

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07D 301/10 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480005489.6

[45] 授权公告日 2009 年 10 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 100549000C

[22] 申请日 2004.2.26

[21] 申请号 200480005489.6

[30] 优先权

[32] 2003.2.28 [33] US [31] 60/451,153

[86] 国际申请 PCT/US2004/005773 2004.2.26

[87] 国际公布 WO2004/078711 英 2004.9.16

[85] 进入国家阶段日期 2005.8.29

[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 P·I·驰普曼

A·M·玛德伽夫卡 G·B·施普

[56] 参考文献

EP0425020 A1 1991.5.2

EP0557833 A1 1993.9.1

WO0196324 A2 2001.12.20

审查员 徐 奇

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

代理人 黄淑辉

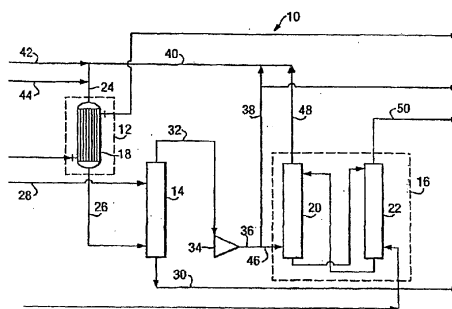
权利要求书 3 页 说明书 18 页 附图 3 页

[54] 发明名称

改进制备方法操作的方法

[57] 摘要

本发明描述一种改进制备环氧乙烷的现有系统的工艺及操作的方法。环氧乙烷制备系统包括含一定体积高活性环氧化催化剂的环氧化反应器系统。该方法包括用一定体积高选择性催化剂代替部分该体积高活性环氧化催化剂，并改进该工艺系统的操作，以对具有降低的二氧化碳浓度的环氧化反应器系统提供进料。



1. 一种制备环氧乙烷的方法，该方法包括：

将具有第一二氧化碳浓度的第一反应器进料加入到包括环氧化反应器的环氧化反应器系统，该环氧化反应器包含第一体积高活性环氧化催化剂；

自该环氧化反应器系统产生第一环氧化反应器流出物；

将至少部分该第一环氧化反应器流出物加入到用于使该第一环氧化反应器流出物分离成具有第二二氧化碳浓度的第一循环流及第一环氧乙烷流的环氧乙烷吸收器；

使该第一循环流分成第一分离部分及第一剩余部分；

提供包含二氧化碳吸收器和溶剂再生器的二氧化碳去除系统，其中该二氧化碳吸收器用于接收含二氧化碳的进料气体以及用于使该含二氧化碳的进料气体与贫溶剂接触，以产生富溶剂及二氧化碳贫化的气流，且其中该溶剂再生器用于接收该富溶剂并自此分离二氧化碳且产生该贫溶剂及二氧化碳气流；

使至少部分该第一剩余部分作为含二氧化碳的进料气体加入到该二氧化碳去除系统，以产生具有第三二氧化碳浓度的第二循环流作为二氧化碳贫化气流，并产生第一二氧化碳排出流作为二氧化碳气流；

使至少部分该第一分离部分和至少部分该第二循环流与氧和乙烯结合，以由此形成所述第一反应器进料；

自所述环氧化反应器去除至少部分该第一体积高活性环氧化催化剂，并用第二体积高选择性环氧化催化剂的替代加料代替，以提供改进的环氧化反应器系统；

将具有低于所述第一二氧化碳浓度的第四二氧化碳浓度的第二反应器进料加入到具有该替代加料的该改进的环氧化反应器系统；

自该改进的环氧化反应器系统产生第二环氧化反应器流出物；

将至少部分该第二环氧化反应器流出物加入到用于使该第二环氧化反应器流出物分离成具有第五二氧化碳浓度的第三循环流及第二环

氧乙烷流的所述环氧乙烷吸收器；

使该第三循环流分离成第二分离部分，如果有，及第二剩余部分；

使至少部分该第二剩余部分作为所述含二氧化碳的进料气体加入到该二氧化碳去除系统，以产生具有第六二氧化碳浓度的第四循环流作为所述二氧化碳贫化气流，并产生第二二氧化碳排出流作为所述二氧化碳气流；及

使至少部分所述第二分离部分，如果有，和至少部分所述第四循环流与氧和乙烯结合，以由此形成第二反应器进料。

2. 根据权利要求1的方法，其中以反应器进料中乙烯、氧和二氧化碳的总摩尔计，该第四二氧化碳浓度是小于3摩尔%。

3. 根据权利要求2的方法，其中以反应器进料中乙烯、氧和二氧化碳的总摩尔计，该第四二氧化碳浓度在0.1至小于2摩尔%的范围内。

4. 根据权利要求3的方法，其中以反应器进料中乙烯、氧和二氧化碳的总摩尔计，该第四二氧化碳浓度在0.2至小于1.5摩尔%的范围内。

5. 根据权利要求1至4中任一项的方法，其中该高选择性环氧化催化剂为包含铈促进剂组分的以银为基础的催化剂，而高活性催化剂为不包含铈促进剂组分或包含非促进量铈组分的以银为基础的催化剂。

6. 根据权利要求5的方法，其中该高选择性环氧化催化剂包括 α -氧化铝作为载体材料，且以催化剂的总重量计，银的量在1至40重量%的范围内，而铈的量在每克催化剂0.1至10微摩尔的范围内；且其中该高活性催化剂包括 α -氧化铝作为载体材料，且银的量在1至40重量%的范围内。

7. 根据权利要求1至4中任一项的方法，其中该贫溶剂包括碱金属碳酸盐的水溶液。

8. 根据权利要求7的方法，其进一步包括将活化剂加入该碱金属碳酸盐的水溶液。

9. 根据权利要求8的方法，其进一步包括：提供与所述二氧化碳

吸收器在操作上并联的第二二氧化碳吸收器，其中该第二二氧化碳吸收器能够接收至少部分所述第二剩余部分并使其与该贫溶剂接触，以由此提供至少部分所述第四循环流。

10. 根据权利要求 8 的方法，其进一步包括：改进该二氧化碳吸收器的内部，以由此提供增强的传质作用及更大的理论塔板数，且改进二氧化碳自所述至少部分所述第二分离部分的回收。

11. 根据权利要求 8 的方法，其进一步包括：操作该二氧化碳吸收器，以提供小于该第一二氧化碳浓度的第四二氧化碳浓度。

12. 根据权利要求 1 至 4 中任一项的方法，其中除一定浓度的二氧化碳外，该第一反应器进料还包含乙烯和氧，且除一定浓度的二氧化碳外，该第二反应器进料还包含乙烯和氧。

