

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/001037 A1

(51) 国际专利分类号:
B01J 8/06 (2006.01) **C07D 301/32** (2006.01)
B01D 53/14 (2006.01) **C07D 303/04** (2006.01)
C07D 301/10 (2006.01)

海市浦东新区宣桥镇南六公路 500 号二层 D 区, Shanghai 200120 (CN)。张信(ZHANG, Xin); 中国上海市浦东新区宣桥镇南六公路 500 号二层 D 区, Shanghai 200120 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/070271

(22) 国际申请日: 2024 年 1 月 3 日 (03.01.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310767337.4 2023 年 6 月 27 日 (27.06.2023) CN

(71) 申请人: 上海润和盛建设设备科技有限公司
(REZEL ENGINEERING CORP.) [CN/CN]; 中国上海市浦东新区宣桥镇南六公路 500 号二层 D 区, Shanghai 200120 (CN)。

(72) 发明人: 王刚(WANG, Gang); 中国上海市浦东新区宣桥镇南六公路 500 号二层 D 区, Shanghai 200120 (CN)。卓润生(ZHUO, Runsheng); 中国上

(74) 代理人: 成都华风专利事务所(普通合伙)(CHENGDU HUA FENG PATENT OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国四川省成都市高新区天府大道北段 1700 号环球中心 9 栋 1 单元 5 层 507 号, Sichuan 610041 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: DEVICE AND PROCESS FOR OXIDATION PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE BASED ON ETHYLENE TWO-STEP SERIES METHOD

(54) 发明名称: 一种乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷设备及其工艺

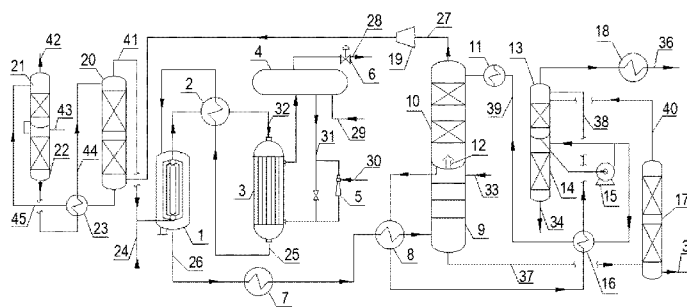


图 1

(57) Abstract: A device and process for oxidation production of ethylene oxide based on an ethylene two-step series method, relating to the technical field of petrochemical industry. A gas-gas isothermal tube reactor (1) and a water-gas isothermal tube reactor (3) are connected in series in a reaction unit, the water-gas isothermal tube reactor (3) is configured to implement a first-step ethylene oxidation reaction, and the gas-gas isothermal tube reactor (1) is configured to implement a second-step ethylene oxidation reaction. The use process of the device comprises a reaction stage, an ethylene oxide absorption and stripping stage, and a carbon dioxide absorption and stripping stage. The use process allows the two reactors to take into account both kinetic and thermodynamic states, thereby improving the conversion per pass, reducing the ethylene recycle ratio, reducing the energy consumption of an apparatus, and prolonging the service life of a catalyst.

(57) 摘要: 一种乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷设备及其工艺, 涉及石油化工技术领域, 反应单元内串联设置有气气等温列管反应器(1)和水气等温列管反应器(3), 所述水气等温列管反应器(3)用于发生第一步乙烯氧化反应, 所述气气等温列管反应器(1)用于发生第二步乙烯氧化反应, 该设备的使用工艺包括反应阶段、环氧乙烷吸收及汽提阶段以及二氧化碳吸收及汽提阶段, 该使用工艺使得两个反应器兼顾了动力学和热力学状态, 提高了单程转化率, 降低了乙烯循环比, 减少了装置能耗, 并提高了催化剂的使用寿命。

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷设备及其工艺

技术领域

本发明涉及石油化工技术领域，具体涉及一种乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷设备及其工艺。

背景技术

环氧乙烷是乙烯重要的衍生物，作为中间产品，主要用于生产乙二醇、氨基醇、卤醇、聚氧乙烯烷基醚、乙二醇醚、非离子表面活性剂等，也可用于增塑剂、润滑剂、塑料盒橡胶等领域。目前，工业化环氧乙烷几乎和乙二醇生产装置联合建设，作为乙二醇装置的原材料。

环氧乙烷工业化生产方法主要有氯乙醇法和乙烯直接氧化法两种，乙烯直接氧化法又分为空气氧化法和纯氧氧化法。氯乙醇法工艺流程简单、对乙烯纯度要求不高，但是由于生产过程中需要消耗大量剧毒物质氯气；副反应多，乙烯单耗大；设备腐蚀严重，污水排放量大，生产成本低，已经被乙烯直接氧化法取代。

空气氧化法采用净化后的空气作为氧化剂，采用主副反应器设计，实现乙烯的氧化。空气氧化法主要缺点是催化剂银含量需求大、选择性不高，同等处理规模下催化剂装填量大，乙烯单耗较高；另外，空气需要设置净化系统。

纯氧氧化法与空气氧化法相比，工艺流程短，催化剂中银含量低，选择性高；反应温低，有利于延长催化剂的寿命；放空气体中乙烯含量比空气法低，乙烯消耗少。同时，由于空分装置愈发成熟，氧气来源渠道多，价格也趋于低廉。因此，目前工业化生产中普遍采用纯氧氧化法生产环氧乙烷。

目前，纯氧氧化法生产环氧乙烷的反应器设计和工艺流程都大同小异，都是在固定床近等温反应器列管内装填银基催化剂，然后一步法直接生产环氧乙烷。紧接着完成环氧乙烷回收、二氧化碳脱除等工序。纯氧氧化法生产环氧乙烷的工艺中有些催化剂选择性高，原料消耗低，但是催化剂活性低，催化剂装填量大，反应器的尺寸较大；有些则催化剂活性高，但选择性低，乙烯原料消耗大，生产成本低；还有一些催化剂选择性与活性都较好，但是反应系统中需要加促进剂，这增加了后续流程的处理难度。

总体来说，现有的纯氧氧化法都采用一步法合成，等温列管氧化反应器采用一台或者并联若干台。受制于乙烯氧化过程放热量大，乙烯与氧气混合后爆炸危险性

大，因此，若增大处理量，必须并联反应器才能扩大产能。

乙烯氧化反应是强放热反应，反应初期受动力学反应控制，需要通过增大反应温度来提高反应速度，用于增加氧化反应的转化率。反应末期，受热力学平衡控制。因此，比较理想的反应状态是，在等温列管反应器末端，反应温度低，这样更有利于平衡向环氧乙烷生成的方向推进。同时，末端反应温度低，乙烯与氧气混合的爆炸危险性小，从而在理论上可以增加原料气中氧气浓度，提高一次转化率，减少了乙烯循环比，从而降低循环压缩机的负荷，达到节能降耗的目的。但是现有的一步法等温列管反应器无法实现反应末端温度低的要求。

