯)、腈(例如乙腈))和其组合。

[0077] 本发明的方法可进一步包含使包含环氧乙烷的环氧化反应产物的至少一部分与贫吸收剂在含碘化物羧化催化剂存在下于环氧乙烷吸收器中接触以产生包含碳酸亚乙酯和/或乙二醇的富吸收剂流和包含乙烯基碘杂质的循环气体流。在环氧乙烷吸收器中,使环氧化反应产物与贫吸收剂在含碘化物羧化催化剂存在下,和任选地在水解催化剂存在下紧密接触。通常,贫吸收剂包含至少20wt%水,并且优选包含20wt%到80wt%水。优选地,贫吸收剂还包含碳酸亚乙酯和/或乙二醇。

[0078] 适当地,环氧乙烷吸收器包含与环氧化反应器的出口流体连通的入口、供应贫吸收剂的入口和与循环气体回路流体连通的出口。合适环氧乙烷吸收器的实例包括包含多个垂直堆栈塔盘的塔,所述多个塔盘提供使贫吸收剂与环氧化反应产物接触的表面积。优选地,塔包含至少20个塔盘,更优选至少30个塔盘。优选地,塔包含小于100个塔盘,更优选小于70个塔盘,最优选小于50个塔盘。适当地,环氧乙烷吸收器可以是EP 2178815或同在申请中的申请EP 14186273.0中所描述的反应性吸收器的类型。

[0079] 环氧乙烷吸收器中的温度优选为50°C到160°C,优选80°C到150°C,更优选80°C到120°C。此温度高于常规方法中的温度并且为促进羧化和水解反应所需。高于160°C的温度为不佳的,因为此可降低环氧乙烷转化为乙二醇的选择性。环氧化反应产物和贫吸收剂优选均在50°C到160°C范围内的温度下供应到环氧乙烷吸收器。

[0080] 环氧乙烷吸收器中的压力为1到4MPa,优选2到3MPa。优选压力为需要较少昂贵设备(例如具有较薄壁的设备)的较低压力与提高吸收并降低气体的容积流从而减少设备和管道的尺寸的较高压力之间的折衷。

[0081] 供应到环氧乙烷吸收器的环氧化反应产物流包含二氧化碳。然而,有可能的是环氧化反应产物流可含有就达成环氧乙烷吸收器中的所需羧化水平而言不充分的二氧化碳。任选地,二氧化碳的另一来源可供应到环氧乙烷吸收器,例如来自后处理反应器的再循环二氧化碳、来自二氧化碳回收单元的二氧化碳,或在启动时,来自外部来源的二氧化碳。

[0082] 在环氧乙烷吸收器中,使环氧化反应产物与贫吸收剂在含碘化物羧化催化剂和任选地存在的水解催化剂存在下接触。优选地,使环氧化反应产物与贫吸收剂在含碘化物羧化催化剂以及水解催化剂存在下接触。羧化和水解催化剂可为均质和/或非均质的。在一个实施例中,使环氧化反应产物与贫吸收剂在含碘化物羧化催化剂和水解催化剂存在下接

触,并且贫吸收剂包含催化剂。

[0083] 适用于本文中的含碘化物羧化催化剂可为非均质或均质催化剂。合适的均质含碘化物羧化催化剂的实例包括但不必限于碱金属碘化物,如碘化钾,和有机碘化磷或碘化铵盐,如三丁基甲基碘化磷、四丁基碘化磷、三苯基甲基碘化磷和三丁基甲基碘化铵和其组合。合适的非均质含碘化物羧化催化剂的实例包括但不必限于固定于硅胶上的季铵和四级磷碘化物、结合到不溶聚苯乙烯珠粒的季铵和四级磷碘化物,和金属盐,如固定于含有季铵或四级磷基团的固体载体上的锌盐,如含有季铵或四级磷基团的离子交换树脂,和其组合。优选地,含碘化物羧化催化剂为均相催化剂,最优选为有机磷碘化物或碱金属碘化物。

