

(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
2021 年 3 月 4 日 (04.03.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/036238 A1

(51) 国际专利分类号:
B01D 53/14 (2006.01) **C07D 303/04** (2006.01)
C07D 301/32 (2006.01) **C07D 317/38** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/080560

(22) 国际申请日: 2020 年 3 月 23 日 (23.03.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910786256.2 2019年8月23日 (23.08.2019) CN
201910785196.2 2019年8月23日 (23.08.2019) CN

(71) 申请人: 中国科学院过程工程研究所 (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。

(72) 发明人: 成卫国(CHENG, Weiguo); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。董丽(DONG, Li); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。褚俊杰(CHU, Junjie); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。张增亮(ZHANG, Zengliang); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。苏倩(SU, Qian); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。陈嵩嵩

(CHEN, Songsong); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。刘一凡(LIU, Yifan); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。张香平(ZHANG, Xiangping); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。张锁江(ZHANG, Suojia); 中国北京市海淀区中关村北二条1号, Beijing 100190 (CN)。

(74) 代理人: 北京品源专利代理有限公司(BEYOND ATTORNEYS AT LAW); 中国北京市海淀区莲花池东路39号西金大厦6层, Beijing 100036 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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,

(54) Title: COMPOSITE ABSORBENT AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种复合吸收剂及其用途

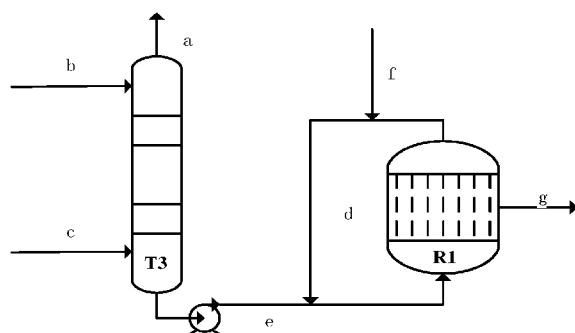


图 2

(57) Abstract: Disclosed are a composite absorbent and a method for using same in the absorption and conversion of ethylene oxide for the coupling co-production of ethylene carbonate. The composite absorbent comprises an ionic liquid and ethylene carbonate, wherein the ionic liquid is an imidazole ionic liquid, a quaternary ammonium ionic liquid and a quaternary phosphonium ionic liquid. The composite absorbent is used for absorbing ethylene oxide and carbon dioxide, and is also used in the absorption and conversion of ethylene oxide for the coupling co-production of ethylene carbonate.

(57) 摘要: 一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法。复合吸收剂包括离子液体和碳酸乙烯酯, 离子液体为咪唑类、季铵类和季磷类离子液体。将上述复合吸收剂用来吸收环氧乙烷和二氧化碳, 还用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯。

IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))。

一种复合吸收剂及其用途

技术领域

本申请属于化工技术领域，例如涉及一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，以及一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷分离纯化的方法。

背景技术

被称为 21 世纪绿色化工原料的碳酸乙烯酯是一种应用十分广泛的化工中间体和优良溶剂。合成碳酸乙烯酯的原料之一环氧乙烷主要利用乙烯在含银催化剂作用下氧化生成环氧乙烷，在制备环氧乙烷的过程中同时会存在甲烷、乙烷等杂质气体。为了得到精制的环氧乙烷，工业上常常利用吸收法将环氧乙烷从混合气中吸收下来，然后经过汽提、浓缩等过程精制得到高纯度的环氧乙烷；精制的环氧乙烷与二氧化碳在反应釜中催化合成碳酸乙烯酯。

同时，环氧乙烷(EO)也是一种重要的石化产品，具有优良的杀菌消毒效果，主要用于洗涤、制药和印染行业。目前，环氧乙烷的主要生产方法为乙烯氧化法，乙烯和氧气在银催化剂条件下生成环氧乙烷，但是由于转化率和选择性较低，生成环氧乙烷的同时还会有部分甲烷、乙烷、二氧化碳等气体的生成以及未参与反应的乙烯存在，工业上为了制得较纯的环氧乙烷，通常使用水为吸收剂，然后经过解吸、浓缩、精制获得较纯的环氧乙烷。

水为吸收剂的工艺目前存在流程复杂、操作弹性差、能耗高等问题，国内外许多专利针对这一点做出了改进的措施。US3948621A1 公开了以甲醇作为吸收剂，用于分离提纯环氧乙烷，此吸收剂吸收效果好，而且在解吸过程中能耗低，但是甲醇易与环氧乙烷反应，吸收温度需严格控制，而且解吸时甲醇易随

解吸气挥发而流失。US4221727A1 公开了一种以碳酸乙烯酯为吸收剂吸收分离环氧乙烷，以碳酸乙烯酯为吸收剂不仅吸收效果好，而且在吸收过程中能够避免副反应发生，但是在解吸过程中，解吸温度为 150℃，压力为 5 kPa，此时部分碳酸乙烯酯会随解吸气挥发，造成溶剂损失。类似地，US5559255A 公开了采用碳酸丙烯酯作为吸收剂，CN102911137A 公开了以碳酸乙烯酯与水的混合液作为环氧乙烷吸收剂，但都未解决气提过程中溶剂挥发损失问题。CN109422708A 公开了一种以三乙二醇二甲醚和离子液体为吸收剂的方法等。这些吸收剂提高了对环氧乙烷的吸收能力和选择性，但是在整个工艺流程中，汽提环氧乙烷的过程仍然消耗大量能量，而且工艺流程复杂、设备造价高、一次性投资大。

因此，为了更好地实现乙烯氧化后的混合气中环氧乙烷的吸收和碳酸乙烯酯的生产，仍需要新型吸收剂和工艺，使之既能够高效吸收环氧乙烷，又能够解决汽提过程中能耗大的问题。

发明内容

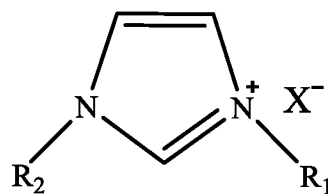
本申请的目的包括提供一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法。本申请利用离子液体和碳酸乙烯酯的复合吸收剂进行环氧乙烷和二氧化碳的吸收，在吸收的过程中离子液体还可以作为催化剂，将吸收得到的环氧乙烷和二氧化碳反应生产碳酸乙烯酯，这样既提高了环氧乙烷的吸收效果，也减少了环氧乙烷解吸精制的过程，吸收的同时实现预转化，降低了能耗，具有较好的工业应用价值。

本申请的目的还包括提供一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷分离纯化的方法，所述吸收剂包括离子液体和碳酸乙烯酯，所述离子液体的结构如式 I 所