US10858328B2 专利发明了一种氧化法生产环氧乙烷的方法，设计一台水冷式等温列管反应器，管内装载银催化剂。原料乙烯、氧气、氯化物抑制剂混合进入管内，并提出增加一种抑制剂用于延缓反应列管的腐蚀，并提出管内流速控制在大于7m/s。该发明专利只设计了一台水冷等温反应器，单程转化率~8%，因此仍然无法打破乙烯氧化反应末期热力学平衡限制，无法提高乙烯一次转化率。

US2018/0370936A1 专利提供了用于减少环氧乙烷生产装置循环气流中存在的含气态碘化物杂质，特别是烷基碘化物杂质方法。该方法中，乙烯氧化反应器设计为一台，因此，与上例一样，仍然无法提高乙烯一次转化率。

CN205933707U 提出了一种环氧乙烷生产装置，环氧乙烷反应器设置两台完全一样反应器并联运行，从而扩大了循环气流量和流速，达到了装置扩能的目的。同样的，并联反应器，无法改变列管床层内反应温度，无法实现乙烯反应动力学和热力学控制的最优操作状态。

CN112566888A 提出了一种环氧乙烷及乙二醇的制造方法，该方法的乙烯氧化反应器也是一步法单台氧化器。

可以看出，目前工业化装置或者专利提到的乙烯纯氧氧化生产环氧乙烷，受制于反应强放热性，都采用一台水气等温列管反应器或者同样反应器并联操作用于扩大产能。这种单台单级乙烯氧化反应，受制于乙烯与氧气的动力学和热力学限制，单程转化率~8%。大量未反应乙烯通过EO吸收塔、循环气压缩机循环使用，因此，装置贫液循环量大，能耗及电耗高。

发明内容

为了解决目前工业上一步法乙烯氧化法存在单程转化率低，乙烯循环量大，银基催化剂寿命短的问题，本发明提供一种乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷设备及其工艺，通过采用气气等温列管反应器和水气等温列管反应器两步法串联反应，使得两个反应器兼顾了动力学和热力学状态，提高了单程转化率，降低了乙烯循环比，减少了装置能耗，并提高了催化剂的使用寿命。

一种乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷的设备，包括反应单元、环氧乙烷吸收及汽提单元、二氧化碳吸收及汽提单元，所述反应单元内串联设置有气气等温列管反应器和水气等温列管反应器，所述水气等温列管反应器用于发生第一步乙烯氧化反应，所述气气等温列管反应器用于发生第二步乙烯氧化反应。

进一步地，所述气气等温列管反应器包括气气反应器壳体和气相移热管束，所述气气反应器壳体上设置有壳程进气管口、壳程出气管口，所述气相移热管束上设置设置有下进气球腔和上出气球腔，所述气相移热管束与下进气球腔和上出气球腔均采用球形联箱结构；

球形联箱结构便于检修人员进入球腔内部检查、堵漏，无需卸除催化剂。

进一步地，所述气相移热管束设置有弓形弯；

所述气相移热管束两端采用弓形弯消除热应力，避免采用常用的直管管束结构，这种的弓形弯管束为整根无焊接无缝钢管结构，具有较好的柔性，管束可自由膨胀，可以凭借自身的热膨胀来消除应力，确保无应力作用在进气出气球腔上。

所述弓形弯管束，根据处理量以及传热速率，选择直径范围为 $\phi 25 \sim \phi 50 \text{mm}$ 。

进一步地，所述气相移热管束采用高通量换热管，所述气相移热管束的外表面设置有金属多空层；

所述气相移热管束采用高通量换热管，由于气气介质之间传热系数小，为了提高传热效率，采用强化管程传热的高通量换热管，通过在金属光管的外表面涂抹和烧结金属，产生金属多孔层，实现在较低传热温差下的高效传热，具有强化沸腾传热，有良好的阻垢性能等特点，有利于实现能源的梯级利用，提高能源利用率。

进一步地，所述气气等温列管反应器管程用于装填银基催化剂；

进一步地，所述下进气球腔和上出气球腔均采用球形结构。

所述的下进气球腔、上出气球腔采用球形结构，相对于平管板或者椭圆形结构，具有最优良的承压能力。

所述气气等温列管反应器，管程内的新鲜原料气被加热并带走第二步乙烯氧化副产的大量反应热，由于壳程第二步氧化反应温度控制的较低，完全杜绝了尾烧的发生。

所述的气气等温列管反应器管程和壳程只承受反应气阻力降产生的压力，决定了气气反应器制造成本非常低。

进一步地，所述水气等温列管反应器的壳程上部设置有汽包，所述汽包顶部设置有饱和蒸汽出口管，所述汽包底部设置有多个上升管和下降管，所述上升管与反应器壳程顶部连接，所述下降管与反应器壳程底部连接，所述下降管设置有蒸汽混合器；

所述水气等温列管反应器壳程设置一套自然循环汽包系统：锅炉水首先进入壳程反应器上部的汽包。汽包顶部设计饱和蒸汽出口管，管道上安装压力调节阀，用于调整汽包产蒸汽的压力。

进一步地，所述水气等温列管反应器采用管板结构，所述上管板采用挠性管板；

所述水气等温列管反应器采用成熟的管板结构，其中上管板采用挠性管板，防止管壳程温差引起的热应力膨胀。

进一步地，所述水气等温列管反应器的管束采用无缝钢管且设置在壳程水浴内；

可以选择碳钢管，也可以选择合金钢管或者双相不锈钢管，本发明优选双相不锈钢管。

所述的水气等温列管管束亦采用高通量换热管，在管束外层涂抹金属烧结涂层，特别适用于这种壳体有相变的传热工况。

进一步地，所述水气等温列管反应器管束选择直径范围为 $\phi 40\sim\phi 50\text{mm}$ ，长度为 $5000\sim 8000\text{mm}$ 。