13. 制备 1,2-乙二醇或 1,2-乙二醇醚的方法，其包括：

- 通过权利要求 1-12 中任一项的制备环氧乙烷的方法获得环氧乙烷，和
- 将环氧乙烷转化为 1,2-乙二醇或 1,2-乙二醇醚。

改进制备方法操作的方法

本发明涉及由改进反应器系统改进现有环氧乙烷制备方法的操作。

在发现乙烯部分氧化成环氧乙烷所用的高选择性乙烯环氧化催化剂之前，且甚至在发现该高选择性催化剂之后的某些情况中，仍设计环氧乙烷制备方法系统使用高活性乙烯环氧化催化剂。使用高活性乙烯环氧化催化剂提供取得给定环氧乙烷生产的所需较低反应器温度。

近年来已开发新型高选择性催化剂，该新型催化剂提供超过较早开发的高活性乙烯环氧化催化剂的选择性益处。此种高选择性催化剂可自美国专利第 4,761,394 号及第 4,766,105 号了解。但是，由于其较低活性，高选择性催化剂采用较高反应温度以达到给定环氧乙烷产率。

通常，典型环氧乙烷制备系统包括环氧化反应器系统、环氧乙烷回收系统及二氧化碳去除系统。这些系统操作上相互连接，以提供乙烯与氧的部分氧化，以产生环氧乙烷并回收该环氧乙烷产物。二氧化碳为环氧化反应的不想要的副产物，且为防止其在系统中积累，通常自环氧乙烷制备系统以接近其生成的速率去除。

通常，有意用某种类型环氧化催化剂设计环氧乙烷制备系统，且在出现高选择性催化剂之前，设计了很多乙烯制备系统使用高活性环氧化催化剂。在这里引用催化剂的选择性时，术语“选择性” S_w 是指，对于一种催化剂在给定工作速率 w 下，生成的所需环氧乙烷相对于转化的全部乙烯的摩尔百分比(%)，且工作速率是定义为每小时每单位体积催化剂产生的环氧乙烷的量(例如，千克/米³)。在这里引用催化剂的活性时，术语“活性” T_w 指达到给定工作速率所需的温度。因此，高活性环氧化催化剂为，与其它环氧化催化剂相比，对于每一定量环氧化催化剂获得给定环氧乙烷产率能采用较低反应温度的催化

剂。并且，高选择性环氧化催化剂为对于给定温度比其它环氧化催化剂提供更大的转化成环氧乙烷产物的转化进料百分比的催化剂。

随着高选择性催化剂的开发，已发现在很多情况下在制备环氧乙烷中用此高选择性催化剂代替高活性催化剂可有多种经济和操作益处。在设计使用高活性乙烯氧化催化剂的传统环氧乙烷制备系统中，用高选择性乙烯氧化催化剂代替高活性催化剂可大有益处。但是，由于两种催化剂的特性差异，使用高活性催化剂的环氧乙烷制备系统的设计可能妨碍用高选择性催化剂简单替代高活性催化剂。由于高活性催化剂一般比高选择性催化剂采用较低反应器温度，经常设计该反应器系统使用较低操作温度和压力。同样，与采用高选择性催化剂者相比，自采用高活性催化剂的环氧化反应产生的二氧化碳副产物的量趋向于明显更高。此导致在环氧化反应器进料和环氧化反应器流出物中二氧化碳浓度较高。此种二氧化碳浓度差异对二氧化碳去除系统的设计和操作以及环氧化反应及反应器系统可能具有影响。

因此，在设计使用高活性环氧化催化剂的环氧乙烷制备方法系统中，为利用此种催化剂的益处，需要提供用高选择性催化剂代替高活性催化剂。

基于以下揭示，本发明的其它方面、目的及数个优点将变得明显。

本发明提供一种改进现有环氧乙烷制备方法的操作的方法，该方法包括：

将具有第一二氧化碳浓度的第一反应器进料加入到包括环氧化反应器的环氧化反应器系统，该环氧化反应器包含第一体积高活性环氧化催化剂；

自该环氧化反应器系统产生第一环氧化反应器流出物；

将至少部分该第一环氧化反应器流出物加入到用于使该第一环氧化反应器流出物分离成具有第二二氧化碳浓度的第一循环流及第一环氧乙烷流的环氧乙烷吸收器；

使该第一循环流分成第一分离部分及第一剩余部分；

提供包含二氧化碳吸收器和溶剂再生器的二氧化碳去除系统，其

中该二氧化碳吸收器用于接收含二氧化碳的进料气体以及用于使该含二氧化碳的进料气体与贫溶剂接触，以产生富溶剂及二氧化碳贫化的气流，且其中该溶剂再生器用于接收该富溶剂并自此分离二氧化碳且产生该贫溶剂及二氧化碳气流；

使至少部分该第一剩余部分作为含二氧化碳的进料气体加入到该二氧化碳去除系统，以产生具有第三二氧化碳浓度的第二循环流作为二氧化碳贫化气流，并产生第一二氧化碳排出流作为二氧化碳气流；

使至少部分该第一分离部分和至少部分该第二循环流与氧和乙烯结合，以由此形成所述第一反应器进料；

自环氧化反应器去除至少部分该第一体积高活性环氧化催化剂，并用第二体积高选择性环氧化催化剂的替代加料代替，以提供改进的环氧化反应器系统；

将具有低于所述第一二氧化碳浓度的第四二氧化碳浓度的第二反应器进料加入到具有该替代加料的该改进的环氧化反应器系统；

自该改进的环氧化反应器系统产生第二环氧化反应器流出物；

将至少部分该第二环氧化反应器流出物加入到用于使该第二环氧化反应器流出物分离成具有第五二氧化碳浓度的第三循环流及第二环氧乙烷流的所述环氧乙烷吸收器；

使该第三循环流分离成第二分离部分（如果有）及第二剩余部分；

使至少部分该第二剩余部分作为所述含二氧化碳的进料气体加入到该二氧化碳去除系统，以产生具有第六二氧化碳浓度的第四循环流作为所述二氧化碳贫化气流，并产生第二二氧化碳排出流作为所述二氧化碳气流；及