示。本申请复合吸收剂中含有特定结构的离子液体，将该复合吸收剂用于分离纯化环氧乙烷时能够有效提高环氧乙烷的吸收率和该复合吸收剂的循环利用率，降低成本，减少能耗。

为达此目的，本申请采用以下技术方案：

第一方面，本申请提供一种复合吸收剂，所述复合吸收剂包括离子液体和碳酸乙烯酯，所述离子液体的结构如式 I 所示：



式 I

其中，式 I 中的 R_1 和 R_2 各自独立地选自取代或未取代的 C1-C6 烷基、取代或未取代的 C2-C6 烯基、取代或未取代的 C2-C6 炔基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C3-C30 杂芳基或取代或未取代的 C1-C6 烷氧基中的任意一种；

式 I 中的阴离子 X^- 选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 Tf_2N^- 、 $RCOO^-$ 、 Cl^- 或 Br^- 中的任意一种； R 选自烷基、烯基或炔基中的任意一种。

本申请所用术语“C1-C6 烷基”是指具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷基，非限制性地包括甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、特丁基、正戊基、异戊基、正己基等。术语“C2-C6 烯基”是指具有 2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烯基，其分子链中至少包括一个双键，非限制性地包括 $-CH=CH(CH_3)$ 、 $-CH=C(CH_3)_2$ 、 $-C(CH_3)=CH_2$ 、 $-C(CH_3)=CH(CH_3)$ 、 $-C(CH_2CH_3)=CH_2$ 、丁二烯基、戊二烯基或己二烯基等。术语“C2-C6 炔基”是指具有 2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链炔基，非限制性地包括

-C≡CH、-C≡C(CH₃)、-C≡C(CH₂CH₃)、-CH₂C≡CH、-CH₂C≡C(CH₃)或-CH₂C≡C(CH₂CH₃)等。术语“C6-C30 芳基”是具有 6-30 个碳原子的芳基，例如可以包含 6 个、12 个或 18 个碳原子等，非限制性地包括苯基、萘基或联苯基等。术语“C3-C30 杂芳基”是指单环、双环或三环等的具有 3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或 30 等个环原子的芳族环体系，并且其含有至少一个可以相同或不同的杂原子，所述杂原子是诸如氧、氮或硫，并且此外在各个情况中可以是苯并稠合的，非限制性地包括噻吩基、呋喃基、吡咯基、噁唑基、噻唑基、咪唑基、吡唑基、异噁唑基、异噻唑基、噁二唑基、三唑基、苯并呋喃基、苯并噻吩基、苯并噁唑基、苯并异噁唑基、苯并咪唑基、苯并三唑基、吲唑基、吲哚基、异吲哚基、吡啶基、哒嗪基、嘧啶基、吡嗪基、三嗪基、喹啉基、喹唑啉基、异喹啉基等。术语“C1-C6 烷氧基”是指具有 1、2、3、4、5 或 6 个碳原子的直链或支链烷氧基，非限制性地包括甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基或特丁氧基等。

本发明含有所述离子液体的复合吸收剂不仅对环氧乙烷具有较高的吸收能力而且可以显著增加环氧乙烷吸收分离的选择性，同时还能有效降低吸收剂的蒸汽压，减少解吸过程中溶剂的损失，具有工艺流程简单、操作弹性高、能耗低、吸收效果显著等特点，工业应用前景较好。

可选地，阴离子 X⁻选自 BF₄⁻、PF₆⁻、Tf₂N⁻或 RCOO⁻中的任意一种，可选为所述阴离子 X⁻为 BF₄⁻或 PF₆⁻。

可选地，R₁ 和 R₂ 中所述取代的基团各自独立地选自羟基、氨基、硝基、醛基、酯基、羧基或巯基中的任意一种。

可选地，R₁ 和 R₂ 中所述取代的基团为羟基或氨基。

作为本发明的可选技术方案，所述离子液体选自 1-羟乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-胺乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-胺乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-羟乙基-3-乙基咪唑六氟磷酸盐或 1-羟乙基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述离子液体在所述复合吸收剂中的质量占比为 10-60%，例如可以是 10%、12%、15%、17%、19%、20%、23%、25%、27%、30%、33%、35%、37%、38%、40%、42%、45%、49%、50%、53%、55%、59% 或 60% 等，可选为 30-50%。

本发明优选将离子液体和碳酸乙烯酯的质量比控制在上述范围，是由于当离子液体含量过高，复合吸收剂的粘度增加，无法和环氧乙烷充分接触，可能会降低环氧乙烷的吸收效率，而如果离子液体含量过低，那么复合吸收剂的选择吸收性减弱，也会影响环氧乙烷的吸收效果。

第二方面，本发明还提供了一种环氧乙烷分离纯化的方法，所述方法使用如第一方面所述的复合吸收剂。

本发明所述环氧乙烷分离纯化的方法使用所述离子液体和碳酸乙烯酯的复合吸收剂，能有效提高对原料气中环氧乙烷的吸收能力，简化工艺流程，增加装置的操作弹性，减少能耗，为连续化生产纯化环氧乙烷提供了技术支撑。

可选地，所述方法包括如下步骤：将所述复合吸收剂与含有环氧乙烷的原料气接触，脱环氧乙烷后的贫混合气返回乙烯氧化阶段，富环氧乙烷吸收液进行解吸得到环氧乙烷。

本发明所述原料气的组分及其摩尔百分含量分别为：环氧乙烷 2.6%、甲烷 52.77%、乙烯 32.53%、氧气 4.9%、二氧化碳 1.5%、氩气 4.18%、氮气 1% 和乙烷 0.52% 组成。本发明使用的所述原料气中环氧乙烷的含量低，而通过离子液

体和碳酸乙烯酯的复合吸收剂进行分离纯化，能得到纯度较高的环氧乙烷，吸收效率得到显著提高。

可选地，所述方法包括如下步骤：将所述复合吸收剂与含有环氧乙烷的原料气在吸收塔内逆流充分接触，塔顶脱环氧乙烷后的贫混合气经过处理后返回乙烯氧化阶段，塔釜富环氧乙烷吸收液经换热后进入解吸塔，解吸后气相塔顶采出，得到环氧乙烷，解吸后液相的解吸贫液从塔釜经过换热后返回吸收塔。

可选地，所述原料气中环氧乙烷摩尔浓度为 0.1-5%，例如可以是 0.1%、0.3%、0.5%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%、1.5%、2%、2.5%、2.6%、2.8%、2.8%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%或 5%等，可选为 2-3%。

可选地，所述原料气的进气温度为 40-100℃，例如可以是 40℃、42℃、43℃、45℃、48℃、50℃、51℃、56℃、59℃、60℃、65℃、68℃、70℃、72℃、73℃、75℃、78℃、79℃、80℃、83℃、85℃、87℃、90℃、92℃、95℃、97℃、99℃或 100℃等，可选为 50-80℃。