进一步地，所述管束管端设置有用以支撑催化剂和磁球的弹簧；

一般在下部平管板上设置一层格栅。但随着反应器越来越大，装填的催化剂越来越多，格栅容易被压变形；设置弹簧支撑，催化剂床层空速可提高，以便减少催化剂装填。

进一步地，所述汽包为卧式储罐；

所述水气等温列管反应器汽包下降管设置蒸汽混合器，用于开车阶段给反应器升温，从而大大降低了反应开车时间，节约了原料成本。

进一步地，所述饱和蒸汽出口管的管道上安装有压力调节阀。

所述水气等温列管反应器汽包，可通过控制产中压蒸汽压力精确控制床层温度，中压蒸汽压力范围 $1.7\sim 2.5\text{Mpa}$ ，本发明中压蒸汽压力为 2.0Mpa 。

进一步地，所述环氧乙烷吸收及汽提单元设置有环氧乙烷吸收塔、环氧乙烷汽提塔和急冷吸收液汽提塔，所述环氧乙烷吸收塔设置为上段的蒸汽汽提和下段的乙二醇提浓段，所述急冷吸收液汽提塔用于汽提预洗段富乙二醇碱液；

所述反应气主要成分有乙烯、氧气、环氧乙烷、二氧化碳、甲烷、少量的乙二醇、醛和酸、抑制剂等。

与现有技术不同的是，所述环氧乙烷汽提塔分为上下两段。下段为乙二醇提浓段，富液在此段把环氧乙烷汽提出来并送往上塔。乙二醇溶液作为产品外送。环氧乙烷汽提塔上段采用蒸汽汽提，全部的环氧乙烷被汽提出来并作为产品外送。

进一步地，所述环氧乙烷汽提塔下部设置有急冷段，所述急冷段内设置有抗堵塞固阀；

急冷吸收液汽提塔用于汽提预洗段富乙二醇碱液，目的是回收急冷段吸收的环氧乙烷。急冷吸收液塔底乙二醇溶液作为产品外送。设计急冷吸收液汽提塔的优点是最大程度回收环氧乙烷，使得装置能耗降低。

采用碱液作为循环吸收剂，用于吸收反应器出口气体中的少量酸和醛杂质，便于控制环氧乙烷产品的纯度。设计急冷段的优点是使得环氧乙烷产品的纯度更高。

所述环氧乙烷主吸收段填料层设置有两层：采用贫液吸收环氧乙烷，贫液主要成分为水。反应气中的环氧乙烷、乙二醇等被贫液吸收变为富液。剩余的反应气中主要为乙烯、氧气、甲烷、二氧化碳，送外二氧化碳吸收及汽提单元。

进一步地，所述二氧化碳吸收及汽提单元包括依次连接的循环气压缩机、二氧化碳吸收塔和二氧化碳汽提塔，所述二氧化碳汽提塔分为上下两段，所述上段为闪蒸段，所述下段为蒸汽汽提段；

进一步地，所述二氧化碳吸收塔内件采用规整填料或浮阀塔盘结构；

进一步地，所述二氧化碳吸收塔内件采用规整填料结构。

设备的使用工艺，包括如下内容：

反应阶段：乙烯与氧气组成的新鲜原料气进入气气等温列管反应器管程，新鲜原料气被加热后送入水气等温列管反应器管程，在水气等温列管反应器管程内发生第一步乙烯氧化反应；

第一步反应后的气体经下部管箱收集后送往气气等温列管反应器壳程进行第二步氧化反应；

所述第二步乙烯氧化反应的温度低于第一步乙烯氧化反应的温度；

乙烯氧化反应是强放热反应，反应初期受动力学反应控制，需要通过增大反应温度来提高反应速度，用于增加氧化反应的转化率。反应末期，受热力学平衡控制。因此，比较理想的反应状态是，在等温列管反应器末端，反应温度低，这样更有利于平衡向环氧乙烷生成的方向推进。本申请主要是通过新增第二步近等温反应器，实现了第二步的反应温度比第一步反应温度更低，既兼顾了环氧乙烷对反应速度的要求，又能够提高反应的热力学平衡常数，提高了乙烯的单程转化率。从而，在同样的设备尺寸下，能够获得更多的产品。

环氧乙烷吸收及汽提阶段：第二步氧化反应完成后，反应气经气气等温列管反应器流出后，进入低压蒸汽锅炉，冷却后进入环氧乙烷吸收塔进行预洗，预洗后的

反应器进入环氧乙烷主吸段，从主吸段流出的气体送入二氧化碳吸收及汽提单元；

二氧化碳吸收及汽提阶段：首先进入循环气压缩机加压，所述加压后的循环气进入二氧化碳吸收塔，所述二氧化碳吸收塔采用聚乙二醇二甲醚作为吸收液，经所述吸收液后的二氧化碳汽提塔，闪蒸出甲烷气体，采用低压蒸汽解析出二氧化碳气体。

所述二氧化碳吸收塔采用聚乙二醇二甲醚（NHD）作为吸收液，NHD 吸收液化学性质温度、热稳定好、无毒、腐蚀性好、脱碳效果佳，是比碳酸钾更优秀的吸收剂。二氧化碳汽提塔，用于把吸收了二氧化碳的 NHD 富液解析出来。解析后的 NHD 富液称为贫液，经过贫富液换热器降温后循环使用。

进一步地，反应阶段，第一步乙烯氧化反应条件：温度 230~270℃，反应压力 1.0~3.0Mpa，催化剂床层空速选择范围 4000~12000h⁻¹；

进一步地，第一步乙烯氧化反应条件：温度 240~260℃，反应压力 1.8~2.2Mpa，催化剂床层空速选择范围 5000~9000h⁻¹；

第二步乙烯氧化反应壳侧床层的反应条件为：温度 190~220℃，反应压力 1.0~3.0Mpa，催化剂床层空速 2000~10000h⁻¹；

进一步地，第二步乙烯氧化反应壳侧床层的反应条件为：温度 200~210℃，反应压力 1.8~2.2Mpa，催化剂床层空速 6000~8000h⁻¹。

进一步地，环氧乙烷吸收及汽提阶段，主吸收段吸收压力 1.7~2.0Mpa，吸收温度 30~40℃。

进一步地，二氧化碳吸收及汽提阶段，二氧化碳吸收及汽提阶段，压缩机出口比进口升压~0.3Mpa，所述二氧化碳吸收塔吸收温度控制范围 20~40℃，吸收压力 1.8~2.2Mpa。

进一步地，二氧化碳吸收及汽提阶段，所述吸收液选自聚乙二醇二甲醚、N-甲基二乙醇胺或二乙醇胺中的一种或几种；

进一步地，所述吸收液为聚乙二醇二甲醚，所述吸收液中聚乙二醇二甲醚活性组分≥99%，水分≤1.0%。

选择更优良的胺盐作为吸收液，可以是聚乙二醇二甲醚（NHD），N-甲基二乙醇胺（MDEA），二乙醇胺（DEA）或者其中的混合物。优选 NHD 作为吸收液，NHD 吸收液化学性质温度、热稳定好、无毒、腐蚀性好、脱碳效果佳。