使至少部分所述第二分离部分（如果有）和至少部分所述第四循环流与氧和乙烯结合，以由此形成第二反应器进料。

本发明也提供一种制备环氧乙烷的方法，其包括通过操作已由本发明方法改进的环氧乙烷制备方法制备环氧乙烷。

图 1 为环氧乙烷制备方法系统的图解表示；且

图 2 为具有改进的环氧化反应系统的图 1 的环氧乙烷制备方法系

统的图解表示。

图3说明催化剂使用寿命和高选择性催化剂的选择性的改善,采用催化剂选择性(“S”,以%表示),在给定的工作速率下,做为累计的环氧乙烷生产(“P”,以千吨/米³表示)的函数的图,用于对高选择性环氧化反应催化剂在相对低的环氧化进料中二氧化碳浓度的条件下的使用(“I”)与高选择性环氧化反应催化剂的传统上使用(“II”)和高活性催化剂的传统上使用(“III”)的比较。

图4说明催化剂使用寿命和反应温度的改善,采用反应器冷却液温度(“T”,以℃表示)做为累计的环氧乙烷生产(“P”,以千吨/米³表示)的函数的图,用于对高选择性环氧化反应催化剂在相对低的环氧化进料中二氧化碳浓度的条件下的使用(“I”)与高选择性环氧化反应催化剂的传统上使用(“II”)和高活性催化剂的传统上使用(“III”)的比较;以及

图5表示反应器二氧化碳的进料浓度(“CO₂”,以摩尔%表示)作为累计的环氧乙烷生产(“P”,以千吨/米³表示)的函数的图,对应于图3和图4所示选择性以及反应器冷却液温度的值。

本发明方法涵盖改进现有环氧乙烷制备系统的操作,该制备系统已设计使用比一些更最近开发的高选择性环氧化催化剂为高活性但是一般为较低选择性的环氧化催化剂。在本发明方法的环氧乙烷制备系统中,环氧化反应器包含第一体积高活性环氧化催化剂。该第一体积高活性环氧化催化剂部分或全部用第二体积高选择性催化剂代替。

虽然该较高选择性催化剂在降低的二氧化碳副产物生成率的情况下对给定乙烯进料提供环氧乙烷产率的增加,但是该较高选择性催化剂比高活性催化剂具有较小活性,因此需要较高反应器温度。此种较高环氧化反应器温度常由于设计成使用高活性催化剂的系统的各种机械限制不能由现有环氧化反应器设备取得。

但是已发现,在恒定转化率或工作速率下用氧部分氧化乙烯制备环氧乙烷中使用高选择性环氧化催化剂时,环氧化反应器进料的二氧化碳浓度影响催化剂选择性,且反应器温度可由降低环氧化反应器进

料的二氧化碳浓度取得显著降低，由此允许获得以高选择性催化剂代替高活性催化剂提供的益处。也发现，催化剂有用寿命的极大改进可由降低环氧化反应器进料的二氧化碳浓度而取得。

因此，在去除至少部分环氧化反应器的第一体积高活性催化剂及用第二体积高选择性催化剂代替它以得到改进的环氧化反应器系统的同时，本发明方法可包括二氧化碳去除系统的操作或设备或二者的改进，以提供自环氧乙烷制备方法系统去除二氧化碳的能力，以提供环氧化反应器进料的所需较低二氧化碳浓度。

在已用高选择性催化剂代替环氧化反应器系统的高活性催化剂后，重要的是使含乙烯、氧和二氧化碳的反应器进料的二氧化碳浓度保持在低浓度或以反应器进料中乙烯、氧和二氧化碳的总摩尔计例如小于3摩尔%的至少降低的浓度。但是，对于最好的结果，以反应器进料中乙烯、氧和二氧化碳的总摩尔计，含高选择性催化剂的环氧化反应器系统的反应器进料的二氧化碳浓度应小于2摩尔%，优选小于1.5摩尔%，更优选小于1.25摩尔%，最优选小于1摩尔%。虽然含高选择性催化剂的环氧化反应器的进料中二氧化碳浓度最理想的是尽可能低，但是可以有实用的下限，因此该下限可为反应器进料的乙烯、氧和二氧化碳的0.1摩尔%，但是该下限更可能为0.2摩尔%或0.3摩尔%。

为回收作为产物的环氧乙烷，将环氧化反应器流出物加入到用于自环氧化反应器流出物分离环氧乙烷并产生包含环氧乙烷的环氧乙烷产物流以及包含未反应乙烯、未反应氧、二氧化碳及惰性化合物的气态循环流的环氧乙烷吸收器。环氧乙烷产物也可包括反应副产物，例如，羧酸（有机酸）、醛、一氧化碳及较高分子量的烃。

本发明一重要方面为，在用高选择性催化剂代替高活性催化剂后自环氧化反应器的环氧化反应器流出物的二氧化碳浓度显著低于在所述代替之前的二氧化碳浓度。环氧化反应器流出物的降低的二氧化碳浓度可为数种因素结果，包括，例如，二氧化碳去除系统的改进操作，以及由于本发明方法的二氧化碳在环氧化反应器进料中较低的浓度而由较低的环氧化反应器温度得到的较低二氧化碳副产物产率。在环氧

化反应器的高活性催化剂改变到高选择性催化剂后自环氧乙烷吸收器的气态循环流将具有小于气态循环流的5摩尔%的浓度。虽然最好是该二氧化碳浓度应尽可能低，但是在环氧化反应器催化剂改变到高选择性催化剂后的气态循环流的二氧化碳浓度一般可在1摩尔%至5摩尔%的范围内，更特别地，可在2至4摩尔%的范围内。

为自环氧乙烷制备方法系统去除二氧化碳，可使气态循环流分成分离部分及剩余部分，且使气态循环流的分离部分（如果有）循环回到环氧化反应器，而使气态循环流的剩余部分加入到二氧化碳去除系统。

循环到环氧化反应器的气态循环流相对于加入到二氧化碳去除系统的该循环流的剩余部分的比率依赖多种因素，包括，例如，在环氧化反应中产生的副产物二氧化碳的量及通过二氧化碳去除系统的二氧化碳回收效率。在环氧化反应器的环氧化催化剂自高活性催化剂改变到高选择性催化剂后，本发明方法需要降低气态循环流的二氧化碳浓度，由此产生由二氧化碳去除系统分离二氧化碳的较低浓度驱动力。因此，由于在催化剂改变后需要将更多进料加入到二氧化碳去除系统，气态循环流部分对剩余部分的比被降低。因此，在催化剂改变后，加入到二氧化碳吸收器的循环流的剩余部分对自环氧乙烷吸收器产生的全部循环流的比一般可以在0.3向上至1的范围内，但是优选自0.4至1，最优选0.5至1。