可选地，所述吸收塔的操作压力为 0.1-5 MPa，例如可以是 0.1 MPa、0.2 MPa、0.3 MPa、0.5 MPa、0.8 MPa、1.0 MPa、1.2 MPa、1.5 MPa、1.9 MPa、2.0 MPa、2.3 MPa、2.5 MPa、2.6 MPa、2.9 MPa、3.0 MPa、3.5 MPa、3.8 MPa、4.0 MPa、4.2 MPa、4.5 MPa 或 5.0 MPa 等，可选为 1-3 MPa。

可选地，所述吸收塔的操作温度为 40-100℃，例如可以是 40℃、42℃、43℃、45℃、48℃、50℃、51℃、56℃、59℃、60℃、65℃、68℃、70℃、72℃、73℃、75℃、78℃、79℃、80℃、83℃、85℃、87℃、90℃、92℃、95℃、97℃、99℃或 100℃等，可选为 50-80℃。

可选地，所述复合吸收剂与所述原料气的摩尔比为(1-4):1，例如可以是 1:1、1.5:1、1.7:1、2:1、2.1:1、2.3:1、2.5:1、2.6:1、2.7:1、2.8:1、2.9:1、3:1、3.2:1、

3.5:1、3.6:1、3.9:1 或 4:1 等，可选为(2-3):1。

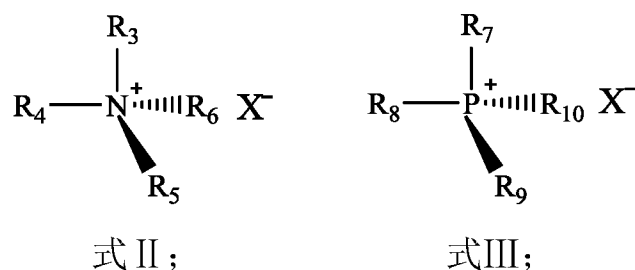
可选地，所述解吸塔的操作压力为 10-150 kPa，例如可以是 10 kPa、12 kPa、15 kPa、18 kPa、20 kPa、25 kPa、30 kPa、36 kPa、38 kPa、40 kPa、45 kPa、48 kPa、50 kPa、52 kPa、55 kPa、60 kPa、62 kPa、65 kPa、70 kPa、75 kPa、80 kPa、85 kPa、90 kPa、94 kPa、100 kPa、110 kPa、120 kPa、130 kPa、135 kPa、140 kPa、145 kPa 或 150 kPa 等，可选为 50-150 kPa。

可选地，所述解吸塔的操作温度为 80-150℃，例如可以是 80℃、84℃、85℃、87℃、89℃、90℃、95℃、98℃、100℃、105℃、108℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、134℃、140℃、145℃、148℃或 150℃等，可选为 90-130℃。

可选地，所述解吸塔的塔釜的解吸贫液换热至 50-80℃后循环回所述吸收塔，例如可以是 50℃、53℃、54℃、55℃、57℃、60℃、63℃、65℃、68℃、70℃、72℃、73℃、75℃、78℃、79℃或 80℃等。

可选地，所述吸收塔的塔釜的富环氧乙烷吸收液换热至 90-130℃后进入所述解吸塔，例如可以是 90℃、92℃、93℃、95℃、98℃、99℃、100℃、102℃、105℃、108℃、110℃、115℃、118℃、120℃、124℃、125℃、126℃、128℃、129℃或 130℃等。

第三方面，本发明提供一种复合吸收剂，所述复合吸收剂包括离子液体和碳酸乙烯酯，所述离子液体的结构如式 II 或式 III 所示：



式 II 中的 R₃、R₄、R₅ 和 R₆ 各自独立地选自取代或未取代的 C1-C6 烷基、

取代或未取代的 C2-C6 烯基、取代或未取代的 C2-C6 炔基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C3-C30 杂芳基或取代或未取代的 C1-C6 烷氧基中的任意一种；

式III中的 R_7 、 R_8 、 R_9 和 R_{10} 各自独立地选自取代或未取代的 C1-C6 烷基、取代或未取代的 C2-C6 烯基、取代或未取代的 C2-C6 炔基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C3-C30 杂芳基或取代或未取代的 C1-C6 烷氧基中的任意一种；

式II和式III中的阴离子 X^- 各自独立地选自 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 中的任意一种。

本申请利用离子液体和碳酸乙烯酯的复合吸收剂进行环氧乙烷和二氧化碳的吸收，在吸收的过程中离子液体还可以作为催化剂，将吸收得到的环氧乙烷和二氧化碳反应生产碳酸乙烯酯，这样既提高了环氧乙烷的吸收效果，也减少了环氧乙烷解吸精制的过程，吸收的同时实现预转化，降低了能耗，具有较好的工业应用价值。

本申请所述复合吸收剂中离子液体的阴离子选自特定的 Cl^- 、 Br^- 或 I^- 中的任意一种，这是由于离子液体的阳离子能够造成环氧乙烷 C-O 键的极化，与此同时卤素离子进攻环氧环中空间位阻较小的 β -碳原子，两种作用同时进行造成了环氧乙烷容易开环和二氧化碳反应生成碳酸乙烯酯。

可选地，式I、式II和式III中，所述取代的基团各自独立地选自羟基、氨基、硝基、醛基、酯基、羧基、亚硝基、酰胺基或羰基中的任意一种。

可选地，所述离子液体与碳酸乙烯酯质量比为 1:(1-10)，例如可以是 1:1、1:2、1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9 或 1:10 等。

本申请可选将离子液体和碳酸乙烯酯的质量比控制在上述范围，是由于当离子液体含量过高，复合吸收剂的粘度增加，无法和环氧乙烷充分接触，可能

会降低环氧乙烷的吸收效率，而如果离子液体含量过低，那么复合吸收剂的选择吸收性减弱，会影响环氧乙烷的吸收效果，同时离子液体含量过低，吸收预反应阶段，环氧乙烷和二氧化碳环加成反应的催化效率会明显降低。

第四方面，本申请还提供了一种环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，所述方法使用如第一方面或第三方面所述的复合吸收剂。

本申请创造性地采用离子液体和碳酸乙烯酯复合作为吸收剂将环氧乙烷进行吸收转化耦合，实现一步吸收转化环氧乙烷，有效减少了装置的能耗和费用。

可选地，所述方法包括如下步骤：将所述复合吸收剂与含有环氧乙烷的原料气接触，得到的富环氧乙烷吸收液进入主反应器中，得到碳酸乙烯酯。

本申请所述原料气的组分及其摩尔百分含量分别为：环氧乙烷 2.6%、甲烷 52.77%、乙烯 32.53%、氧气 4.9%、二氧化碳 1.5%、氩气 4.18%、氮气 1%和乙烷 0.52%组成。本申请所述原料气为乙烯氧化后的混合气，原料气中同时存在环氧乙烷和二氧化碳，在吸收过程中，离子液体不仅能够有效吸收环氧乙烷和二氧化碳，还能够催化两者反应生成碳酸乙烯酯，在吸收的同时实现了制备碳酸乙烯酯的预反应，降低了能耗，还降低后段羰基化主反应单元环氧乙烷尾气含量，保证安全，具有较好的工业应用价值。