本发明的有益效果：

1.本发明采用气气等温列管反应器和水气等温列管反应器两步法串联反应，使得两个反应器兼顾了动力学和热力学状态，提高了单程转化率，降低了乙烯循环比，减少了装置能耗，并提高了催化剂的使用寿命。同时，现有乙烯氧化等温固定床反应器普遍采用固定管板结构，这种结构承压能力弱，冷热侧热应力大，容易造成管

束破损泄露，在气气列管反应器中采用集气球腔结构，解决了现有技术等温列管反应器存在的管板与管束热应力大的问题，节省了设备造价。

2.本发明首次使用聚乙二醇二甲醚（NHD）替代传统环氧乙烷生产工艺的碳酸钾作为循环气中 CO_2 的吸收液，聚乙二醇二甲醚吸收液化学性质温度、热稳定好、无毒、腐蚀性好、脱碳效果佳，是比碳酸钾更优秀的吸收剂。

附图说明

图 1 是本发明的乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷工艺流程图；

图 2 气气等温列管反应器的示意图；

图 3 是水气等温列管反应器的示意图。

附图标记：1-气气等温列管反应器；101-气气反应器壳体；102-管束；103-上出气球腔；104-下进气球腔；105-气相移热管束；106-催化剂卸料口；107-新鲜气入口；108-预热气出口；109-第一步氧化反应后合成气进口；110-第二步氧化反应后合成气出口；2-中间换热器；3-水气等温列管反应器；301-水气反应器壳程；302-挠性管板；303-换热管束；304-预热原料气进口；305-第一步氧化反应后合成气出口；306-锅炉水上升管口；307-锅炉水下降管口；308-支撑弹簧；4-中压蒸汽汽包；5-文丘里管；6-压力调节阀；7-低压蒸汽发生器；8-反应气冷却器；9-环氧乙烷吸收塔急冷段；10-环氧乙烷吸收塔吸收段；11-贫液深冷器；12-升气帽；13-环氧乙烷汽提塔蒸汽直接汽提段；14-环氧乙烷汽提塔乙二醇提浓段；15-汽提塔贫液泵；16-汽提塔进料加热器；17-急冷液汽提塔；18-产品冷却器；19-循环气压缩机；20-二氧化碳吸收塔；21-二氧化碳汽提塔闪蒸段；22-二氧化碳汽提塔蒸汽汽提段；23-NHD 贫富液换热器；24-新鲜气；25-第一步氧化反应后合成气；26-第二步氧化反应后合成气；27-富二氧化碳循环气；28-中压饱和蒸汽；29-锅炉水；30-开车蒸汽；31-下降管；32-预热原料气；33-氢氧化钠吸收液；34-富乙二醇液；35-乙二醇溶液；36-环氧乙烷产品液；37-急冷段底液；38-富环氧乙烷吸收液；39-贫吸收液；40-急冷液汽提塔顶气；41-循环气；42-富甲烷气；43-二氧化碳气；44-NHD 贫液；45-NHD 富液。

具体实施方式

以下对本发明的技术方案进行清晰、完整地描述，显然，此处所描述的实施例仅是本发明中的一部分，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明的保护范围。

实施例 1

如图 1-图 3 所示，一种乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷的工艺，乙烯与氧气在银基催化剂的存在下发生氧化反应制取环氧乙烷主要分为反应阶段、环氧乙烷吸收及汽提阶段、二氧化碳吸收及汽提阶段。在本实施例中，反应物组成主要有环氧乙烷、乙烯、二氧化碳、水、甲烷、微量醛类、有机酸类。

本发明选择申请号 CN112206798B 公开的一种乙烯氧化制环氧乙烷银催化剂作为催化剂，在本实施例中，银催化剂，由 α -碳化硅和 α -氧化铝构成的复合载体上，含有以银催化剂干基总质量为基准计的质量百分数为 17wt% 的银、0.05wt% 的铟、0.5wt% 的镁、0.65wt% 的氟、0.05wt% 的铈、0.25wt% 的锡、0.15wt% 的磷、0.15wt% 的硼；银催化剂的吸水率 55%、比表面积 0.91 平方米/克、孔容 0.52 毫升/克，其中孔径为 5~30 微米的孔占 89%，孔径 $\geq$ 30 微米的孔占 11%。在此条件下，催化剂传热、传导、扩散、反应活性俱佳，适用于固定床反应器管侧和壳程两种装填形式。本实施例中，反应器基准反应压力 2.0Mpa。

反应阶段：乙烯氧化反应分两步进行。第一步在 250℃ 的较高温度下进行，反应场所为水气等温列管反应器 3 管程；第二步在 210℃ 下进行，反应场所为气气等温列管反应器 1 壳程。

首先，含有乙烯与氧气的新鲜气 24 与循环气 41 混合，混合后气体摩尔分率如下：乙烯 28%，氧气 8%，二氧化碳 5%，甲烷 50%，氮气 7%，氩气 2%；原料气中还加入微量 1,2 二氯乙烷作为抑制剂。随后，混合后的新鲜气通过新鲜气入口 107 被输送到气气等温列管反应器 1 管程的下进气球腔 104。气气等温列管反应器 1 由气气反应器壳体 101 和 102 管束组成。气相移热管束 105 两端采用弓形弯与球形腔结构，这种结构具有最佳的抗压能力以及柔性。新鲜气 24 自下向上流经气相移热管束 105 与第一步氧化反应后合成气逆流换热，温度由 40℃ 被加热至 170℃。随后由上出气球腔 103 收集后通过预热气出口 108 管排出。预热后的预热原料气 32 被中间换热器 2 继续二次预热，预热至 200℃ 进入水气等温列管反应器 3 管程进行第一步氧化反应。第一步氧化反应后合成气 25 在气气等温列管反应器 1 壳程自上往下流经壳程催化剂床层并发生第二步氧化反应并最终从第二步氧化反应后合成气出口 110 离开反应单元。由于管内新鲜气 24 取热，第二步氧化反应床层温度控制

在 210℃。低温下有助于反应热力学平衡常数往生产环氧乙烷的方向移动，从而打破了单步氧化反应转化率限制。

本实施例的气气等温列管反应器在壳侧床层还设计催化剂卸料口 106，方便壳侧床层催化剂卸料。气气反应器直径 3000mm~4600mm，管束长度 5000mm~7000mm，管束选择直径范围为 $\phi 40\sim\phi 50\text{mm}$ 。壳侧材质选用碳钢、合金钢或者双相钢，优选碳钢。

