

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 29/12

C07C 31/20

C07D317/38

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96121781.2

[45] 授权公告日 2001 年 7 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1068865C

[22] 申请日 1996.11.29 [24] 颁证日 2001.6.2

[21] 申请号 96121781.2

[30] 优先权

[32] 1995.11.30 [33] JP [31] 312631/1995

[73] 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 川边一毅 村田一彦 古屋俊行

[56] 参考文献

JP57106631

1982. 7. 2 _

审查员 侯 曜

[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 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 11 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 乙二醇制备方法

[57] 摘要

本发明涉及由环氧乙烷制备乙二醇的方法,其中乙
烯氧化所得气体中的环氧乙 烷吸收到一种特定的吸收
溶液中,与二氧化碳反应,转化成碳酸亚乙酯,接着 水解
产生乙二醇。

根据本发明,在乙二醇生产期间大量耗能阶段例如
环氧乙烷解吸和过量水分离 变得不必要,并且通过把环
氧乙烷吸收步骤和碳酸酯化步骤合并可大在简化该 方
法。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 由环氧乙烷制备乙二醇的方法，包括：

步骤（1）：其中，乙烯氧化所得气体中的环氧乙烷被吸收到主要含碳酸亚乙酯和乙二醇的吸收溶液中，

步骤（2）：其中，在碳酸酯化催化剂存在下吸收溶液中的环氧乙烷与二氧化碳反应，

步骤（3）：其中，在水解催化剂存在下吸收溶液中产生的碳酸亚乙酯的一部分进行水解，剩余部分的碳酸亚乙酯循环作为吸收溶液，和

步骤（4）：其中，通过蒸馏由水解产物回收乙二醇。

2. 权利要求1制备乙二醇的方法，其中乙烯氧化产生的气体中含有0.5-5mol%的环氧乙烷。

3. 权利要求1或2制备乙二醇的方法，进一步包括步骤（2）'，其中步骤（2）后回收未反应的二氧化碳。

4. 权利要求1 - 3中任一项制备乙二醇的方法，其中步骤（1）所用吸收溶液中含有的碳酸亚乙酯和乙二醇的总量不少于整个吸收溶液的50 % 重量，乙二醇与碳酸亚乙酯的重量比为0.1-9。

5. 权利要求1 - 4中任一项制备乙二醇的方法，其中步骤（1）所用吸收溶液中含有的水量为整个溶液的1 - 30 % 重量。

6. 权利要求1 - 5中任一项制备乙二醇的方法，其中在步骤（1）中环氧乙烷的吸收在10 - 80℃下进行。

7. 权利要求1 - 6中任一项制备乙二醇的方法，其中碳酸酯化催化剂为卤化有机磷鎓盐。

乙二醇制备方法

本发明涉及一种由环氧乙烷生产乙二醇的方法。特别地，涉及这样一种生产乙二醇的方法，其中把乙烯氧化所得气体中的环氧乙烷吸收到一种特定的吸收溶液中，接着与二氧化碳反应，转化成碳酸亚乙酯，然后进行水解生成乙二醇。

乙二醇可用作生产聚酯或聚氨酯型聚合物的原料或作为发动机等的防冻剂。

由乙烯经环氧乙烷制备单乙二醇（以下简称乙二醇）的方法包括下列步骤：

首先，在银催化剂存在下使用氧通过蒸汽相催化氧化作用将乙烯转化成环氧乙烷。氧化所得气体中含有环氧乙烷的量通常为 0.5-5mol%。含有环氧乙烷的气体与大量水接触，使氧化所得气体中的环氧乙烷吸收到水中并以水溶液的形式回收环氧乙烷。接着，将得到的环氧乙烷稀的水溶液（环氧乙烷的浓度通常为 1 - 5mol%）在减压下加热，使水溶液中的环氧乙烷解吸和分离出来，并由塔顶部回收环氧乙烷。冷却除去环氧乙烷后剩下的水，并循环到吸收步骤。