本申请中所述预反应的环氧乙烷转化率为 2-35%，例如可以是 2%、5%、8%、10%、12%、15%、20%、23%、27%、30%或 35%等。

本申请所述预反应阶段环氧乙烷的转化率仅为 2-35%，是由于预反应阶段无法提供过量的二氧化碳，而且催化剂在预反应的温度下无法达到最佳转化率，造成了预反应阶段环氧乙烷的转化率较低。

可选地，所述方法包括如下步骤：将所述复合吸收剂与含有环氧乙烷原料气在吸收塔内逆流充分接触，塔顶脱环氧乙烷后的贫混合气经过处理后返回乙烯氧化阶段，塔釜富环氧乙烷吸收液经换热后进入主反应器反应得到反应液，将得到的包含离子液体的反应液一部分作为吸收液循环，另一部分经过处理后得到高纯度的碳酸乙烯酯。

需要说明的是，在所述反应阶段会向主反应器中添加二氧化碳，使二氧化碳的量相对于环氧乙烷是充足的，即能满足有足够多的二氧化碳和吸收得到的环氧乙烷反应生成碳酸乙烯酯。

本申请所述主反应器中，离子液体催化吸收得到的环氧乙烷和二氧化碳反应生产碳酸乙烯酯。对于乙烯氧化后的尾气处理工艺，目前采用吸收塔将环氧乙烷吸收下来，经过汽提、精制后进入反应器生成碳酸乙烯酯。而本申请首次创造性使用碳酸乙烯酯和离子液体的复合吸收剂来吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯，不仅对环氧乙烷具有较高吸收性能，而且离子液体还具有蒸汽压低和比热容小等优良性能，在完全反应后，产物可作为吸收剂再次循环至吸收塔内循环使用，简化了分离循环过程。对于工艺流程，本申请所述方法将吸收和转化直接耦合，实现一步生产碳酸乙烯酯，不仅工作量小，设备造价低，而且减少汽提过程，降低能耗，实现了经济高效和节能环保的要求。

可选地，所述复合吸收剂与所述含有环氧乙烷原料气的质量比（液气质量比）为(1-5):1，例如可以是 1:1、1.5:1、2:1、2.3:1、3:1、3.5:1、4:1 或 5:1 等，可选为(2-3):1。

可选地，所述吸收塔的操作压力为 1-5 MPa，例如可以是 1 MPa、1.5 MPa、2 MPa、2.3 MPa、3 MPa、3.5 MPa、4 MPa、4.6 MPa 或 5 Mpa 等，可选 1.5-2.5 MPa。

可选地,所述吸收塔的操作温度为 50-100℃,例如可以是 50℃、60℃、70℃、80℃、90℃或 100℃等,可选为 60-80℃。

可选地,所述主反应器的反应压力为 1-5 MPa,例如可以是 1 MPa、1.2 MPa、2 MPa、2.5 MPa、3 MPa、3.4 MPa、4 MPa、4.5 MPa 或 5 MPa 等,可选 2-3 MPa。

可选地,所述主反应器的反应温度为 80-300℃,例如可以是 80℃、90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃、250℃、260℃、270℃、280℃、290℃或 300℃等,可选为 100-200℃。

可选地,所述反应的时间为 0.5-5 h,例如可以是 0.5 h、1 h、1.5 h、2 h、2.5 h、3 h、3.5 h、4 h、4.5 h 或 5 h 等,可选为 1-3 h。

可选地,所述富环氧乙烷吸收液换热至 100-200℃后进入主反应器,例如可以是 100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃、190℃或 200℃等。

可选地,所述反应液的一部分进入吸收塔前降温至 60-80℃,例如可以是 60℃、62℃、65℃、68℃、70℃、73℃、76℃或 80℃等。

相对于现有技术,本申请具有以下有益效果:

(1) 本申请利用离子液体和碳酸乙烯酯的复合吸收剂进行环氧乙烷和二氧化碳的吸收,在吸收的过程中离子液体还可以作为催化剂,将吸收得到的环氧乙烷和二氧化碳反应生产碳酸乙烯酯,这样既提高了环氧乙烷的吸收效果,也减少了环氧乙烷解吸精制的过程,吸收的同时实现预转化,降低了能耗,具有较好的工业应用价值;

(2) 本申请首次创造性使用碳酸乙烯酯和离子液体的复合吸收剂来吸收转

化耦合联产碳酸乙烯酯，不仅对环氧乙烷具有较高吸收性能，而且离子液体还具有蒸汽压低和比热容小等优良性能，在完全反应后，产物可作为吸收剂再次循环至吸收塔内循环使用，简化了分离循环过程。对于工艺流程，本申请所述方法将吸收和转化直接耦合，实现一步生产碳酸乙烯酯，不仅工作量小，设备造价低，而且减少汽提过程，降低能耗，实现了经济高效和节能环保的要求；

(3) 本申请所述复合吸收剂在用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的过程中，在吸收阶段，环氧乙烷的吸收率均能达到 98.5%以上，在主反应阶段，环氧乙烷的转化率最高可达 99.2%，选择性也均在 92%以上。

(4) 本申请提供了一种含有离子液体和碳酸乙烯酯的复合吸收剂，能够增加对环氧乙烷吸收分离的选择性，同时也能有效降低复合吸收剂的蒸气压，减少解吸过程中的溶剂损失，具有工艺流程简单、操作弹性高、能耗低、吸收效果显著等特点，工业应用前景较好；

(5) 本申请将上述复合吸收剂用来分离纯化环氧乙烷，环氧乙烷的脱除率可达 88.8%-99.8%，有效提高了对原料气中环氧乙烷的吸收能力，同时，解吸塔塔顶得到的环氧乙烷的纯度均在 80%以上，有效提高了复合吸收剂对环氧乙烷选择吸收的能力，利用本申请所述复合吸收剂分离纯化环氧乙烷简化了工艺流程，增加装置的操作弹性，减少能耗，为连续化生产纯化环氧乙烷提供技术支撑。

附图说明

图 1 是本申请所述环氧乙烷分离纯化的流程示意图。

其中，T1 为环氧乙烷吸收塔，T2 为环氧乙烷解吸塔，E1 为环氧乙烷富液贫液换热器，E2 为环氧乙烷贫液冷却器，E3 为环氧乙烷富液加热器，1 为含有

环氧乙烷的原料气，2 为复合吸收剂，3 为富环氧乙烷吸收液，4 为换热后的富环氧乙烷吸收液，5 为解吸贫液，6 为换热后的解吸贫液，7 为解吸后的环氧乙烷气体，8 为脱环氧乙烷后的贫混合气。