[0084] 类似地,适用于本文中的水解催化剂可为非均质或均质催化剂。合适的均质水解催化剂的实例包括但不必限于碱性碱金属盐,如碳酸钾、氢氧化钾和碳酸氢钾,以及碱金属金属化试剂,如钼酸钾,和其组合。合适的非均质水解催化剂的实例包括但不必限于固定于固体支撑物上的金属化试剂,如固定于含有季铵或四级磷基团的离子交换树脂上的钼酸盐、钒酸盐或钨酸盐,或碱性阴离子,如固定于固体支撑物上的碳酸氢盐离子,如固定于含有季铵或四级磷基团的离子交换树脂上的碳酸氢盐,和其组合。

[0085] 包含碳酸亚乙酯和/或乙二醇的富吸收剂流经由出口从环氧乙烷吸收器抽出,优选通过从环氧乙烷吸收器底部的出口抽取液体。优选地,至少50%进入环氧乙烷吸收器的环氧乙烷在环氧乙烷吸收器中转化。优选地,至少60%、更优选至少70%、甚至更优选至少80%、最优选至少90%进入环氧乙烷吸收器的环氧乙烷在环氧乙烷吸收器中转化。环氧乙烷可经历羧化,得到碳酸亚乙酯。环氧乙烷可经历水解,得到乙二醇。另外,由环氧乙烷制备的碳酸亚乙酯可经历水解,得到乙二醇。

[0086] 任选地,一部分或全部富吸收剂流可供应到一个或多个后处理反应器(例如以提供未在环氧乙烷吸收器中转化的任何环氧乙烷和/或碳酸亚乙酯的进一步转化)。合适的后处理反应器可包括羧化反应器、水解反应器、羧化和水解反应器和其组合。如果大量(例如至少1%)环氧乙烷或碳酸亚乙酯不在环氧乙烷吸收器中转化为乙二醇,那么向一个或多个后处理反应器的供应为优选的。

[0087] 总体上描述本发明后,可参照以下实例获得进一步理解,除非另外规定,否则所述实例出于说明目的提供并且不打算为限制性的。

#### [0088] 实例1

[0089] 潜在保护床材料的研究是在有效保护床材料将优选在以下理解下进行:与本发明的方法一致的操作时展现使得循环气体流中的乙烯基碘的浓度减少到约1ppbv或甚至亚ppb水平的乙烯基碘的乙烯基碘去除效率。合适保护床材料还将需要甚至在极高空间速度下有效地操作,因为高保护床空间速度等于相对于催化剂床尺寸的相对较小(并负担得起的)保护床尺寸,并且显示针对进料组分本身的热稳定性和完全惰性。

#### [0090] 制备保护床材料:

[0091] 测试多种配制物的保护床有效性。这些配制物描述于表1中,并且制备方法提供于下。

[0092] 方法1-材料以从供货商的“呈递状态”使用。

[0093] 方法2-将指定盐溶解于去离子水中。支撑材料通过在真空中时将支撑材料浸没于盐/水溶液中,接着打破真空而真空浸渍。所得浸渍支撑材料在适当速度下离心以去除过量

液体,接着在105℃下在流动空气中干燥。

[0094] 方法3-与方法2相同,其中硝酸盐充当银和钾源。

[0095] 方法4-通过共沉淀法制备保护床材料,其中金属硝酸盐溶液通过将铝、铜和锌的金属组分溶解(以所述顺序)于稀硝酸中而制备;制备苏打溶液并且转移到沉淀容器并加热到80℃;接着经大致2小时将混合硝酸盐溶液添加到苏打溶液,同时在将温度维持于大致80℃时搅拌。一旦获得8.0(+0.2)的pH值,就停止沉淀。在80℃下继续浆料搅拌30分钟并再次测量pH值。沉淀接着经过滤、洗涤、在120-150℃范围内的温度下干燥并且接着在400-500℃的温度下煅烧。沉淀接着形成为5×5mm锭剂,其使用稀氢气(含0.1到10体积% H<sub>2</sub>的N<sub>2</sub>) 在190到250℃下还原并且还原的锭剂接着使用稀氧气(含0.1到10体积% O<sub>2</sub>的N<sub>2</sub>) 在80℃的最大温度下稳定化。