气态循环流的剩余部分加入到二氧化碳吸收器的较高速率可能需要二氧化碳去除系统的二氧化碳吸收器的许多结构改变，例如，改进二氧化碳吸收器的内部结构，以提供贫溶剂和含二氧化碳进料接触的更大接触表面积。例如，可在由二氧化碳吸收器限定的接触区域内提供高表面积填充材料，以使环氧化反应器的环氧化催化剂自高活性改变到高选择性催化剂后二氧化碳吸收器内的接触表面积的量大于此变化之前的。改变现有二氧化碳吸收器内部设计的一种替代选择为提供一或多个另外的二氧化碳吸收器，且该吸收器与现有吸收器在操作上并联且能够接收作为含二氧化碳的气态进料的剩余部分的气态循环

流。

二氧化碳去除系统为包括二氧化碳吸收器和溶剂再生器的溶剂提取系统。贫溶剂加入到二氧化碳吸收器并与加入到吸收器的气态循环流的剩余部分接触。自二氧化碳吸收器产生富含二氧化碳的溶剂及二氧化碳贫化的气态流。二氧化碳贫化的气态流循环回到环氧化反应器，在此与气态循环流的分离部分、氧及乙烯结合，以提供环氧化反应器进料。

虽然现有环氧乙烷制备方法系统的一些二氧化碳去除系统能够应付由用高选择性催化剂改变高活性催化剂改进环氧化反应器系统导致的需求增加，但是很多二氧化碳去除系统不能做到这一点。通常，如这里在前面提到的，在通过用高选择性催化剂代替高活性催化剂改进环氧化反应器时，反应器进料中的二氧化碳浓度需要降低，以从使用高选择性催化剂取得最大益处。这需要该方法的循环流中较低的二氧化碳浓度，由此提供到达二氧化碳去除系统的进料及提取溶剂间的较小浓度差，这使该自循环流提取二氧化碳更难。

在二氧化碳去除系统中，所用的吸收溶剂可为碱金属碳酸盐的水溶液，例如碳酸钠和碳酸钾。本发明方法涵盖通过在其贫溶剂中提供一定浓度活化剂或催化剂改进本发明二氧化碳去除系统中所用的溶剂。此活化剂或催化剂改变溶剂的质量传递性质，以改进从加入到二氧化碳去除系统的气态循环流的剩余部分的吸收及解吸二氧化碳的作用。偏钒酸钾为能够作为添加剂用于二氧化碳去除系统的溶剂的适宜活化剂的实例。

通过改进二氧化碳去除系统的操作或结构，可取得本发明方法的环氧化反应器进料中的较低二氧化碳浓度。在用高选择性催化剂代替环氧化反应器的高活性催化剂后，二氧化碳贫化气态流的二氧化碳浓度可小于全部物流的 2 摩尔%；但是，本发明方法的一个重要方面为，二氧化碳浓度应尽可能低，此优选小于 1.5 摩尔%，更优选小于 1 摩尔%。二氧化碳浓度的一般范围是自 0.1 摩尔%至 2 摩尔%，或 0.15 摩尔%至 1.75 摩尔%，或 0.2 摩尔%至 1.5 摩尔%。

以下表 1 给出了：在去除高活性催化剂以及用高选择性催化剂代替之前及之后环氧乙烷制备方法系统的不同工艺流的典型二氧化碳浓度（摩尔%）。

表 1 在催化剂改变之前及之后环氧乙烷制备方法的不同物流的典型二氧化碳浓度（摩尔%）

	之前	之后
反应器进料 (%CO ₂)	4-20%	小于 2% 小于 1.5% 小于 1%
E0 吸收器循环气体 (%CO ₂)	5-40%	小于 5% 1 至 5% 2 至 4%
CO ₂ 吸收器循环气体 (%CO ₂)	1-2%	小于 2% 小于 1.5% 小于 1%

本文中提到的高活性催化剂及高选择性催化剂都为承载的以银为基础的催化剂，但是如前面提到，两种催化剂具有不同催化性能特征。

承载的基于银的催化剂的材料可从大范围的多孔性载体材料选择，特别是在乙烯氧化反应进料、产物和反应条件存在下被认为是惰性的材料。这种材料可为天然或人造的，且其可包括氧化铝、氧化镁、氧化锆、硅石、碳化硅、粘土、浮石、沸石和炭。 α 氧化铝是用作多孔载体的主要组分的优选材料。

载体材料为多孔的且优选为具有表面积（以 B.E.T. 方法测量）低于 20 米²/克，且更特别为 0.05 至 20 米²/克。优选的载体 B.E.T. 表面积为 0.1 至 10，更优选为从 0.1 至 3.0 米²/克。测量表面积的 B.E.T. 方法已由 Brunauer, Emmet 和 Teller 于美国化学学会期刊第 60 期（1938）的 309-316 页中详细说明。

本发明的高选择性的承载的以银为基础的催化剂可具有至少 85%

的初始选择性，优选至少 86%，最优选至少 87%。另一方面，本发明的高活性的承载的以银为基础的催化剂的初始选择性小于高选择性的承载的以银为基础的催化剂的初始选择性，更特别的是，高活性的承载的以银为基础的催化剂的初始选择性可小于 85%。但是，认识到，从实用观点看，高活性催化剂具有某种最低选择性。认为该最低选择性值不低于 78%。

在此所参照的“初始选择性”一词是指当其为新鲜且未使用时给定催化剂的选择性。这说明催化剂在使用时会损失活性。给定催化剂的初始选择性是使用标准试验步骤测量催化剂的选择性来确定的。在该标准试验步骤中，压碎的催化剂(1.27-1.81 毫米粒子大小，即 14-20 目筛部分)置入微型反应器的 6.35 毫米(1/4 英寸)直径不锈钢 U 型管，该微型反应器在特定的工艺条件下操作。将具有 30 摩尔%乙烯、7 摩尔%二氧化碳、和 8.5 摩尔%氧、以及 54.5 摩尔%的氮的标准进料，在压力为 1447 千帕斯卡表压(kPa)(210 磅每平方英寸表压)下导入微型反应器中，且采用的导入速率能够提供 3300 hr^{-1} 的气时空速。选择性 Sw 和活性 Tw 是为了每小时每立方米催化剂的 200 公斤环氧乙烷产率的工作速率而确定。选择性是以摩尔%表示，而活性是以摄氏温度表示。

除高活性和高选择性催化剂之间的测定的催化性能差异外，两种催化剂所用的催化促进剂化合物之类型及用量也可能有差异。一个差异为，本发明的高选择性催化剂可包括铈促进剂组分，而另一方面，高活性催化剂包含(如果有)非显著或非促进量的铈组分。另外，除铈组分外，高选择性催化剂可以进一步包含促进量的碱金属促进剂或其它的金属促进剂或二者。适宜的高选择性催化剂详细描述于美国专利第 4,761,394 号及第 4,766,105 号。