图 2 是本申请所述环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的流程示意图。

其中，T3 为环氧乙烷吸收塔，R1 为环氧乙烷反应器，a 为脱环氧乙烷混合气，b 为复合吸收剂，c 为含环氧乙烷的原料气，d 为循环 CO₂ 气体，e 为富含环氧乙烷的吸收液，f 为新鲜 CO₂ 气体，g 为碳酸乙烯酯产品。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

实施例 a1

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 80℃ 含 2.26 mol% 环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，复合吸收剂离子液体 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑溴([Hemim]Br)与碳酸乙烯酯以 1:10 的质量比混合均匀后从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 80℃，操作压力为 2 MPa，液气质量比为 3，吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 28.8%，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 69 ppm，此时吸收率为 99.9%。

将上述吸收液加入到反应器中，升高反应温度为 125℃，压力为 2 MPa 下反应 1 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 95.2%，选择性为 99.8%。

实施例 a2

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸

乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 80℃ 含 2.26 mol% 环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，复合吸收剂离子液体 1-己基-3-甲基咪唑溴([Hmim]Br)与碳酸乙烯酯以 1:10 的质量比混合均匀后从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 80℃，操作压力为 2 MPa，液气质量比为 3，吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 15.8%，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 227 ppm，此时吸收率为 99.5%。

将上述吸收液加入到反应器中，升高反应温度为 120℃，压力为 2 MPa 下反应 3 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 52.5%，选择性为 99.8%。

实施例 a3

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 80℃ 含 2.26 mol% 环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，复合吸收剂离子液体 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑溴([Hemim]Br)与碳酸乙烯酯以 1:9 的质量比混合均匀后从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 80℃，操作压力为 2 MPa，液气质量比为 3，吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 32.2%，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 44 ppm，此时吸收率为 99.9%。

将上述吸收液加入到反应器中，升高反应温度为 120℃，压力为 2 MPa 下反应 1 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 99.2%，选择性为 99.8%。

实施例 a4

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 80℃ 含 2.26 mol% 环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，复合吸收剂离子液体 2-羟乙基三丁基溴化铵(HETBAB)与碳酸乙烯酯以 1:10 的质量比混合均

匀后从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 80℃，操作压力为 2 MPa，液气质量比为 3，吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 29.2%，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 55 ppm，此时吸收率为 99.9%。

将上述吸收液加入到反应器中，升高反应温度为 125℃，压力为 2 MPa 下反应 1 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 95.8%，选择性为 99.8%。

实施例 a5

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 80℃ 含 2.26 mol%环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，复合吸收剂离子液体亚乙基双(三苯基溴化磷鎓)(E[TPB])与碳酸乙烯酯以 1:10 的质量比混合均匀后从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 80℃，操作压力为 3 MPa，液气质量比为 3，吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 25.6%，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 95 ppm，此时吸收率为 99.8%。

将上述吸收液加入到反应器中，升高反应温度为 160℃，压力为 3 MPa 下反应 3 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 92.9%，选择性为 99%。

实施例 a6

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 60℃ 含 2.26 mol%环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，复合吸收剂离子液体 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑溴([Hemim]Br)与碳酸乙烯酯以 1:1 的质量比混合均匀后从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 60℃，操作压力为 2MPa，液气质量比为 2，其中，吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 18.2%，吸收塔 2 塔顶环氧乙烷的浓度 152 ppm，此时吸收率为 99.4%。

将上述吸收液加入到反应器中，升高反应温度为 80℃，压力为 5 MPa 下反应 0.5 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 65.5%，选择性为 98.2%。

实施例 a7

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 100℃ 含 2.26 mol% 环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，复合吸收剂离子液体 1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑溴([Hemim]Br)与碳酸乙烯酯以 1:5 的质量比混合均匀后从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 100℃，操作压力为 2 MPa，液气质量比为 3，吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 30.1%，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 395ppm，此时吸收率为 98.5%。

将上述吸收液加入到反应器中，升高反应温度为 300℃，压力为 2 MPa 下反应 5 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 95.2%，选择性为 98.2%。

实施例 a8

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 60℃ 含 2.26 mol% 环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，复合吸收剂离子液体 2-羟乙基三丁基溴化铵(HETBAB)与碳酸乙烯酯以 1:7 的质量比混合均匀后从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 60℃，操作压力为 2 MPa，液气质量比为 2，其中，吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 17.2%，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 108 ppm，此时吸收率为 99.5%。

将上述吸收液加入到反应器中，升高反应温度为 200℃，压力为 1.5 MPa 下反应 2 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 85.1%，选择性为 92%。

实施例 a9

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，与实施例 a1 的区别仅在于：1-(2-羟乙基)-3-甲基咪唑溴 ([Hemim]Br)与碳酸乙烯酯的质量比为 1:12。

吸收预转化段环氧乙烷的转化率为 17%，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 158 ppm，此时吸收率 99.4%；将上述吸收液加入到反应器中，反应后经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 95.2%，选择性为 99.8%。

对比例 a1

本实施例提供了一种复合吸收剂及其用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，具体操作步骤如下：

将 80℃ 含 2.26 mol%环氧乙烷的原料气由塔底进入吸收塔，吸收剂碳酸乙烯酯从吸收塔(T1)塔顶进入，原料气与吸收剂逆流接触，吸收温度为 80℃，操作压力为 2 MPa，液气质量比为 3，吸收塔塔顶环氧乙烷的浓度 450 ppm，此时吸收率为 98.2%。

将上述吸收液加入到主反应器中，加入催化剂 1-丁基-3-甲基咪唑溴 ([bmim]Br)，升高反应温度为 120℃，压力为 2 MPa 下反应 3 h，经过检测所得，剩余环氧乙烷的转化率为 51.6%，选择性为 99.9%。

由实施例和检测结果可以看出，本申请所述复合吸收剂在用于环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的过程中，在吸收阶段，环氧乙烷的吸收率均能达到 98.5%以上，这说明采用离子液体和碳酸乙烯酯的复合吸收剂，对环氧乙烷具有较高的吸收能力，并且，由于离子液体具有蒸汽压低和比热容小等优良性能，在完全反应后产物可作为吸收剂再次循环至吸收塔内循环使用，简化了分离循环过程。在吸收阶段，环氧乙烷的转化率在 15.8-32.2%，在主反应阶段，

环氧乙烷的转化率最高可达 99.2%，选择性也均在 99%以上。对于整个工艺流程，本申请将吸收和转化环氧乙烷直接耦合，实现一步生产碳酸乙烯酯，不仅减少了工作量，降低了设备造价，而且还减少了汽提过程，降低了能耗，实现了经济高效和节能环保的要求。