通过解吸处理将环氧乙烷从所得的主要含有环氧乙烷和水的混合物中分离出去，若需要，接着，以超过标准用于环氧乙烷的水（通常每 mol 环氧乙烷水的用量为 10 - 25mol）的用量加入水，通过水合反应得到乙二醇。在环氧乙烷的水合反应中，未反应的环氧乙烷和生成的乙二醇继续反应，除了乙二醇外还附加生成二甘醇、三甘醇和其它高级的聚乙二醇。因此，水合反应结束后，通过诸如蒸馏的方法随后分离这些二醇后才能得到产物。

如上所述，根据现有技术的乙二醇制备方法既要求包含吸收和解吸系统的环氧乙烷分离过程，又要求包含环氧乙烷水合反应系统和二醇分离纯化系统的乙二醇制备过程。

然而，如下所述，常规制备方法有这样的缺陷，即，为了制备乙二醇，不仅需要用于得到乙二醇产物的大量步骤，而且将耗费大量能量。

首先，将吸收于吸收溶液中的环氧乙烷解吸和分离出去的过程会耗费许多能量。

如上所述，为了从氧化所得气体中吸收和分离环氧乙烷而无基本损失，要求足够大量的吸收水用于气体。环氧乙烷的吸收/分离过程后，接着在环氧乙烷的解吸和分离步骤中必须加热大量的这种吸收水，通常直到 $100 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，因此需要大量的热能。此外，当多于微量的吸收水蒸发出去时，要求甚至更多的能量。

在 US 专利 4, 273, 221 中也提到一种方法，其中使用碳酸亚乙酯代替水，用作环氧乙烷的吸收溶液。根据本方法，用于把温度升高到解吸过程所需程度而需要的热能的量可得以减少，因为碳酸亚乙酯的比热低于水的一半。然而，由于碳酸亚乙酯的熔点为 $39\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，吸收塔的操作温度不能足够低，并且环氧乙烷的吸收损失要多一些。此外，尽管所要求的热能可以减少，但解吸过程本身并不能除去，所以问题仍然存在。

第二，当水合反应在大量过量条件下进行时由于下列原因，水合反应后过量水的分离需要大量的能量。环氧乙烷向乙二醇、二甘醇、三甘醇转化的选择性是由加到水合反应器中的环氧乙烷与水的比率决定的。水与环氧乙烷的比率越大，转化为乙二醇的选择性越高。

一般地，在乙二醇类中，二甘醇、三甘醇或高级聚乙二醇的应用范围要比乙二醇的应用范围窄。因此，为了提高环氧乙烷转化为大量需要的乙二醇的选择性，经常是用过量的水，即 $10 - 25$ 倍于环氧乙烷的摩尔量，用于上述的水合反应。因此，反应结束后所得乙二醇的浓度最多在 $10 - 20\%$ 重量左右。

在乙二醇的回收和纯化步骤中，必须通过蒸馏过程从乙二醇和水的混合物中除去过量的水，这需要大量的能量。例如，当水以 20 倍于环氧乙烷的摩尔量施加时，通过蒸发除去摩尔量大约为乙二醇 19 倍的无用水所需的热为每 mol 乙二醇需 170 千卡。这意味着生产 1 吨乙二醇要消耗大约 5.5 吨蒸汽。这样，为了进一步改进乙二醇的选择性，所用水的比率必须再增加，这会增加要蒸发除去的水的量，从而要求大量能量。

已经提出一些方法，以减少用于环氧乙烷的水量但把对乙二醇的选择性保持在高水平，其中分离的环氧乙烷与二氧化碳反应以生成碳酸亚乙酯，接着水解以高选择性生成乙二醇。例如，在日本专利公开号 3 - 23548 提出的方法中，在卤代的有机季磷鎓盐存在下使环氧乙烷转化成碳酸亚乙酯；而在日本专利公开号 4 - 27972 提出的方法中，使用同样的催化剂使得到的碳酸亚乙酯进行水解得到高纯度乙二醇。在日本专利公开号 57 - 106631 中提出另一种方法，其中使用碱金属卤化物使环氧乙烷转化成碳酸亚乙酯，接着水解。