本实施例中，所述气相移热管束 105 采用高通量换热管，高通量换热管的多孔层厚度在 0.1mm~0.3mm 范围，优选 0.2mm。高通量换热管的多孔层孔隙率在 30%~70%之间，优选 50%。所述的 L 型弯管束外层采用的金属粉末主要为平均粒径 70 μm 以上的 Cu 基或含 Ni 的 Cu 基或 Fe 基合金粉末，优选 Fe 基合金粉末。

本实施例离开中间换热器的预热气用过预热原料气进口 304 管进入水气等温列管反应器 3，第一步氧化反应后合成气 25 由第一步氧化反应后合成气出口 305 离开。水气等温列管反应器 3 由水气反应器壳程 301 与换热管束 303 组成，并通过挠性管板 302 将管壳程分开。本实施例采用挠性管板，能完全消除管壳程温差引起的热膨胀，防止反应器泄露，防止壳程高压水进入管程催化剂床层内。

银基催化剂装填与水气等温列管反应器 3 管内，为第一步乙烯氧化反应提供场所，约 70%的氧化反应发生在水气等温列管反应器 3 内，剩余 30%的氧化反应发生在气气等温列管反应器 1。通过控制水气反应器壳程 301 与中压蒸汽汽包 4 的中压饱和蒸汽 28 压力，进而调整水气反应器壳程 301 水侧的温度以及水取热速度，进而控制管内床层的温度，在本实施例中，床层反应温度控制在 250℃。在此温度下，乙烯氧化速度受动力学方程控制，温度高，反应速度大，处理能力强，需要的催化剂装填量少。反应后的第一步氧化反应后合成气 25 送往中间换热器 2 继续回收反应热。

水气反应器壳程 301、中压蒸汽汽包 4、下降管 31、上升管组成水闭路循环。界外的锅炉水通过流量调节阀 29 控制进入中压蒸汽汽包 4 的加入量，通过热虹吸自然循环，锅炉水由锅炉水下降管口 307 从水气等温列管反应器 3 下部进入，锅炉水自下往上与管内发生第一步氧化反应后合成气 25 逆流换热，吸收反应放出的~80%的热量，锅炉水自身由液相变为气液两相并最终从锅炉水上升管口 306 循环进入中压蒸汽汽包 4。

在本实施例中，中压蒸汽汽包 4 上层提供沸腾锅炉水气液分离的空间，副产的

中压饱和蒸汽由汽包顶部引出。在饱和蒸汽管线上设置一台 6 压力调节阀，用于控制汽包产蒸汽压力，范围为 1.7~2.5Mpa，优选的，本发明中压蒸汽压力为 2.0Mpa。通过控制产蒸汽压力，进而控制循环锅炉水在反应器壳侧的温度，从而控制床层的反应温度，适用于催化剂反应初期末期对床层温度有不同要求的情况。这种控制方法安全、响应时间快。

与本实施例，设置了一套开工蒸汽系统，开工阶段预热水气换热器，加快了开车时间，节省了乙烯氧气的消耗。开工蒸汽系统由文丘里管 5 与开车蒸汽 30 组成。

本实施例中，水气反应器直径 3200mm~4800mm，优选 4000mm，管束长度 4000mm~8000mm，优选 6000mm，管束选择直径范围为 $\phi 40 \sim \phi 50$ mm，优选 $\phi 45$ mm。优选壳侧材质选用碳钢、合金钢或者双相钢，优选碳钢。

环氧乙烷吸收及汽提阶段：在本实施例中，第二步氧化反应后合成气 26 温度达到 200℃，通过创造性的两步法反应，乙烯的单程转化率达到 10%。第二步氧化反应后合成气 26 的摩尔百分浓度组成如下：乙烯 25.54%；氧气 5.05%；二氧化碳 6.42%；甲烷 48.52%；氮气 8%；氩气 3%；水 1.2%；环氧乙烷 2.2%，另外还有微量的醛类、酸类副产物。

反应气温度仍有 200℃，为了回收反应气余热，首先进入低压蒸汽发生器 7，副产低低压蒸汽（压力 0.3mpa）并预热脱盐水，反应器温度降至 75℃。随后在反应气冷却器 8 被冷的富液继续冷却至 45℃随之进入环氧乙烷吸收塔急冷段 9。环氧乙烷吸收塔急冷段 9 采用抗堵固阀，采用氢氧化钠吸收液 33 作为循环吸收剂，用于吸收反应器出口气体中的少量酸和醛杂质，便于控制环氧乙烷产品的纯度。

吸收了酸、醛的急冷段底液 37 从环氧乙烷吸收塔的塔底排出送至急冷液汽提塔 17，采用低低压蒸汽把溶解的微量环氧乙烷回收。塔顶得到含环氧乙烷的急冷液汽提塔顶气 40 并回收，塔釜为乙二醇溶液 35，急冷液汽提塔选用填料塔。

急冷段顶部气体由升气帽 12 送入环氧乙烷吸收塔吸收段 10。在本实施例中，吸收塔的作用是吸收反应气中的环氧乙烷并回收未反应的乙烯和氧气。作为环氧乙烷的主吸收，环氧乙烷吸收塔吸收段 10 通常可以采用填料塔或板式塔。一般来说，吸收在高压和低温下有利，吸收塔操作压力从 1.0~3.0Mpa，优选 1.5~2.0Mpa 并由氧化反应器的运行压力确定；吸收温度范围 10~45℃，优选 20~30℃。另外，环氧乙烷吸收液的选择采用水，吸收液与反应气的摩尔流量比范围 0.2~3.0。

未被吸收液吸收的乙烯、氧气、二氧化碳、甲烷、氮气等从主吸收段顶部排出，

作为富二氧化碳循环气 27 送往二氧化碳吸收及汽提单元。

在本实施例中，富环氧乙烷吸收液 38 主要成分为环氧乙烷、水、少量甲醛、乙酸等低沸点杂质，经主吸收段塔釜排出，首先经反应器冷却器 8、汽提塔进料加热器 16 回收冷量，自身被加热至 100℃。然后进入环氧乙烷汽提塔蒸汽直接汽提段 13。环氧乙烷汽提塔的目的是回收环氧乙烷并再生富吸收液以便循环使用。