相比实施例 a1，对比例 a1 在环氧乙烷的吸收阶段只采用了碳酸乙烯酯，然后通过主反应阶段添加催化剂来实现环氧乙烷和二氧化碳的酯化反应，从数据上可以看出，在吸收阶段，对比例 a1 中环氧乙烷的吸收率低于使用含离子液体的复合吸收剂对环氧乙烷的吸收效率，在主反应阶段，环氧乙烷的转化率也低于实施例 a1 中离子液体催化主反应的转化率。这说明在环氧乙烷吸收转化过程中添加离子液体，不仅能增强对环氧乙烷的选择吸收性，还对环氧乙烷和二氧化碳的酯化反应有较高的催化效率。

本申请所述环氧乙烷分离纯化的工艺流程如图 1 所示，具体包括以下步骤：将环氧乙烷的混合气 1 由塔底进入吸收塔 T1，复合吸收剂 2 从吸收塔 T1 塔顶进入，经吸收后测定吸收塔塔顶环氧乙烷 8 的含量。含环氧乙烷的复合吸收剂 3 经换热加热至一定温度得到温度较高的含环氧乙烷吸收剂 4 进入解吸塔 T2 中，通过解吸后得到塔顶环氧乙烷 7，脱气后的复合吸收剂 5 经过换热得到一定温度的复合吸收剂 6 进入吸收塔 T1 继续充当吸收剂循环使用。

实施例 b1:

本组实施例提供了一种复合吸收剂及其分离纯化环氧乙烷的方法。所述复合吸收剂由离子液体 1-羟乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐（[Hemim][PF₆]）与碳酸乙烯酯组成，将该复合吸收剂对含环氧乙烷原料气进行吸收与解吸，具体操作如下：

将 50℃ 含 2.26% 环氧乙烷的混合气由塔底进入吸收塔 T1，离子液体 [Hemim][PF₆] 与碳酸乙烯酯混合均匀后从吸收塔 T1 塔顶进入，经吸收后测定塔顶环氧乙烷的含量。含环氧乙烷的吸收剂经换热加热至一定温度进入 50 kPa 的解吸塔 T2 中，通过解吸后得到塔顶环氧乙烷的含量，脱气后的离子液体与碳酸乙烯酯经过换热到 50℃ 后进入吸收塔 T1 继续充当吸收剂循环使用。具体参数和相应的结果如下表 1 所示：

表 1

	吸收塔 温度℃	离子液 体含量	吸收塔压力 MPa	液气摩 尔比	吸收塔塔顶 EO(ppm)	解吸 温度℃	解吸塔 塔顶 EO%	EO 脱除率%
实施例 b1-1	50	30%	2	2	276	130	97.1	98.9
实施例 b1-2	50	40%	2	2	625	130	97.4	97.6
实施例 b1-3	50	50%	2	2	1007	130	97.8	96.1
实施例 b1-4	50	60%	2	2	1319	130	98.2	94.9
实施例 b1-5	50	20%	2	2	212	130	95.3	99.3
实施例 b1-6	60	40%	2	2.5	657	100	96	97.5

从表 1 中数据可以看出使用 1-羟乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐和碳酸乙烯酯复配得到的复合吸收剂分离纯化环氧乙烷的中环氧乙烷的脱除率可达 94.9%-99.3%，这表明离子液体的加入可以提高对环氧乙烷吸收分离能力，吸收效果显著；另外还能看出，使用上述复合吸收剂分离纯化环氧乙烷得到的解吸塔塔顶环氧乙烷的纯度均高于 95.3%，即对原料气中环氧乙烷的选择吸收性明显提高。

对比实施例 b1-1、实施例 b1-2、实施例 b1-3、实施例 b1-4 和实施例 b1-5 可以看出，随着离子液体含量的增加，解吸塔塔顶得到的 EO 的纯度呈现明显上升趋势。这说明离子液体含量越高，对原料气中环氧乙烷的选择吸收性越高。

对比实施例 b1-1、实施例 b1-2、实施例 b1-3 和实施例 b1-4 可以看出，随着离子液体含量的增加，EO 脱除率呈现下降趋势。这是由于离子液体粘度较大，当其含量较高时，影响对环氧乙烷的吸收效果。但是从实施例 b1-5 的数据中可以看出，离子液体含量太低会使得解吸塔塔顶得到的 EO 浓度明显降低，即降低了复合吸收剂对环氧乙烷的吸收选择性。

实施例 b2:

本组实施例提供了一种复合吸收剂及其分离纯化环氧乙烷的方法。所述复合吸收剂由离子液体 1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([Hemim][BF₄]) 与碳酸乙烯酯组成，并将该复合吸收剂对含环氧乙烷原料气进行吸收与解吸，具体操作如下：

将 60℃ 含 2.26% 环氧乙烷的混合气由塔底进入吸收塔 T1，离子液体 [Hemim][BF₄] 与碳酸乙烯酯混合均匀后从吸收塔 T1 塔顶进入，经吸收后测定塔顶环氧乙烷的含量。含环氧乙烷的吸收剂经换热加热至一定温度进入 60 kPa 的解吸塔 T2 中，通过解吸后得到塔顶环氧乙烷的含量，脱气后的离子液体与碳酸乙烯经过换热到 60℃ 后进入吸收塔 T1 继续充当吸收剂循环使用。具体参数和相应的结果如下表 2 所示：

表 2

	吸收塔 温度℃	离子液 体含量	吸收塔压力 MPa	液气比	吸收塔塔顶 EO(ppm)	解吸 温度℃	解吸塔塔顶 EO%	EO 脱除率%
实施例 b2-1	50	30%	2	2	117	130	82.4	99.6
实施例 b2-2	50	40%	2	2	327	130	83.5	98.7
实施例 b2-3	50	50%	2	2	620	130	85.1	97.6
实施例 b2-4	50	60%	2	2	887	130	86.1	96.6
实施例 b2-5	60	40%	2	2.5	271	100	83.2	98.9

实施例 b2-6	80	50%	2.5	3	1791	130	83.7	93.1
----------	----	-----	-----	---	------	-----	------	------

从表 2 中数据可以看出使用 1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和碳酸乙烯酯复配得到的复合吸收剂分离纯化环氧乙烷的中环氧乙烷的脱除率可达 93.1%-99.6%，这表明离子液体的加入可以提高对环氧乙烷吸收分离能力，吸收效果显著；同时，使用上述复合吸收剂分离纯化环氧乙烷得到的解吸塔塔顶环氧乙烷的纯度均高于 82.4%，即对原料气中环氧乙烷的选择吸收性明显提高。

对比实施例 b2-1、实施例 b2-2、实施例 b2-3 和实施例 b2-4，可以看出，随着离子液体含量的增加，EO 脱除率呈现下降趋势，而解吸塔塔顶 EO 浓度呈上升趋势。这与表 1 中的数据结论一致。