[0096] 方法5-如下制备钯和/或金和/或铋配制物:将氯化钯钠和/或氯金酸和/或硝酸铋溶解于水中;浸渍市售5.4mm直径球形二氧化硅(KA-160,由Sud Chemie制造和销售);将浸渍支撑材料浸没于硅酸钠水溶液中;将还原剂水合肼添加到溶液;倾析过量液体;用去离子水洗涤;在热流动空气中干燥;用乙酸钾水溶液浸渍;倾析过量液体;在热流动空气中干燥。

[0097] 方法6-与方法5相同,除了硅酸钠步骤不包括于制备中。

[0098] 方法7-与方法5相同,除了硅酸钠步骤和水合肼还原步骤不包括于制备中。

[0099] 方法8-与方法5相同,除了水合肼还原步骤不包括于制备中。

[0100] 方法9-与方法5相同,除了乙酸钾步骤不包括于制备中。

[0101] 方法10-与方法5相同,除了最终水洗涤步骤添加到方法5结尾以显著减少材料的钾水平。

[0102] 测试保护床材料

[0103] 2.00g候选保护床材料负载到 $\frac{1}{4}$ "内径U形不锈钢微反应器管中,并且在床的入口和出口处用贴附有钢筛的玻璃棉塞固定。包含25%v乙烯、8%v氧气、1.1%v二氧化碳、2ppm氯乙烷、1000ppmv环氧乙烷、1000ppmv水、50-150ppbv水平的乙烯基碘、余下的甲烷的进料流在保护床维持于大致20.0巴的压力和85℃或120℃的温度下时以800mL/min的流动速率导引穿过保护床,如表1中所指示。使用装备有FID检测器的气相层析仪测量入口和出口流的乙烯基碘含量。

[0104] 表1



[0105]

候选 LR#	候选保护床材料描述	制备方法	温度 (°C)	馈入的 VI (ppbv)	离开的 VI (ppbv)	捕获的 VI%
不含 Au 和不含 Pd 的配制物						
25035-147-1	氧化铝载剂上的碳酸钾	2	85	92	121	-32%
27607-007-5	Markes Carbograph Tenax	1	85	87	99	-14%
27607-007-3	Amberlyst 21 PVP 树脂	1	120	83	85	-2%
27507-029-1	22 重量% Ag, 2.2 重量% K, 氧化铝载剂	3	120	65	65	0%
27021-142-1	碳酸铋	2	120	78	78	0%
27607-007-2	Reillex 425 PVP 树脂	2	120	87	87	0%
27308-098-1	氧化铝载剂上的 Cu/Zn	4	120	78	86	10
27215-028-2	C-8-6-01 活性炭	1	85	111	110	1%
27308-126-2	13X 分子筛	1	120	81	78	4%
27507-067-1	氧化铝载剂上的碳酸铋	2	120	105	99	6%
27021-143-2	硝酸铋/X-CY	2	120	94	85	10%
27607-007-4	MgOZRO <sub>2</sub> (获自 Noah tech)	1	85	94	85	10%
27215-028-3	PE 12x30 活性炭	1	85	87	78	10%
27286-014-1	CRI HS-PLUS 催化剂	1	120	66	58	12%
27308-126-1	LZY-52, 钠 Y 沸石	1	120	96	80	17%
27215-027-6	Ag/13X 分子筛	1	120	111	78	30%
27021-142-1a	氧化铋	1	120	163	110	33%
27215-027-7	Ag/LZY-52, 钠 Y 沸石	1	120	129	82	36%
27507-081-1	5.0 重量% Ag, 2.2 重量% K, 氧化铝载剂	3	120	85	44	48%
含有 Au 和/或含有 Pd 的配制物						
27021-147-1	1.5 重量% Pd, 5 重量% Bi, 氧化铝载剂	5	120	81	63	22%
26850-149-1	1.6 重量% Pd, K, 二氧化	6	85	66	37	44%