环氧乙烷汽提塔蒸汽直接汽提段 13 用低压蒸汽提供汽提热量，塔顶得到环氧乙烷，并经产品冷却器 18 冷却成液态作为环氧乙烷产品液 36 送往下游再吸收净化段提纯。在蒸汽直接汽提段完全再生后的贫吸收液 39 经塔釜排出并由汽提塔贫液泵 15 加压后分为两路。大部分贫液经汽提塔进料加热器 16、贫液深冷器 11 冷却后送往吸收塔继续使用。其中贫液深冷器 11 采用冷冻水冷却；小部分贫液送往环氧乙烷汽提塔乙二醇提浓段 14 继续气提。该段塔顶气返回环氧乙烷汽提塔蒸汽直接汽提段 13 替代部分低压蒸汽，塔釜作为富乙二醇溶液 34 送至界区。自此，一个闭路的环氧乙烷吸收及解析回收工序完成。

二氧化碳吸收及汽提阶段：

在本实施例中，富二氧化碳循环气 27 首先进入循环气压缩机 19 增压，以便补偿压力损失，使得循环气能再次进入反应器中。循环气中的二氧化碳会造成系统内惰性气体增多，影响反应转化率和选择性。为了脱除循环气里部分二氧化碳，设计二氧化碳吸收塔 20。

在本实施例中，选择聚乙二醇二甲醚（NHD）作为吸收液，二氧化碳吸收塔 20 采用填料形式，富二氧化碳循环气 27 由塔底进入与塔顶喷入的 NHD 贫液 44 逆流进行气液交换。在此，循环气中的大部分二氧化碳被吸收。净化后的循环气 41 与新鲜气 24 混合进反应器继续反应。吸收了二氧化碳的 NHD 富液 45 先经过 NHD 贫富液换热器 23 升温，最后进入二氧化碳汽提塔闪蒸段 21。二氧化碳汽提塔闪蒸段 21 的作用是回收 NHD 液吸收的甲烷、乙烷等有用气体，由于甲烷乙烷溶解度相对二氧化碳低，因此，闪蒸段压力控制在 0.3Mpa。闪蒸段顶部排出富甲烷气 42 并送外下游处理装置。二氧化碳汽提塔闪蒸段 21 塔底富二氧化碳 NHD 液靠自流进入二氧化碳汽提塔蒸汽汽提段 22。

汽提解析需要在高温、低压下进行。在本实施例中，二氧化碳汽提塔蒸汽汽提段操作温度 110℃，操作压力 0.15Mpa。塔釜采用蒸汽汽提，汽提可以采用立式热虹吸换热器间接汽提，也可以采用直接通蒸汽进入塔的直接汽提法。本实施例中，优

选立式热虹吸换热器的间接汽提法。被从富液中汽提出的二氧化碳气 43 由塔顶排出。塔釜为基本不含二氧化碳的贫液，再经过 NHD 贫富液换热器 23 冷却后循环使用。

实施例 2

本实施例中，乙烯两步法串联氧化环氧乙烷的设备和工艺均与实施例 1 相同，仅第一步水气等温列管反应器管内床层选择另外一种更耐高温的银基催化剂，具体成分如下：17wt%的银、0.05wt%的锆、0.45wt%的镁、0.56wt%的氟、0.07wt%的铈、0.26wt%的锡、0.15wt%的磷、0.16wt%的硼。催化剂的吸水率 51%、比表面积 0.90 平方米/克、孔容 0.50 毫升/克，其中孔径为 5~30 微米的孔占 85%，≥30 微米的孔占 15%。由于此种催化剂更耐高温，因此，反应温度可控制在 260℃。

在本实施例中，第二步气气等温列管反应器壳侧床层仍然选择实施例 1 中的银基催化剂，反应温度控制在 210℃。结果发现，乙烯的总转化率达到 10%，选择性略有降低，由 84%降低至 83.5%。

以上描述仅为本申请的较佳实施例以及对所运用技术原理的说明。本领域技术人员应当理解，本申请中所涉及的发明范围，并不限于上述技术特征的特定组合而成的技术方案，同时也应涵盖在不脱离所述发明构思的情况下，由上述技术特征或其等同特征。进行任意组合而形成的其它技术方案。例如上述特征与本申请中公开的(但不限于)具有类似功能的技术特征进行互相替换而形成的技术方案。

权 利 要 求 书

1.一种乙烯两步串联法氧化生产环氧乙烷的设备，包括反应单元、环氧乙烷吸收及汽提单元、二氧化碳吸收及汽提单元，其特征在于，所述反应单元内串联设置有气气等温列管反应器和水气等温列管反应器，所述水气等温列管反应器用于发生第一步乙烯氧化反应，所述气气等温列管反应器用于发生第二步乙烯氧化反应。

2.根据权利要求 1 所述的设备，其特征在于，所述气气等温列管反应器包括气气反应器壳体和气相移热管束，所述气气反应器壳体上设置有壳程进气管口、壳程出气管口，所述气相移热管束上设置有下进气球腔和上出气球腔，所述气相移热管束与下进气球腔和上出气球腔均采用球形联储结构；

进一步地，所述气相移热管束设置有弓形弯；

进一步地，所述气相移热管束采用高通量换热管，所述气相移热管束的外表面设置有金属多空层；

进一步地，所述气气等温列管反应器管程用于装填银基催化剂；

进一步地，所述下进气球腔和上出气球腔均采用球形结构。

3.根据权利要求 1 所述的设备，其特征在于，所述水气等温列管反应器的壳程上部设置有汽包，所述汽包顶部设置有饱和蒸汽出口管，所述汽包底部设有多个上升管和下降管，所述上升管与反应器壳程顶部连接，所述下降管与反应器壳程底部连接，所述下降管设置有蒸汽混合器；

进一步地，所述水气等温列管反应器采用管板结构，所述上管板采用挠性管板；

进一步地，所述水气等温列管反应器的管束采用无缝钢管且设置在壳程水浴内；

进一步地，所述水气等温列管反应器管束选择直径范围为 $\phi 40 \sim \phi 50 \text{mm}$ ，长度为 $5000 \sim 8000 \text{mm}$ 。

进一步地，所述管束管端设置有用以支撑催化剂和磁球的弹簧；

进一步地，所述汽包为卧式储罐；

进一步地，所述饱和蒸汽出口管的管道上安装有压力调节阀。

4.根据权利要求 1 所述的设备，其特征在于，所述环氧乙烷吸收及汽提单元设置有环氧乙烷吸收塔、环氧乙烷汽提塔和急冷吸收液汽提塔，所述环氧乙烷吸收塔设置为上段的蒸汽汽提和下段的乙二醇提浓段，所述急冷吸收液汽提塔用于汽提预洗段富乙二醇碱液；