按照这些方法，为了得到高的选择性，不需要把水以多于反应消耗的量加到反应器，并且第二个缺点，即蒸馏过程除去过量的水需要大量能量，可被避免。然而，在所有这些方法中，要用分离的环氧乙烷作为起始物质，并且没有对用于从氧化所得气体中回收、浓缩和分离环氧乙烷的吸收过程和解吸过程提出建议。按照常规方法，为了从含环氧乙烷的气体中回收环氧乙烷，需要上面提到的解吸过程，第一个缺点，即需要大量能量，仍然未改进。从乙烯氧化到乙二醇纯化的整个流程太长，建设费用太高。这很不利地会导致乙二醇的生产成本增加。

通过对解决上述问题进行细致的研究，本发明人发现了一种方法，其中从氧化反应所得气体中分离环氧乙烷，在一个简单并低能耗的过程中可有利地生产乙二醇，从而完成了本发明。

按照本发明，提出一种由环氧乙烷制备乙二醇的方法，包括：

步骤（1）：其中，乙烯氧化所得气体中的环氧乙烷吸收到一种主要含有碳酸亚乙酯和乙二醇的吸收溶液中；

步骤（2）：其中，在碳酸酯化催化剂存在下使吸收溶液中的环氧乙烷与二氧化碳反应；

步骤（3）：其中，在水解催化剂存在下使吸收溶液中碳酸亚乙酯的一部分进行水解，剩余部分的碳酸亚乙酯循环作为吸收溶液；和

步骤（4）：其中，通过蒸馏从水解产物中回收乙二醇。

本发明的特点如下：首先，主要含有乙二醇和碳酸亚乙酯的混合溶剂用作环氧乙烷吸收溶液。第二，使用吸收溶液把环氧乙烷从含有环氧乙烷的气体中吸收和分离出来，接着，不用解吸和分离环氧乙烷，吸收

溶液直接用作反应器物料，吸收溶液中的环氧乙烷转化为碳酸亚乙酯。第三，由碳酸酯化反应所得溶液的大部分循环到吸收操作部分作为吸收溶液。第四，取出一部分由碳酸酯化反应所得溶液，加入比常规所用量少得多的水使溶液中的碳酸亚乙酯水解以进行选择性的和低能耗的乙二醇生产。

图 1 是本发明实施方案的图解说明。

参照图 1，它详细说明了本发明实施方案的一个实施例。

(环氧乙烷的吸收步骤(步骤 1))

经管道 1 加入的由氧化反应产生、含有环氧乙烷的气体与经管道 2 加入的吸收溶液接触，在吸收设备 I 中进行环氧乙烷的吸收。

氧化反应产生的含环氧乙烷的气体通常是在银催化剂作用下对乙烯进行催化蒸汽相氧化而得到，并且含有的环氧乙烷的量一般为 0.5-5mol%。此外，还含有氧、乙烯、生成水、二氧化碳、氮气、甲烷、乙烷和微量醛。含有环氧乙烷的气体在送入吸收设备前，根据需要通常要用热交换器等冷却到 10 - 80 °C，优选 30 - 60 °C。

吸收溶液的主要成分是碳酸亚乙酯和乙二醇。碳酸亚乙酯和乙二醇通常占整个吸收溶液的 50 % 重量或更高。乙二醇与碳酸亚乙酯的重量比通常为 0.1-9，优选 0.3-4。作为除碳酸亚乙酯和乙二醇外的任选成分，吸收溶液中通常含有 1 - 30 % 重量，优选 3 - 15 % 重量的水。此外，当使用均匀型催化剂作为碳酸酯化催化剂时，当溶于吸收溶液时该催化剂被循环，碳酸酯化催化剂的用量通常占整个吸收溶液的 1 - 10 % 重量，优选 3 - 7 % 重量。