候选 LR#	候选保护床材料描述	制备方法	温度 (°C)	馈入的 VI (ppbv)	离开的 VI (ppbv)	捕获的 VI%
26850-151-2	硅载剂 0.8 重量% Au, K, 二氧化硅载剂	7	85	75	41	45%
26850-149-2	1.6 重量% Pd, K, 二氧化硅载剂	7	85	72	27	63%
26396-013-1	0.28 重量% Au, 0.53 重量% Pd, K 二氧化硅载剂	7	85	78	26	67%
26850-148-1	1.6 重量% Pd, K 二氧化硅载剂	5	85	86	23	73%
[0106] 26850-148-2	1.6 重量% Pd, K, 二氧化硅载剂	8	85	90	20	78%
26277-052-1	0.8 重量% Au, 1.6 重量% Pd, Bi 二氧化硅载剂	9	85	88	4	95%
26850-146-2	0.8 重量% Au, 1.6 重量% Pd, K 二氧化硅载剂	8	85	83	1	99%
27021-145-1	0.8 重量% Au, 1.6 重量% Pd, 二氧化硅载剂 KataLeuna KL7900	10	85	88	0	100%
27021-148-1	(0.8 重量% Au, 1.6 重量% Pd, K 二氧化硅载剂)	1	85	127	0	100%
26850-147-2	0.8 重量% Au, 1.6 重量% Pd, K, 二氧化硅载剂	8	85	80	0	100%