进一步地，所述环氧乙烷汽提塔下部设置有急冷段，所述急冷段内设置有抗堵塞固阀。

5.根据权利要求 1 所述的设备，其特征在于，所述二氧化碳吸收及汽提单元包括依次连接的循环气压缩机、二氧化碳吸收塔和二氧化碳汽提塔，所述二氧化碳汽提塔分为上下两段，所述上段为闪蒸段，所述下段为蒸汽汽提段；

进一步地，所述二氧化碳吸收塔内件采用规整填料或浮阀塔盘结构；

进一步地，所述二氧化碳吸收塔内件采用规整填料结构。

6.如权利要求 1-5 任一项所述的设备的使用工艺，其特征在于，包括如下内容：

反应阶段：乙烯与氧气组成的新鲜原料气进入气气等温列管反应器管程，新鲜原料气被加热后送入水气等温列管反应器管程，在水气等温列管反应器管程内发生第一步乙烯氧化反应；

第一步反应后的气体经下部管箱收集后送往气气等温列管反应器壳程进行第二步氧化反应；

所述第二步乙烯氧化反应的温度低于第一步乙烯氧化反应的温度；

环氧乙烷吸收及汽提阶段：第二步氧化反应完成后，反应气经气气等温列管反应器流出后，进入低压蒸汽锅炉，冷却后进入环氧乙烷吸收塔进行预洗，预洗后的反应器进入环氧乙烷主吸段，从主吸段流出的气体送入二氧化碳吸收及汽提单元；

二氧化碳吸收及汽提阶段：首先进入循环气压缩机加压，所述加压后的循环气进入二氧化碳吸收塔，经吸收液后的循环气进入二氧化碳汽提塔，闪蒸出甲烷气体，采用低压蒸汽解析出二氧化碳气体。

7.根据权利要求 6 所述的工艺，其特征在于，反应阶段，第一步乙烯氧化反应条件：温度 230~270℃，反应压力 1.0~3.0Mpa，催化剂床层空速选择范围 4000~12000h⁻¹；

进一步地，第一步乙烯氧化反应条件：温度 240~260℃，反应压力 1.8~2.2Mpa，催化剂床层空速选择范围 5000~9000h⁻¹；

第二步乙烯氧化反应壳侧床层的反应条件为：温度 190~220℃，反应压力 1.0~3.0Mpa，催化剂床层空速 2000~10000h⁻¹；

进一步地，第二步乙烯氧化反应壳侧床层的反应条件为：温度 200~210℃，反应压力 1.8~2.2Mpa，催化剂床层空速 6000~8000h⁻¹。

8.根据权利要求 6 所述的工艺，其特征在于，环氧乙烷吸收及汽提阶段，主吸收段吸收压力 1.7~2.0Mpa，吸收温度 30~40℃。

9.根据权利要求 6 所述的工艺，其特征在于，二氧化碳吸收及汽提阶段，二氧化碳吸收及汽提阶段，压缩机出口比进口升压~0.3Mpa，所述二氧化碳吸收塔吸收温度控制范围 20~40℃，吸收压力 1.8~2.2Mpa。