由于碳酸亚乙酯的熔点为 39 °C，当冷到 50 °C 或更低时，乙二醇掺入比低会造成吸收溶液在管道中固化，危及安全操作，但太多的乙二醇会降低环氧乙烷的吸收效率。

从吸收效率的观点出发，所加吸收溶液的温度通常为 10 - 60 °C，优选 15 - 40 °C。当均匀型催化剂溶于吸收溶液中并用作碳酸酯化催化剂时，吸收溶液中的碳酸酯化催化剂经管道 3 与乙二醇一起进行补充，以便恢复为防止重质组分积累而经管道 17 卸料引起的损失，保持其浓度。当使用非均匀型碳酸酯化催化剂时，由于同

样原因，一部分乙二醇经管道 17 由卸料取出，但催化剂不需补充。

环氧乙烷的吸收过程没有特别的限制，但优选使用具有高效率 and 少的损失复原的逆流接触型吸收塔。吸收层的形式可以是填充塔型或板式塔型。为了提高环氧乙烷的吸收效率，吸收设备的操作条件优选是高压和低温；举例来说，操作压力通常是 $5 - 40 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ ($0.59 - 4.02 \text{ MPa}$)，优选 $10 - 30 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ ($1.08 - 3.04 \text{ MPa}$)，操作温度通常为 $10 - 80^\circ \text{C}$ ，优选 $15 - 60^\circ \text{C}$ 。气/液摩尔比 (L/V) 为 $0.1 - 2$ ，优选 $0.2 - 1$ 。通过此吸收过程，反应所得气体中的所有环氧乙烷和其它共存的微量气体例如氧、乙烯、二氧化碳、甲烷和乙烷基本上都吸收到了液相中。

环氧乙烷吸收/分离后的剩余气体，即主要含氧、乙烯、二氧化碳、甲烷和乙烷的气体经管道 5 抽出，通过二氧化碳除去处理把其中含有的二氧化碳量减少后，把其部分或全部循环到环氧乙烷的反应系统中作为原料气或稀释气体。

具有吸收的环氧乙烷的吸收溶液经管道 4 送入碳酸亚乙酯反应器中。包括管道式流动反应器和釜式间歇反应器的任何反应器都能用作碳酸酯化反应器。然而，从环氧乙烷的转化率、除去反应热和连续操作的观点出发，优选管道式流动反应器，其中热介质流过双层管的外部以除去热。碳酸酯化反应是 26 千卡/mol 的放热反应，如果反应热不能适当地除去，会由于反应失控而引起温度过度升高，对产物质量造成不利影响。当非均匀型固体催化剂用作碳酸酯化催化剂时，把催化剂装入反应器形成层，从而进行反应。

(环氧乙烷的碳酸酯化步骤(步骤 2))

所用碳酸酯化催化剂可以是溶于吸收溶液中的均匀型也可以是包含固体催化剂填充层的非均匀型。均匀型碳酸酯化催化剂的例子包括碱金属的溴化物或碘化物 (日本专利公开号 38 - 23175)，碱土金属的卤化物 (US 专利 2, 667, 497)，烷基胺、季铵盐 (US 专利 2, 773, 070)，有机锡、锗或碲化合物 (日本专利公开号 57 - 183784)，和卤代有机磷鎓盐 (日本专利公开号 58 - 126884)，其中从活性和选择性的观点出发，优选碱金属卤化

物例如溴化钾和碘化钾，和卤化有机磷鎓盐例如碘化三丁基甲基磷鎓、碘化四丁基磷鎓、碘化三苯基甲基磷鎓、溴化三苯基丙基磷鎓、氯化三苯基苄基磷鎓。对于非均匀型催化剂，例子包括已知的物质例如含有季铵盐作为交换基团的阴离子交换树脂（日本专利公开号 3 - 120270），基于钨氧化物或钼氧化物的杂多酸及其盐（日本专利公开号 7 - 206847）。