高选择性的催化剂因此可以含有载体材料，催化有效量的银，促进量的铈和非必须的促进量的一种或多种碱金属，和非必须的促进量的一种或多种另外的促进剂金属。在高选择性催化剂中银的量可从催化有效量上升到总催化剂的 40 重量%的范围。优选地，银的量的范围

以催化剂总重量计,可从1至30重量%,而最优选地为5至20重量%。

在高选择性催化剂中铈的量为促进量,一般范围为从促进量上升至每克催化剂有20微摩尔的铈的范围。在高选择性催化剂中铈的优选数量范围从每克总催化剂中0.1微摩尔至10微摩尔,更优选为每克总催化剂中为0.2微摩尔至5微摩尔,或换句话说,为总催化剂重量的19至1860ppm,优选为37至930ppm。

在高选择性催化剂中碱金属的量(如果有时)为促进量,一般范围为从促进量上升至总催化剂的4000ppmw。优选地,当存在碱金属时其量为从10至3000ppmw,更优选为从15至2000ppmw,且再更优选为从20至1500ppmw。

高选择性催化剂的非必须的其它金属促进剂可以选自由硫、钼、钨、铬、和其两种或多种的混合物所组成的组。在高选择性催化剂中其它的金属促进剂存在时,其量一般为每公斤总催化剂从0.1至10毫摩尔,且优选为每公斤总催化剂从0.2至5毫摩尔。

关于高活性催化剂,如上所述除由体现较低选择性而不同于高选择性催化剂外,它通常不包含铈促进剂,但是可包含一或多种碱金属促进剂。因此,高活性催化剂可优选包括载体材料、催化有效量的银及促进量的碱金属,但是不包含促进量的铈。因此,高活性催化剂也可基本上由催化有效量的银、促进量的碱金属及载体材料组成。适宜的高活性催化剂的实例描述于美国专利第5,380,697号。

以催化剂的总重量计,银组分可以催化有效量至40重量%的范围存在于高活性催化剂中。但是,银优选以1至30重量%的范围存在,最优选5至20重量%。

碱金属组分可以促进量向上至4000ppmw的范围存在于高活性催化剂中。碱金属优选以10至3000ppmw的范围存在,更优选15至2000ppmw。

本发明方法的适宜环氧化反应条件可包括在180℃至320℃范围的反应器温度,但是认识到,本发明方法允许在更低温度操作环氧化反应器区域而不损失高选择性催化剂的选择性。的确,由本发明方法

提供的较低操作反应温度导致高活性催化剂的寿命提高，并因此改进环氧乙烷制备方法的经济效率。反应器温度的更优选范围为 190℃至 310℃，最优选 200℃至 300℃。优选反应压力为自大气压力向上至 35 巴。优选气时空速在 1500 小时⁻¹到 10000 小时⁻¹的范围内。

现在参考图 1，其中给出典型环氧乙烷制备方法系统 10 的图解表示，该制备方法系统 10 包括环氧化反应器系统 12、环氧乙烷回收系统或环氧乙烷吸收器 14 及二氧化碳去除系统 16。环氧化反应器系统 12 包括环氧化反应器 18，反应器 18 提供使含氧、乙烯和二氧化碳的进料流与环氧化催化剂在适宜环氧化反应条件下接触的装置，以由此产生环氧乙烷。环氧化反应器 18 限定环氧化反应区域，并包含第一体积高活性环氧化催化剂。

二氧化碳去除系统 16 包括二氧化碳吸收器 20 及溶剂再生器 22。二氧化碳吸收器 20 限定二氧化碳吸收区域并提供用贫溶剂接收含二氧化碳的气态进料的装置，以产生包含二氧化碳的富溶剂及二氧化碳贫化气流。溶剂再生器 22 限定溶剂再生区域，并提供自该富溶剂分离二氧化碳的装置，以产生二氧化碳流及该贫溶剂，贫溶剂用作二氧化碳吸收器 20 的进料。

在设计使用高活性环氧化催化剂的环氧乙烷制备方法系统 10 的操作中，具有第一二氧化碳浓度的第一反应器进料通过导管 24 加入到环氧化反应器 18，第一反应器进料在环氧化反应器 18 内于适宜环氧化反应条件下与高活性环氧化催化剂接触。

第一环氧化反应器流出物自环氧化反应器系统 12 的环氧化反应器 18 产生，并经导管 26 加入到环氧乙烷吸收器 14。环氧乙烷吸收器 14 限定环氧乙烷吸收区域，并提供使吸收溶剂（如，水）与第一环氧化反应器流出物接触的装置，且产生第一循环流及第一环氧乙烷流。吸收溶剂由导管 28 引入环氧乙烷吸收器 14，在环氧乙烷吸收器 14 内与第一环氧化反应器流出物接触。包含吸收溶剂及环氧乙烷的第一环氧乙烷流自环氧乙烷吸收器 14 经导管 30 通过，具有第二二氧化碳浓度的第一循环流自环氧乙烷吸收器 14 经导管 32 通到循环压缩机 34。

除第一循环流中所含的二氧化碳外，其也可包含乙烯、氧及惰性化合物。

循环压缩机 34 限定压缩区域，并提供压缩第一循环流的装置。经压缩的第一循环流的卸料自循环压缩机 34 经导管 36 通过。经压缩的第一循环流的第一分离部分经导管 38 且然后经导管 40 通过，在此与经导管 42 引入的氧及经导管 44 引入的乙烯结合。

经压缩的第一循环流的剩余部分经导管 46 作为含二氧化碳的气态进料加入到二氧化碳去除系统 16 的二氧化碳吸收器 20。经导管 48 作为二氧化碳贫化气流产生的是具有第三二氧化碳浓度的第二循环流。第二循环流通到导管 40，在此进一步与分别通过导管 38，42 及 44 引入导管 40 的经压缩第一循环流的第一分离部分、氧及乙烯结合。这些物流结合形成由导管 24 加入到环氧化反应器 18 的第一反应器进料。包含二氧化碳的第一二氧化碳排出流作为二氧化碳流自二氧化碳去除系统 16 的溶剂再生器 22 通过导管 50 产生。

现在参考图 2，该图描绘根据本发明改进的典型环氧乙烷制备系统 100。为改进图 1 的环氧乙烷制备方法系统 10 的操作，其中的环氧化反应器系统 12 的改进是通过：去除环氧化反应器 18 中所含的至少部分第一体积高活性催化剂，并用第二体积高选择性催化剂代替，以得到具有改进的环氧化反应器 118 的改进的环氧化反应器系统 112，二者均如图 2 中所示。为进行此催化剂替代，停止到达环氧化反应器 18 的第一反应器进料，以允许去除并替代催化剂。