[0107] 结果展示根据本发明的保护床材料有效地减少循环气体流站在乙烯基碘杂质的量。

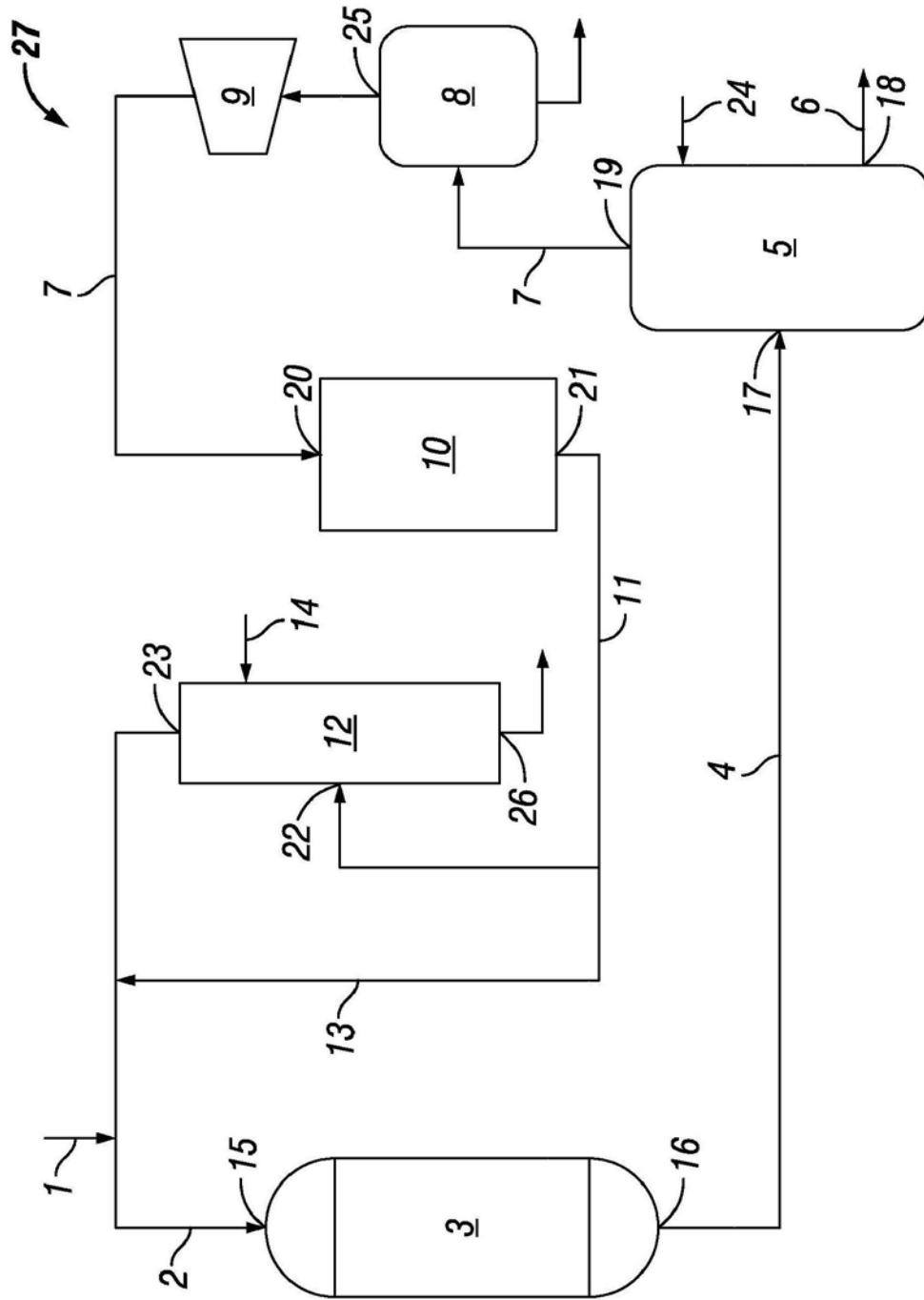