通常在 10 - 80 ℃ 的低温下进行吸收操作，因此吸收操作期间吸收溶液中的乙二醇和吸收的环氧乙烷发生反应生成二甘醇或高级聚乙二醇的可能性就非常小，基本上能够控制这些副产物的生成。

对于均匀型催化剂，当它存在于吸收溶液中时被送到下一步骤，即送到碳酸反应器 II 中，并作为吸收溶液中环氧乙烷与二氧化碳之间发生反应的催化剂，将环氧乙烷转化成碳酸亚乙酯。

来自二氧化碳回收设备 III 的循环二氧化碳经管道 6 加入，水解步骤中生成的二氧化碳循环并经管道 11 加入，作为反应用的二氧化碳。此外，新鲜的二氧化碳经管道 10 加入。从吸收环氧乙烷后留下的通到环氧乙烷反应器的循环气体中分离出来的二氧化碳不需进一步处理就可用作经管道 10 加入的新鲜二氧化碳。

经每根管道加入的二氧化碳总量通常是吸收溶液中环氧乙烷摩尔量的 0.1-12 倍，优选 0.3-10 倍，特别优选 0.5-5 倍。为了尽快进行反应，必须使二氧化碳充分扩散到溶液中，因此反应条件优选是高压的，碳酸酯化反应是在 $1 - 50 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ ($0.20 - 5.01 \text{ MPa}$)，优选 $3 - 20 \text{ kg/cm}^2 \text{G}$ ($0.40 - 2.06 \text{ MPa}$) 的压力下进行。反应温度通常是 50 - 200 ℃；低温下反应速率变慢，反应时间变长，从而需要大型的反应器，因此不经济。另一方面，在高温下，反应热不能及时地除去，使得反应失控，并且高温反应本身会对生成的乙二醇质量有不利影响，即理想地，通常在 80 - 150 ℃ 下进行反应。然而，反应器中要求的存留时间取决于反应温度，通常为 5 - 180 分钟，优选 12 - 120 分钟。

另外，在碳酸酯化步骤中，当上述温度和压力范围内的高温

低压用作反应条件时，环氧乙烷转化为乙二醇的直接反应可与碳酸酯化反应一起进行。

(二氧化碳回收步骤)

在环氧乙烷碳酸酯化步骤之后，其中几乎所有的环氧乙烷都消耗了的吸收溶液（以下简称反应溶液，以与碳酸酯化步骤之前的吸收溶液区分开）经管道 7 加入到二氧化碳回收设备中，以分离未消耗的过量二氧化碳。

通常通过把压力降低到 $0 - 15\text{kg/cm}^2\text{G}$ ($0.10-1.57\text{MPa}$)，优选 $0 - 4\text{kg/cm}^2\text{G}$ ($0.10-0.49\text{MPa}$) 来清洗加到二氧化碳回收设备中的反应溶液，无用的二氧化碳以及在吸收步骤中吸收并伴随反应溶液的氧、乙烯、二氧化碳、甲烷和乙烷等被分离成气相。

分离出来的二氧化碳气体一部分经管道 9 排出，以避免诸如氧、乙烯、二氧化碳、甲烷和乙烷的气体积累，其余部分经管道 6 循环到碳酸亚乙酯反应器中。二氧化碳被反应消耗，而水解反应器 IV 中产生的二氧化碳经管道 11 循环，卸料时损失的二氧化碳由管道 10 送入的新鲜二氧化碳补充并且送到反应器的二氧化碳量保持恒定。

二氧化碳分离和回收后留下的反应溶液大部分循环到吸收塔，其余部分经管道 8 送入水解反应器中。反应溶液循环到吸收塔的流动速率 a 与反应溶液送入水解反应器的流动速率 b 之比定义为 $b/a=d/c$ ，其中 c 是管道 4 的吸收溶液中碳酸亚乙酯的摩尔量， d 是新生成的碳酸亚乙酯的摩尔量。因此，当反应气体中环氧乙烷的量与吸收溶液的量保持相同时，在管道 4 的吸收溶液中碳酸亚乙酯的浓度较高条件下的操作会导致取出用于水解反应步骤（即水解步骤）的反应溶液量变少，后续的步骤只能以较小的规模进行。取出用于水解步骤的反应溶液的量通常是总量的 $1 - 40\%$ 。