10.根据权利要求 6 所述的工艺，其特征在于，二氧化碳吸收及汽提阶段，所述吸收液选自聚乙二醇二甲醚、N-甲基二乙醇胺或二乙醇胺中的一种或几种；

进一步地，所述吸收液为聚乙二醇二甲醚，所述吸收液中聚乙二醇二甲醚活性组分≥99%，水分≤1.0%。

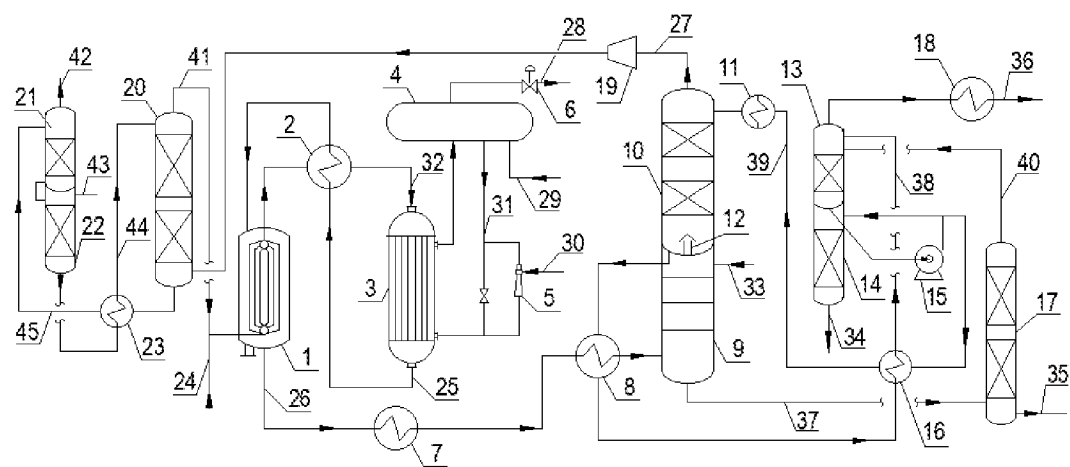


图 1

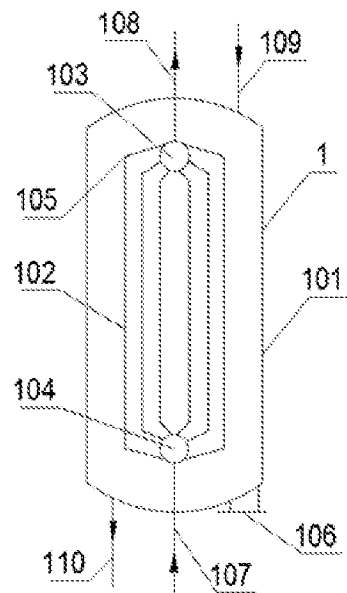


图 2

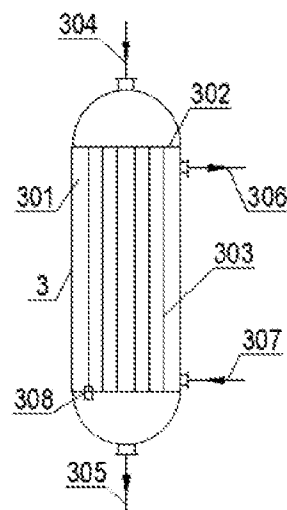


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/070271

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J8/06(2006.01)i; B01D53/14(2006.01)i; C07D301/10(2006.01)i; C07D301/32(2006.01)i; C07D303/04(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J8/-, B01D53/-, C07D301/-, C07D303/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNXTX, DWPL, WPABS, WPABSC, ENTXTC, ENTXT, ISI Web of Science, 中国期刊网全文数据库, CJFD: 上海润和盛建工程科技有限公司, 乙烯, 烯烃, 空气, 氧气, 氧化, O₂, 环氧乙烷, 环氧丙烷, 环氧烷, 环氧化, 两步, 两级, 两个, 串联, 偶联, 列管反应器, 管式反应器, 管壳, 管程, 等温, 气气, 水气, 水汽, 二氧化碳, 汽提, 闪蒸, 吸收, 解析, ethylene, olefin, air, oxygen, oxide, oxidation, oxidizing, oxidizing ethylene, ethylene oxide, isothermal, tubular reactor, tube reactor, reaction unit, two-step, second-step, double-stage, series, coupling, water-gas, gas-gas, absorption, absorb+, carbon dioxide, strip+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116764550 A (SHANGHAI RUNHE SHENGJIAN ENGINEERING TECHNOLOGY CO., LTD.) 19 September 2023 (2023-09-19) claims 1-10	1-10
A	CN 103896883 A (TIANJIN TAIHENG GASES CO., LTD.) 02 July 2014 (2014-07-02) description, paragraphs 4-6	1-10
A	CN 111569787 A (WANHUA CHEMICAL GROUP CO., LTD.) 25 August 2020 (2020-08-25) entire document	1-10
A	CN 113559675 A (BEIJING NUOWEI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 October 2021 (2021-10-29) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 March 2024

Date of mailing of the international search report

20 March 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 211445577 U (SANJIANG LETIAN CHEMICAL CO., LTD.) 08 September 2020 (2020-09-08) entire document	1-10
A	CN 2764474 Y (CHINA HUANQIU CONTRACTING & ENGINEERING CORP.) 15 March 2006 (2006-03-15) entire document	1-10
A	JP H0753536 A (DOW CHEMICAL CO.) 28 February 1995 (1995-02-28) entire document	1-10
A	US 2016052900 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.) 25 February 2016 (2016-02-25) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2024/070271

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116764550	A	19 September 2023	None			
CN	103896883	A	02 July 2014	None			
CN	111569787	A	25 August 2020	CN	111569787	B	22 April 2022
CN	113559675	A	29 October 2021	None			
CN	211445577	U	08 September 2020	None			
CN	2764474	Y	15 March 2006	None			
JP	H0753536	A	28 February 1995	EP	0583828	A2	23 February 1994
				EP	0583828	A3	30 March 1994
				EP	0583828	B1	24 April 1996
				US	5233060	A	03 August 1993
				CA	2103973	A1	14 February 1994
				CA	2103973	C	03 November 1998
				JP	2972496	B2	08 November 1999
				DE	69302342	D1	30 May 1996
				DE	69302342	T2	28 November 1996
US	2016052900	A1	25 February 2016	US	9518036	B2	13 December 2016
				JP	2014198694	A	23 October 2014
				JP	6174352	B2	02 August 2017
				EP	2980081	A1	03 February 2016
				EP	2980081	A4	07 December 2016
				EP	2980081	B1	15 June 2022
				TW	201439073	A	16 October 2014
				WO	2014157699	A1	02 October 2014

A. 主题的分类

B01J8/06(2006.01)i; B01D53/14(2006.01)i; C07D301/10(2006.01)i; C07D301/32(2006.01)i; C07D303/04(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

B01J8/-, B01D53/-, C07D301/-, C07D303/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNTEXT, DWPI, WPABS, WPABSC, ENTXTC, ENTXT, ISI Web of Science, 中国期刊网全文数据库: 上海润和盛建工程科技有限公司, 乙烯, 烯烃, 空气, 氧气, 氧化, O2, 环氧乙烷, 环氧丙烷, 环氧烷, 环氧化, 两步, 两级, 两个, 串联, 偶联, 列管反应器, 管式反应器, 管壳, 管程, 等温, 气气, 水气, 水汽, 二氧化碳, 汽提, 闪蒸, 吸收, 解析, ethylene, olefin, air, oxygen, oxide, oxidation, oxidizing, oxidizing ethylene, ethylene oxide, iso-thermal, tubular reactor, tube reactor, reaction unit, two-step, second-step, double-stage, series, coupling, water-gas, gas-gas, absorption, absorb+, carbon dioxide, strip+

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116764550 A (上海润和盛建工程科技有限公司) 2023年9月19日 (2023 - 09 - 19) 权利要求1-10	1-10
A	CN 103896883 A (天津市泰亨气体有限公司) 2014年7月2日 (2014 - 07 - 02) 说明书第4-6段	1-10
A	CN 111569787 A (万华化学集团股份有限公司) 2020年8月25日 (2020 - 08 - 25) 全文	1-10
A	CN 113559675 A (北京诺维新材科技有限公司) 2021年10月29日 (2021 - 10 - 29) 全文	1-10
A	CN 211445577 U (三江乐天化工有限公司) 2020年9月8日 (2020 - 09 - 08) 全文	1-10
A	CN 2764474 Y (中国寰球工程公司) 2006年3月15日 (2006 - 03 - 15) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“p” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2024年3月11日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月20日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

钱林

电话号码 (+86) 010-53962734

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	JP H0753536 A (DOW CHEMICAL CO.) 1995年2月28日 (1995 - 02 - 28) 全文	1-10
A	US 2016052900 A1 (NIPPON CATALYTIC CHEM. IND.) 2016年2月25日 (2016 - 02 - 25) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/070271

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116764550	A	2023年9月19日	无			
CN	103896883	A	2014年7月2日	无			
CN	111569787	A	2020年8月25日	CN	111569787	B	2022年4月22日
CN	113559675	A	2021年10月29日	无			
CN	211445577	U	2020年9月8日	无			
CN	2764474	Y	2006年3月15日	无			
JP	H0753536	A	1995年2月28日	EP	0583828	A2	1994年2月23日
				EP	0583828	A3	1994年3月30日
				EP	0583828	B1	1996年4月24日
				US	5233060	A	1993年8月3日
				CA	2103973	A1	1994年2月14日
				CA	2103973	C	1998年11月3日
				JP	2972496	B2	1999年11月8日
				DE	69302342	D1	1996年5月30日
				DE	69302342	T2	1996年11月28日
US	2016052900	A1	2016年2月25日	US	9518036	B2	2016年12月13日
				JP	2014198694	A	2014年10月23日
				JP	6174352	B2	2017年8月2日
				EP	2980081	A1	2016年2月3日
				EP	2980081	A4	2016年12月7日
				EP	2980081	B1	2022年6月15日
				TW	201439073	A	2014年10月16日
				WO	2014157699	A1	2014年10月2日