图1

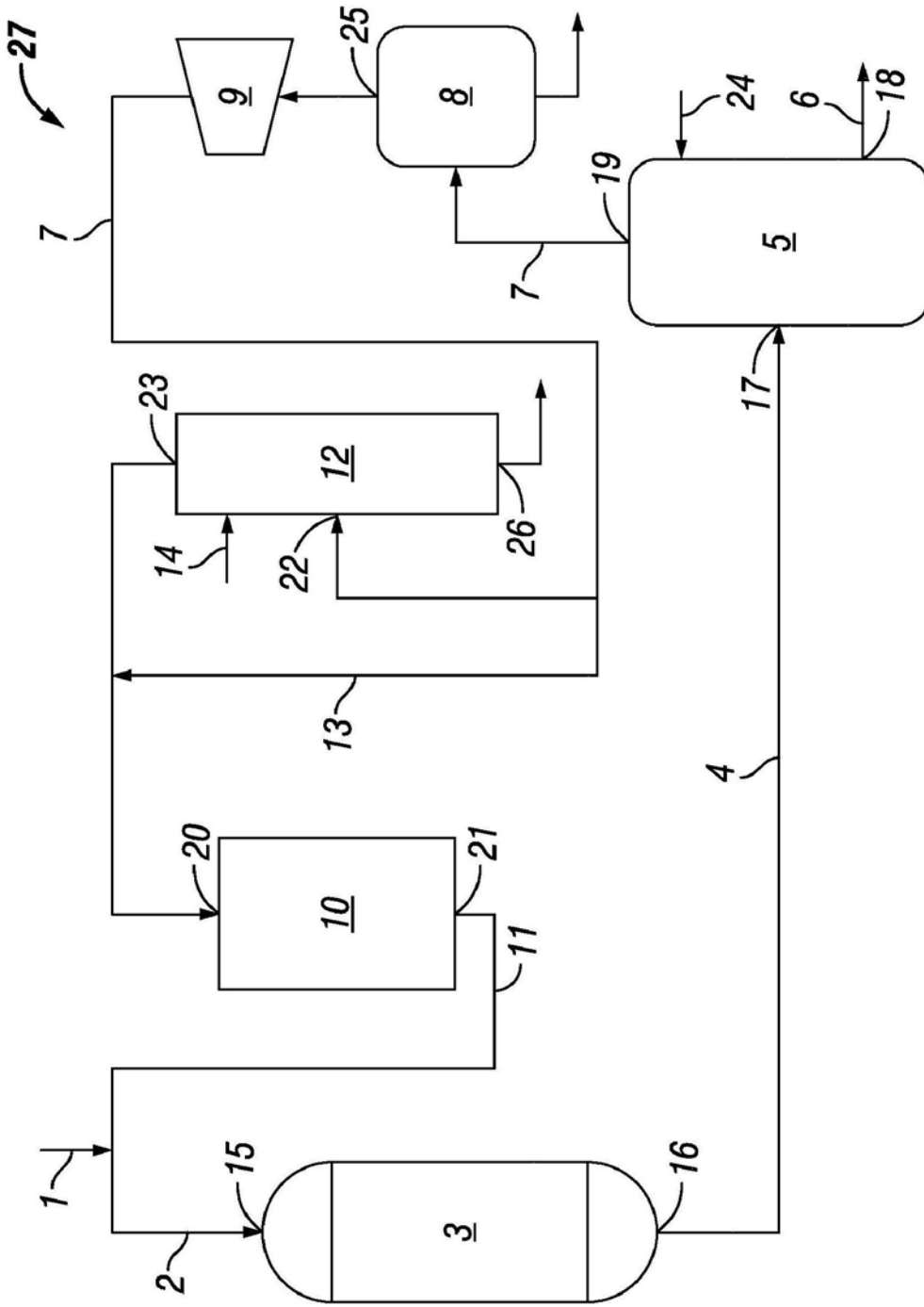


图2