实施例 b3:

本组实施例提供了一种复合吸收剂及其分离纯化环氧乙烷的方法。所述复合吸收剂由离子液体 1-胺乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ($[C_2NH_2mim][BF_4]$) 与碳酸乙烯酯组成，将该复合吸收剂对含环氧乙烷原料气的吸收与解吸，具体操作如下：

将 70℃ 含 2.26% 的环氧乙烷混合气由塔底进入吸收塔 T1，离子液体 $[C_2NH_2mim][BF_4]$ 与碳酸乙烯酯混合均匀后从吸收塔 T1 塔顶进入，经吸收后测定塔顶环氧乙烷的含量。含环氧乙烷的吸收剂经换热加热至一定温度进入 70 kPa 的解吸塔 T2 中，通过解吸后得到塔顶环氧乙烷的含量，脱气后的离子液体与碳酸乙烯经过换热到 70℃ 后进入吸收塔 T1 继续充当吸收剂循环使用。具体参数和相应的结果如下表 3 所示：

表 3

吸收塔 温度℃	离子液 体含量	吸收塔压力 MPa	液气比	吸收塔塔顶 EO(ppm)	解吸 温度℃	解吸塔塔顶 EO%	EO 脱除率
------------	------------	--------------	-----	------------------	-----------	--------------	-----------

实施例 b3-1	50	30%	2	2	66	130	80.6	99.8
实施例 b3-2	50	40%	2	2	236	130	81.5	99.1
实施例 b3-3	50	50%	2	2	470	130	82.4	98.2
实施例 b3-4	50	60%	2	2	717	130	83.2	97.2
实施例 b3-5	60	40%	2	2.5	146	100	82.6	99.4
实施例 b3-6	80	50%	2.5	3	1370	130	82.8	94.7

从表 3 中数据可以看出使用 1-胺乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐和碳酸乙烯酯复配得到的复合吸收剂分离纯化环氧乙烷的中环氧乙烷的脱除率可达 94.7%-99.8%，这表明离子液体的加入可以提高对环氧乙烷吸收分离能力，吸收效果显著。

对比实施例 b3-1、实施例 b3-2、实施例 b3-3 和实施例 b3-4 可以看出，随着离子液体含量的增加，EO 脱除率呈现下降趋势，而解吸塔塔顶 EO 浓度呈上升趋势，即 EO 的选择性呈上升趋势。这与表 1 和表 2 中的数据结论一致。

实施例 b2 使用的离子液体为 1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，实施例 b3 使用的离子液体为 1-胺乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐，两种离子液体的区别仅在于阳离子的取代基不同，实施例 b2 离子液体的阳离子取代基为羟基，实施例 b3 离子液体的阳离子取代基为氨基；将表 2 和表 3 中数据对比可以看出，当阳离子取代基为羟基时，解吸塔塔顶得到的环氧乙烷的纯度更高，而脱除率更低，即其吸收分离环氧乙烷的选择性大于氨基，但是吸收能力小于氨基。

对比例 b1

本组对比例提供了一种吸收剂及其分离纯化环氧乙烷的方法，与实施例 b1 的区别仅在于，所述吸收剂仅由碳酸乙烯酯组成。

具体参数和相应的结果如下表 4 所示：

表 4

	吸收塔 温度℃	吸收塔压力 MPa	液气比	吸收塔塔顶 EO(ppm)	解吸 温度℃	解吸塔 塔顶 EO%	EO 脱除率%
对比例 b1-1	50	2	2	86	130	74	99.6
对比例 b1-2	60	2	2.5	241	100	80.1	99
对比例 b1-3	50	2.5	2	531	130	77.8	98
对比例 b1-4	80	2.5	3	1230	130	79.9	95.3

对比表 4 和表 1-3 中的数据可以看出，将仅含碳酸乙烯酯的吸收剂对环氧乙烷进行分离纯化，解吸塔塔顶得到的环氧乙烷的纯度明显低于含离子液体的复合吸收剂，这说明单一碳酸乙烯酯对环氧乙烷的选择性明显低于使用离子液体和碳酸乙烯酯的复合吸收剂，即离子液体的加入可以提高对环氧乙烷吸收分离的选择性，吸收效果显著。

对比例 b2

本对比例提供了一种复合吸收剂及其分离纯化环氧乙烷的方法。与实施例 b1 的区别仅在于，将 1-羟乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Hemim][PF₆]) 替换为水，具体操作如下：

将 50℃ 含 2.26% 环氧乙烷的混合气由塔底进入吸收塔 T1，水与碳酸乙烯酯混合均匀后从吸收塔 T1 塔顶进入，经吸收后测定塔顶环氧乙烷的含量。含环氧乙烷的吸收剂经换热加热至一定温度进入 50 kPa 的解吸塔 T2 中，通过解吸后得到塔顶环氧乙烷的含量，脱气后的水与碳酸乙烯酯经过换热到 50℃ 后进入吸收塔 T1 继续充当吸收剂循环使用。具体参数和相应的结果如下表 5 所示：

具体参数和相应的结果如下表 5 所示：

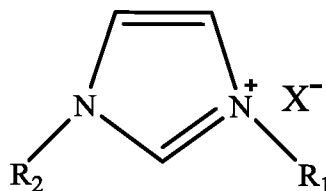
表 5

	吸收塔 温度℃	离子液 体含量	吸收塔压力 MPa	液气比	吸收塔塔顶 EO(ppm)	解吸 温度℃	解吸塔 塔顶 EO%	EO 脱除率%
对比例 b2-1	50	30%	2	2	453	130	62.3	98.2
对比例 b2-2	60	40%	2	2.5	953	100	70.5	96.3
对比例 b2-3	50	60%	2.5	2	1835	130	67.2	92.9
对比例 b2-4	80	50%	2.5	3	3099	130	39.5	88.1

对比表 5 和表 1-3 中的数据可见，本申请使用含离子液体的复合吸收剂对环氧乙烷进行分离纯化，解吸塔塔顶得到的环氧乙烷的浓度明显高于使用水和碳酸乙烯酯的复合吸收剂得到的环氧乙烷的浓度，这说明含有离子液体的复合吸收剂的选择吸收性明显高于使用水和碳酸乙烯酯的复合吸收剂的选择吸收性，这说明本申请所述含离子液体的复合吸收剂吸收能力强，吸收效果显著，为高效分离纯化环氧乙烷提供了新的选择。

申请人声明，以上所述仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此。

1、一种复合吸收剂，其中，所述复合吸收剂包括离子液体和碳酸乙烯酯，所述离子液体的结构如式 I 所示：



式 I;