在自环氧化反应器 18 去除高活性催化剂并用高选择性催化剂代替后，将具有第四二氧化碳浓度的第二反应器进料通过导管 124 加入到改进的环氧化反应器系统 112 的环氧化反应器 118。第二反应器进料在环氧化反应器 118 内于适宜环氧化反应条件下与高选择性环氧化催化剂接触。

第二环氧化反应器流出物自改进的环氧化反应器系统 112 的环氧化反应器 118 产生，并经导管 126 加入到环氧乙烷吸收器 114。环氧乙烷吸收器 114 限定环氧乙烷吸收区域，并提供使吸收溶剂（如，水）

与第二环氧化反应器流出物接触的装置，并产生第三循环流及第二环氧乙烷流。吸收溶剂由导管 128 引入环氧乙烷吸收器 114，在环氧乙烷吸收器 114 内与第二环氧化反应器流出物接触。包含吸收溶剂及环氧乙烷的第二环氧乙烷流自环氧乙烷吸收器 114 经导管 130 通过，具有第五二氧化碳浓度的第三循环流自环氧乙烷吸收器 114 经导管 132 通过，到达循环压缩机 134。除第三循环流中所含的二氧化碳外，其也可包含乙烯、氧及惰性化合物。

循环压缩机 134 限定压缩区域，并提供压缩第三循环流的装置。经压缩的第三循环流的卸料经导管 136 通过。经压缩的第三循环流的第二分离部分（如果有）经导管 138 且然后经导管 140 通过，在此与经导管 142 引入的氧及经导管 144 引入的乙烯结合。

经压缩的第三循环流的剩余部分作为含二氧化碳的气态进料经导管 146 加入到二氧化碳去除系统 116 的二氧化碳吸收器 120。经导管 148 作为二氧化碳贫化气流产生的是具有第六二氧化碳浓度的第四循环流。第四循环流通到导管 140，在此进一步与分别通过导管 138，142 及 144 引入导管 140 的经压缩第三循环流的第二分离部分、氧及乙烯结合。这些物流的结合形成由导管 124 加入到环氧化反应器 118 的第二反应器进料。包含二氧化碳的第二二氧化碳排出流作为二氧化碳流自二氧化碳去除系统 116 的溶剂再生器 122 通过导管 150 产生。

由该改进方法所生产的环氧乙烷可以转化为 1,2-乙二醇、1,2-乙二醇醚、或乙醇胺。由于本发明产生了更吸引人的环氧乙烷的制法，其同时产生了这样一种更吸引人的方法，其包括根据本发明制备环氧乙烷，和接着使用所得的环氧乙烷来制备 1,2-乙二醇、1,2-乙二醇醚、和/或乙醇胺。

转化为 1,2-乙二醇或 1,2-乙二醇醚可以包括，例如适当地使用酸或碱性的催化剂，将环氧乙烷与水反应。例如，为了制备主要的 1,2-乙二醇和较少的 1,2-乙二醇醚，环氧乙烷可以与十倍摩尔数过量的水反应，该过程在液相反应中，并在酸催化剂存在下，例如以反应混合物的总量计 0.5-1.0 重量%的硫酸，并在 50-70℃和 1 巴绝对压力下；

或在气相反应中在 130-240℃及 20-40 巴绝对压力下，并优选没有催化剂存在。如果降低水的比例，在反应混合物中 1,2-乙二醇醚的比例会增加。因此产生的 1,2-乙二醇醚可以是二醚、三醚、四醚或更多元的醚。此外 1,2-乙二醇醚的制备可以通过用醇（特别是伯醇，例如甲醇或乙醇）转化环氧乙烷，通过用醇代替至少一部分的水。

转化为乙醇胺可以包括例如将环氧乙烷与氨反应。无水或有水的氨均可使用，虽然无水的氨典型地利于单乙醇胺的制备。关于可应用于将环氧乙烷转化为乙醇胺的方法，可参照例如 US-A-4845296。

1,2-乙二醇和 1,2-乙二醇醚可用在很多不同的工业应用中。例如，在食品、饮料、烟草、化妆品、热塑性聚合物、可固化的树脂体系、清洁剂、热交换体系等。乙醇胺可用于例如天然气体的处理（“脱硫”）。

以下实施例 1 和 2 用于说明在环氧化进料中相对较低二氧化碳浓度条件下使用高选择性催化剂的某些优点。以下实施例 3 用于说明本发明的某些优点，不用于不当地限制本发明的范围。

实施例 1

试验承载于 α 氧化铝上的含有银和促进量的铈、锂、铯和硫的高选择性催化剂，用于从乙烯和氧制备环氧乙烷。为此，将碎的催化剂样品装载入不锈钢 U 型反应器管中。将该管浸渍于 180℃的熔融金属浴（热介质）中，且管子的末端连接于气流系统。以“一次通过”的操作将气体混合物通过催化剂床。调整所用催化剂的重量和入口气流速率至产生气时空速为 3300 Nl/(1.h)。入口绝对气压为 1550 千帕斯卡。

气体混合物的组成调节至 30 体积%乙烯、8 体积%氧、1 体积%二氧化碳、2.5ppmv 氯乙烷及余量的氮气。

催化剂床的温度以每小时 10℃的速度升至 225℃，然后调整温度使其达到氧气转化率为 40 摩尔%。在气体混合物中的氯乙烷浓度调整至 2.5ppmv，以得到环氧乙烷形成的最佳选择性。催化剂的活性表示为达到 40 摩尔%的氧气转化率时的温度 (T40)；选择性为在 T40 温度

下的选择性。在实验进行时催化剂分解，为了维持恒定的 40 摩尔%的氧气转化率，将温度逐渐升高。结果示于表 2 中。

在三个类似的比较试验中，气体混合物中的二氧化碳浓度为 5 到 7 体积%，而不是 1 体积%。三个比较试验的平均结果也示于表 2 中。

表 2

CO ₂ 浓度, 体积%	1	5-7
实验进行时间, 天	263	195
T40, 初始值, °C	248	261
平均活性下降速率, °C/月	2.1	2.9
初始选择性, 摩尔%	86.0	85.1
平均选择性下降速率, 摩尔%/月	0.7	1.1
T40: 在 40 摩尔%的氧气转化率下的温度		