作为吸收溶液循环到吸收设备中的反应溶液经管道 18 流进含有保持反应溶液中乙二醇浓度恒定所要求量的乙二醇和含水解反应步骤的催化剂的溶液的液料中，然后，由管道 17 卸料引起的催化剂和乙二醇的损失通过管道 3 的补充来恢复，使反应溶液的组成

回复到吸收过程前，通常是冷却反应溶液，然后送入吸收塔作为吸收溶液。

(碳酸亚乙酯的水解步骤(步骤3))

主要含有碳酸亚乙酯和乙二醇的反应溶液经管道 8 抽出，与水一起送入水解反应器。水解所需的水包括存在于氧化反应后的混合溶液中的水、脱水步骤中回收并经管道 12 加入的水、以及经管道 13 加入的新鲜水。水的总量至少必须与抽出的混合溶液中的碳酸亚乙酯等摩尔量。实际上，把水以 1 - 5 倍、优选 1 - 2 倍于碳酸亚乙酯的摩尔量加入以平稳地进行反应。

当均匀型卤化有机磷盐用作碳酸酯化催化剂时，该碳酸酯化催化剂可有效地用作水解步骤的催化剂，因此在此步骤中并不总是需要用新鲜催化剂补充。包括碱金属或碱土金属的氢氧化物例如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和氢氧化镁，碱金属碳酸盐例如碳酸钠、碳酸钾，和胺例如三乙胺、三丁胺和三异丙胺的碱性物质可用作需要时经管道 13 加入的水解催化剂，或固体催化剂例如氧化铝和无机离子交换剂被装入反应器而使用。

从反应速率的观点出发，反应温度通常为 100 - 250 °C，优选 120 - 180 °C。理想地，压力不能太高而使产生的二氧化碳不能平稳地除去进入到气相，通常的压力为 0 - 10 kg/cm²G (0.10-1.08 MPa)，优选 0 - 5 kg/cm²G (0.10-0.59 MPa)。反应时间取决于反应温度和所用的催化剂，然而，它必须在 5 - 240 分钟，优选 10 - 180 分钟内。

(乙二醇回收步骤)

水解反应结束后，把反应溶液送到分离步骤，其中反应未消耗的过量水、生成的乙二醇和使用均匀型催化剂时的催化剂被分别分离出去。按照分离的顺序，分离步骤的细节是不同的，例如能够这样设计该过程，其中首先进行催化剂的分离。但是，每种成分的分离顺序不会影响整个过程的构成。这里，将描述的过程是，其中先分离水，接着分离生成的乙二醇和催化剂。

水解结束后得到的所有反应溶液送入二氧化碳分离器 V，其

中压力降到 $0 - 4\text{kg/cm}^2\text{G}$ ($0.10-0.49\text{Mpa}$), 水解后得到的二氧化碳分离到气相中。分离的二氧化碳经管道 11 循环到碳酸酯化反应系统中。

二氧化碳分离后的反应溶液经管道 14 送入到脱水塔 VI。在此脱水塔中水解反应中未消耗的过量水通过塔顶分离出去。分离的水直接经管道 19 除去, 尽管能够把部分或全部水经管道 12 循环到水解反应器。

脱水塔底部的溶液经管道 15 送入乙二醇回收塔 VII。该脱水塔底部的溶液含有乙二醇和微量二甘醇以及使用均匀型催化剂时的催化剂。在乙二醇回收塔中, 纯化的乙二醇通过塔顶回收, 而副产的所有二甘醇以及含有高浓度催化剂 (当使用均匀型催化剂时) 的乙二醇由塔底部回收。为了避免诸如二甘醇的重质组分积累, 将由塔底回收的溶液的一部分经管道 17 排出, 之后加到管道 2 再循环。