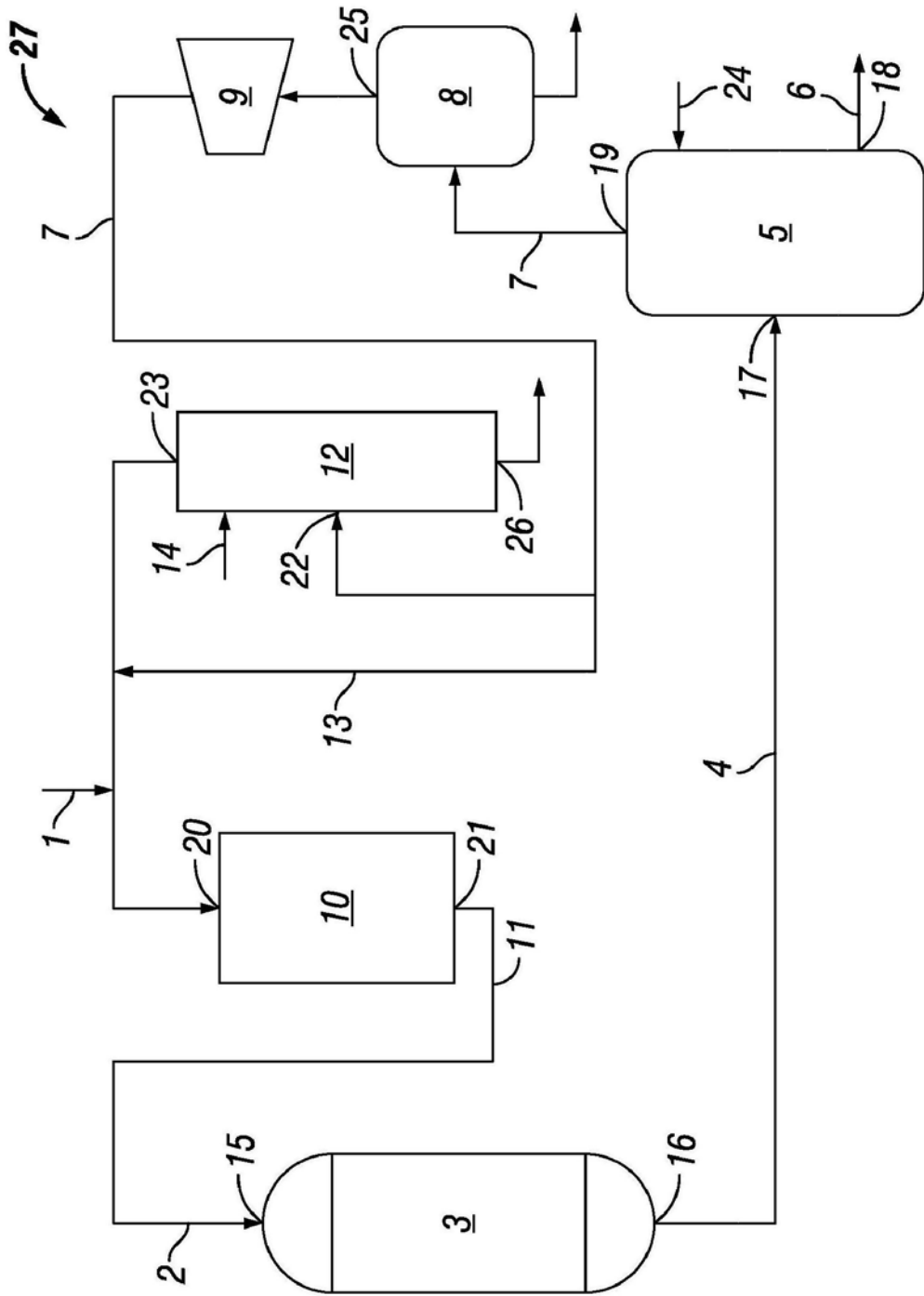


图3

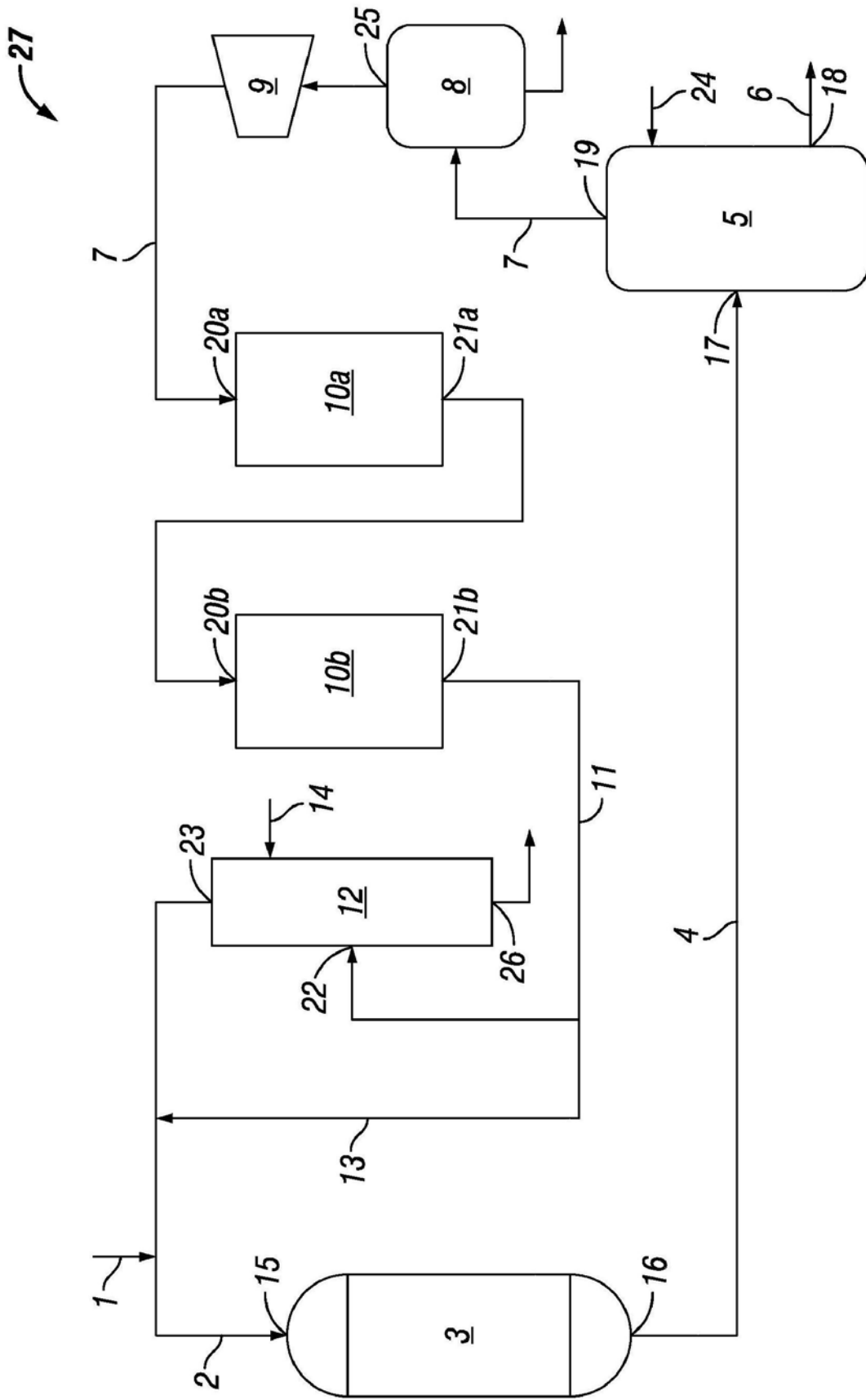


图4