表 2 中的结果清楚地显示，在环氧化反应器进料中较低的二氧化碳浓度改善了高选择性催化剂关于其活性、选择性和催化剂使用寿命的性能。

实施例 2

该计算的实施例给出由专有的模型产生的用于预测高选择性环氧化反应催化剂性能的数据，催化剂的操作条件为时空间速度 4700 GSHV、压力为 21.7 巴表压和工作速率为 184 公斤/米³/小时，采用的反应器进料含有 25 摩尔%的乙烯和 8 摩尔%氧气。该模型是基于实际催化剂性能数据（由例如微反应器活性数据、试验工厂数据和其它催化剂性能数据来源的多种来源收集）的相互关系。

图 3 表示高选择性环氧化反应催化剂的选择性，它是做为基于累计的环氧乙烷生产（以千吨/米³计）的催化剂年龄的函数，并用于图 5 中给出的相应的二氧化碳进料浓度。该图形显示在催化剂使用寿命和进料的二氧化碳浓度之间，以及在选择性和进料的二氧化碳浓度之间有强烈的关系。如图 3 中所示，当处理二氧化碳浓度低于 1 摩尔%

的进料(标为“I”的曲线)时,催化剂选择性的下降速率明显地低于处理含有较高的传统的高于4摩尔%的二氧化碳浓度的进料(标为“II”的曲线)时的催化剂选择性的下降速率。也须注意,与二氧化碳浓度高于4摩尔%的进料相比,高选择性催化剂的初始选择性在进料含有的二氧化碳浓度低于1摩尔%的情况下较高。这些数据说明了在选择性和高选择性环氧化反应催化剂使用寿命上的较多益处,该益处通过处理含有低二氧化碳浓度的环氧化反应器进料获得。而且,对比数据涉及高活性催化剂在大于4摩尔%二氧化碳浓度下的操作使用(标为“III”的曲线)。

图4表示反应器冷却剂温度,它是做为环氧化反应中所用催化剂年龄的函数,用于图5中所示相应的进料中二氧化碳浓度。反应器冷却剂温度接近反应温度。如数据所说明,处理具有低于1摩尔%的二氧化碳浓度的环氧化反应器进料的本发明方法的环氧化反应催化剂(标为“I”的曲线),其损失活性的速率明显比传统方法的环氧化反应催化剂低,该传统方法处理具有明显比本发明高的二氧化碳浓度的环氧化反应进料(标为“II”的曲线)。这些数据显示,本发明方法明显地改善了高选择性环氧化反应催化剂的稳定性(以催化剂活性的下降速率而论),本发明方法包括处理具有非常低的二氧化碳浓度的环氧化反应进料。另外对比数据涉及使用高活性催化剂,其在高于4摩尔%二氧化碳浓度下操作(标为“III”的曲线)。

实施例3

该计算的实施例对操作假设800吨/天的采用高活性环氧化催化剂的环氧乙烷制备方法系统以及对在用高选择性环氧化催化剂代替此高活性环氧化催化剂后操作相同的方法系统,给出关于数种物流的二氧化碳浓度的选取的信息。本实施例也给出:在催化剂改变之后及催化剂改变之前加入到该方法系统的进料量的比,以及在催化剂改变之后及催化剂改变之前环氧乙烷的产率比。所给出的数据基于假设的环氧乙烷制备方法系统的专有方法模型的产出。假定在计算中对使用高选择性催化剂的制备方法系统为100%环氧乙烷吸收器循环流加入到

二氧化碳去除系统，且假定对使用高活性催化剂的制备方法系统将25%环氧乙烷吸收器循环流加入到二氧化碳去除系统。

表 3 在催化剂改变之前及改变之后不同物流的二氧化碳浓度
(括弧中的数字指图 1 和图 2 中的对应数字)

物流	浓度	CO ₂ 浓度 (摩尔%)
反应器进料		
第一反应器进料 (24)	第一 CO ₂ 浓度	5.32
第二反应器进料 (124)	第四 CO ₂ 浓度	0.65
循环流		
第一循环流 (32)	第二 CO ₂ 浓度	6.5
第三循环流 (132)	第五 CO ₂ 浓度	1.2
CO ₂ 贫化的循环流		
第二循环流 (48)	第三 CO ₂ 浓度	1.0
第四循环流 (148)	第六 CO ₂ 浓度	0.7

表 4 某些进料和产物流速率相对于催化剂改变之前此速率的比
(括弧中的数字指图 1 和图 2 中的对应数字)

	比 (之后/之前)
乙烯进料	
(144) / (44)	0.921
氧进料	
(142) / (42)	0.758
环氧乙烷*产率	
(130) / (30)	1.000

*仅环氧乙烷，不包括溶剂及其它成分。

以上表 3 和 4 中呈现的数据显示，本发明方法提供环氧乙烷制备系统效率的显著改进。对于给定环氧乙烷生产，在其制备中消耗的原料的量大大降低。乙烯进料消耗降低 7.9%，氧进料消耗降低 24.2%。这些原料消耗降低提供由本发明方法产生的巨大经济益处。