由塔顶得到的乙二醇经管道 16 抽取出来作为产物, 而不用进一步处理。但也能通过常用方法如蒸馏进一步纯化。

为了进一步举例说明本发明, 给出下列实施例, 但它们不会构成对本发明的限制。

实施例 1

(1) 环氧乙烷的吸收

由乙烯氧化得到的 30°C 气体, 含有 $3\text{mol}\%$ 的环氧乙烷, 通过含有 30 层的逆流催化剂填充吸收塔底部以 15kg/小时 的速率引入 (操作压力: $14\text{kg/cm}^2\text{G}$ (1.47MPa)), 含有 5% 重量碘化三丁基甲基磷鎓催化剂和 3.8% 重量水的碳酸亚乙酯与乙二醇的混合溶液 (以 $50:50$ 重量混合) 作为吸收溶液在 30°C 以 30kg/小时 从塔顶流下, 气体中的环氧乙烷吸入该溶液。对流出物的分析表明, 塔顶气体中环氧乙烷的浓度为 100ppm , 环氧乙烷的吸收效率为 99% 或更多。

(2) 碳酸亚乙酯转化反应

把二氧化碳与 (1) 中的含有吸收的环氧乙烷的混合溶液以

20mol/小时混合并送到管道式流动反应器（10个直径为3cm、长为200cm的反应管，存留时间30分钟）中。然后使用外加热介质加热到100℃，使吸收溶液中的环氧乙烷与二氧化碳反应，转化成碳酸亚乙酯。反应器出口处环氧乙烷的转化率为99%或更多，并且只生成微量的二甘醇副产物，没有发现生成重质组分。

（3）除去未反应的二氧化碳气体

在100℃和1kg/cm²G (0.20MPa)压力下冲洗（2）中产生的碳酸亚乙酯/乙二醇混合溶液以除去混合溶液中的二氧化碳。去除步骤后混合溶液中的二氧化碳浓度为0.1%重量或更低，二氧化碳除去率为90%或更高。

（4）水解反应

除去二氧化碳后，把大约10%重量的混合溶液分离出来，水以400g/小时（1.2倍于混合溶液中所含碳酸亚乙酯的摩尔量）加入并送入水解反应器（8个直径为3cm、长为120cm的反应管，存留时间为120分钟）中。接着用外加热介质加热到150℃进行水解反应。反应器出口处碳酸亚乙酯转化率接近100%，对乙二醇的选择性为99%或更高。二甘醇的产生量为1%或更低，没有发现产生重质组分。

（5）反应产物的回收

将二氧化碳用气/液分离器从（4）得到的含有催化剂的反应混合物中除去，所得液相在有15层的脱水塔中进行真空蒸馏以从反应混合物中除去水。接着将塔底部的液体进一步进行真空蒸馏，由塔顶以980g/小时的恒定速率得到纯化的乙二醇。含有高浓度催化剂的乙二醇由塔底抽取出来。

（6）吸收溶液的回收

除去二氧化碳后留下的90%重量的混合溶液冷到30℃并循环到吸收塔作为吸收溶液。由（5）得到的含有高浓度催化剂的乙二醇以160g/小时卸料，催化剂补充后其余部分循环作为吸收溶液的一部分。不进行图中所示的二氧化碳经管道6和11的循环与水经管道12的循环，而是提供新鲜的二氧化碳和水。

建设上述循环系统并连续实验3周。未观察到环氧乙烷损失、选择性降低、重质组分的产生或积累并能进行稳定的操作。

根据本发明，在乙二醇生产期间，大量耗能的阶段例如环氧乙烷的解吸和过量水的分离变得不需要，通过把环氧乙烷吸收步骤和碳酸酯化步骤合并可大大简化本方法。

图 1