虽然就目前优选的具体实施方案已经描述了本发明，本领域技术人员可能做合理的变化和改进。这类变化和改进均属于描述的本发明的范围及所附权利要求中。

图1

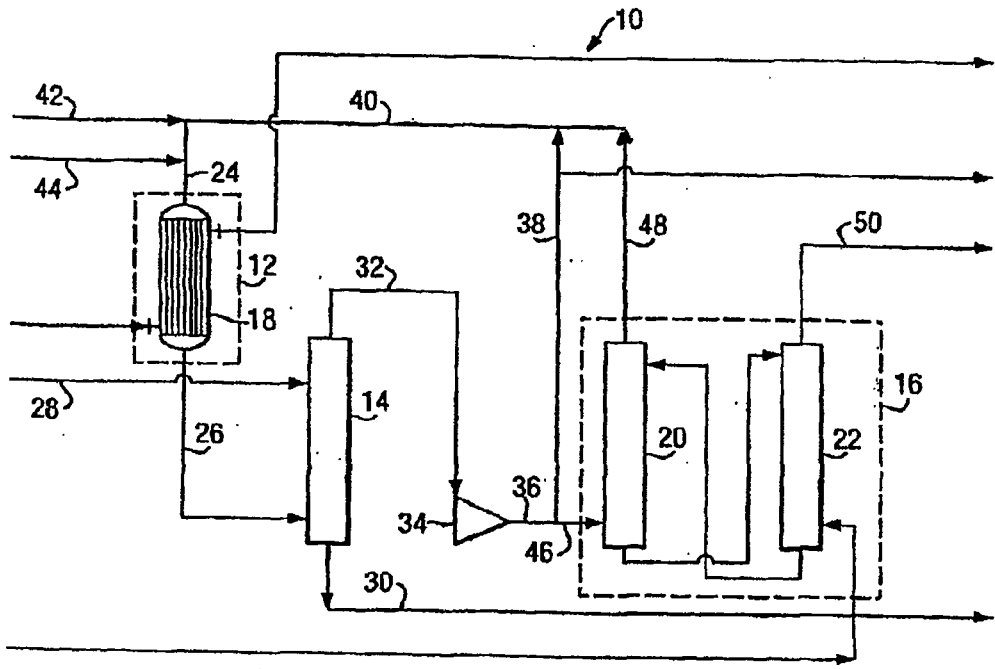


图2

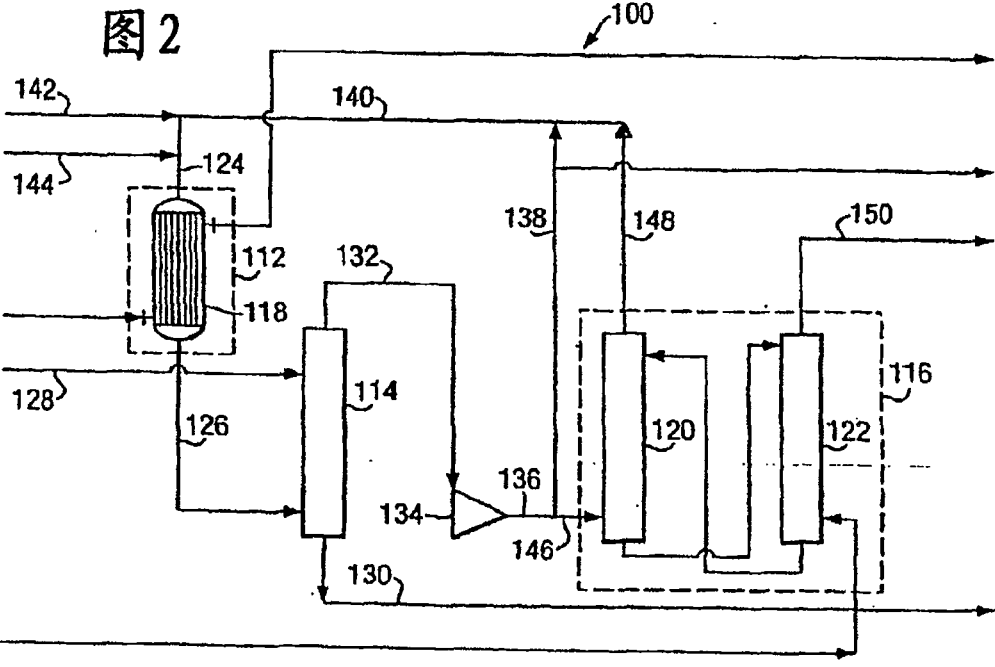


图3

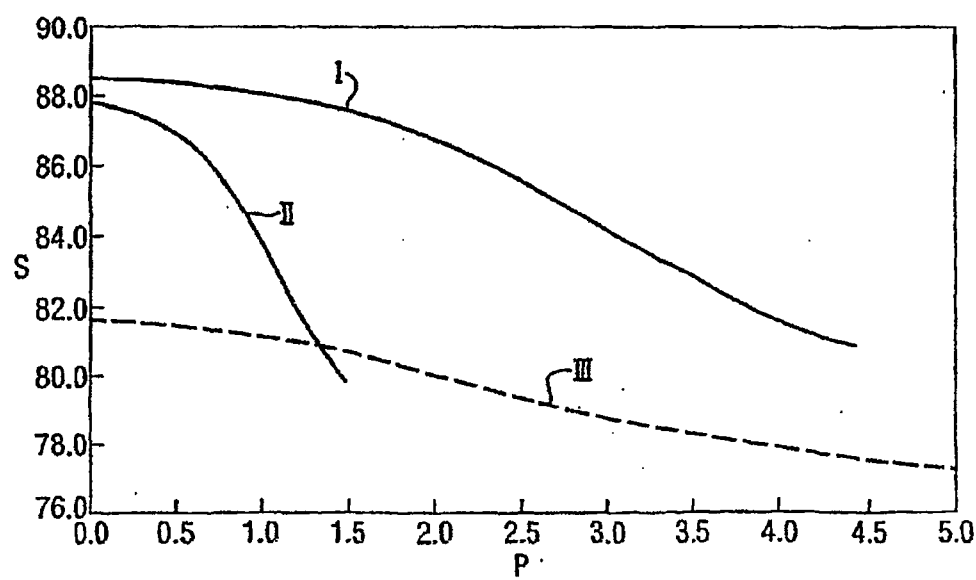


图4

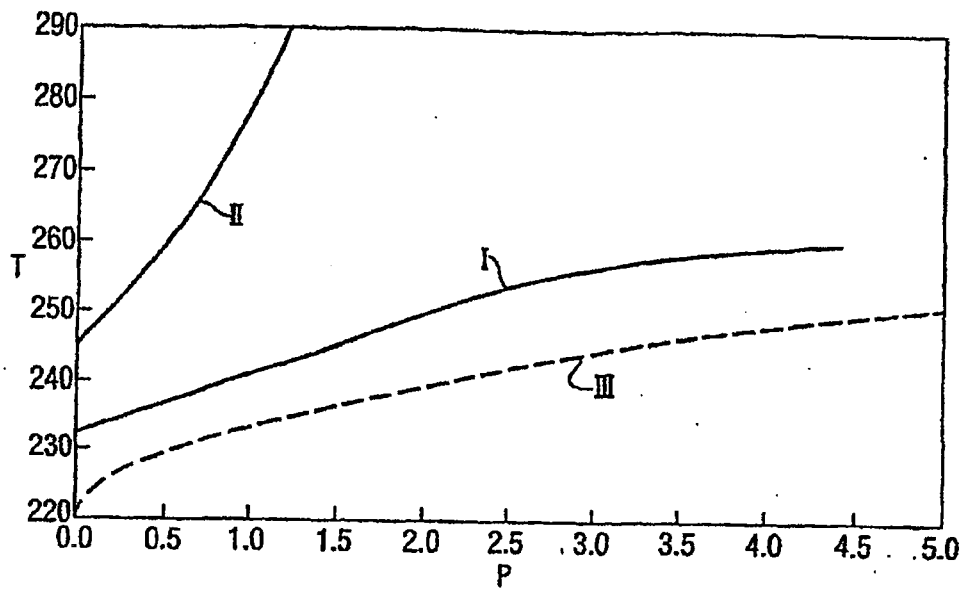


图5