其中，式 I 中的 R_1 和 R_2 各自独立地选自取代或未取代的 C1-C6 烷基、取代或未取代的 C2-C6 烯基、取代或未取代的 C2-C6 炔基、取代或未取代的 C6-C30 芳基、取代或未取代的 C3-C30 杂芳基或取代或未取代的 C1-C6 烷氧基中的任意一种；

式 I 中的阴离子 X^- 选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 Tf_2N^- 、 $RCOO^-$ 、 Cl^- 或 Br^- 中的任意一种； R 选自烷基、烯基或炔基中的任意一种。

2、如权利要求 1 所述的复合吸收剂，其中，阴离子 X^- 选自 BF_4^- 、 PF_6^- 、 Tf_2N^- 或 $RCOO^-$ 中的任意一种，可选为 BF_4^- 或 PF_6^- 。

3、如权利要求 1 或 2 所述的复合吸收剂，其中， R_1 和 R_2 中所述取代的基团各自独立地选自羟基、氨基、硝基、醛基、酯基、羧基或巯基中的任意一种；
可选地， R_1 和 R_2 中所述取代的基团为羟基或氨基。

4、如权利要求 1-3 中任一项所述的复合吸收剂，其中，所述离子液体选自 1-羟乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-羟乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-胺乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-胺乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐、1-羟乙基-3-乙基咪唑六氟磷酸盐或 1-羟乙基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，所述离子液体在所述复合吸收剂中的质量占比为 10-60%，可选为

30-50%。

5、一种环氧乙烷分离纯化的方法，其中，所述方法使用如权利要求 2-4 任一项所述的复合吸收剂。

6、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述方法包括如下步骤：将所述复合吸收剂与含有环氧乙烷的原料气接触，脱环氧乙烷后的贫混合气返回乙烯氧化阶段，富环氧乙烷吸收液进行解吸得到环氧乙烷。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的方法，其中，所述方法包括如下步骤：将所述复合吸收剂与含有环氧乙烷的原料气在吸收塔内逆流充分接触，塔顶脱环氧乙烷后的贫混合气经过处理后返回乙烯氧化阶段，塔釜富环氧乙烷吸收液经换热后进入解吸塔，解吸后气相塔顶采出，得到环氧乙烷，解吸后液相的解吸贫液从塔釜经过换热后返回吸收塔。

8、根据权利要求 7 所述的方法，其中，所述原料气中环氧乙烷的摩尔浓度为 0.1-5%，可选为 2-3%。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的方法，其中，所述吸收塔的操作压力为 0.1-5 MPa，可选为 1-3 MPa；

可选地，所述吸收塔的操作温度为 40-100℃，可选为 50-80℃；

可选地，所述复合吸收剂与所述原料气的摩尔比为(1-4):1，可选为(2-3):1；

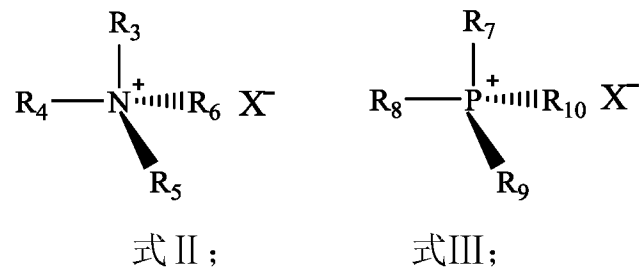
可选地，所述解吸塔的操作压力为 10-150 kPa，可选为 50-150 kPa；

可选地，所述解吸塔的操作温度为 80-150℃，可选为 90-130℃。

10、根据权利要求 7-9 任一项所述的方法，其中，所述解吸贫液换热至 50-80℃后循环回所述吸收塔。

11、根据权利要求 7-10 任一项所述的方法，其中，所述富环氧乙烷吸收液换热至 90-130℃后进入所述解吸塔。

12、一种复合吸收剂，其中，所述复合吸收剂包括离子液体和碳酸乙烯酯，所述离子液体的结构如式II或式III所示：



式II中的R₃、R₄、R₅和R₆各自独立地选自取代或未取代的C1-C6烷基、取代或未取代的C2-C6烯基、取代或未取代的C2-C6炔基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基或取代或未取代的C1-C6烷氧基中的任意一种；

式III中的R₇、R₈、R₉和R₁₀各自独立地选自取代或未取代的C1-C6烷基、取代或未取代的C2-C6烯基、取代或未取代的C2-C6炔基、取代或未取代的C6-C30芳基、取代或未取代的C3-C30杂芳基或取代或未取代的C1-C6烷氧基中的任意一种；

式II和式III中的阴离子X⁻各自独立地选自Cl⁻、Br⁻或I⁻中的任意一种。

13、根据权利要求1或12所述的复合吸收剂，其中，式I、式II和式III中，所述取代的基团各自独立地选自羟基、氨基、硝基、醛基、酯基、羧基、亚硝基、酰胺基或羰基中的任意一种。

14、根据权利要求1、12或13任一项所述的复合吸收剂，其中，所述离子液体与碳酸乙烯酯质量比为1:(1-10)。

15、一种环氧乙烷吸收转化耦合联产碳酸乙烯酯的方法，其中，所述方法使用如权利要求1、12-14中任一项所述的复合吸收剂。

16、根据权利要求15所述的方法，其中，所述方法包括如下步骤：将所述

复合吸收剂与含有环氧乙烷的原料气接触，得到的富环氧乙烷吸收液进入主反应器中，得到碳酸乙烯酯。

17、根据权利要求 15 或 16 所述的方法，其中，所述方法包括如下步骤：将所述复合吸收剂与含有环氧乙烷原料气在吸收塔内逆流充分接触，塔顶脱环氧乙烷后的贫混合气经过处理后返回乙烯氧化阶段，塔釜富环氧乙烷吸收液经换热后进入主反应器，反应，得到反应液，将得到的包含离子液体的反应液一部分作为吸收液循环，另一部分经过处理后得到高纯度的碳酸乙烯酯。

18、根据权利要求 17 所述的方法，其中，所述复合吸收剂与所述含有环氧乙烷原料气的质量比为(1-5):1，可选为(2-3):1。

19、根据权利要求 17 或 18 所述的方法，其中，所述吸收塔的操作压力为 1-5 MPa，可选 1.5-2.5 MPa；

可选地，所述吸收塔的操作温度为 50-100℃，可选为 60-80℃；

可选地，所述主反应器的反应压力为 1-5 MPa，可选 2-3 MPa；

可选地，所述主反应器的反应温度为 80-300℃，可选为 100-200℃；

可选地，所述反应的时间为 0.5-5 h，可选为 1-3 h。

20、根据权利要求 17-19 任一项所述的方法，其中，所述富环氧乙烷吸收液换热至 100-200℃后进入主反应器。

21、根据权利要求 17-20 任一项所述的方法，其中，所述反应液的一部分进入吸收塔前降温至 60-80℃。

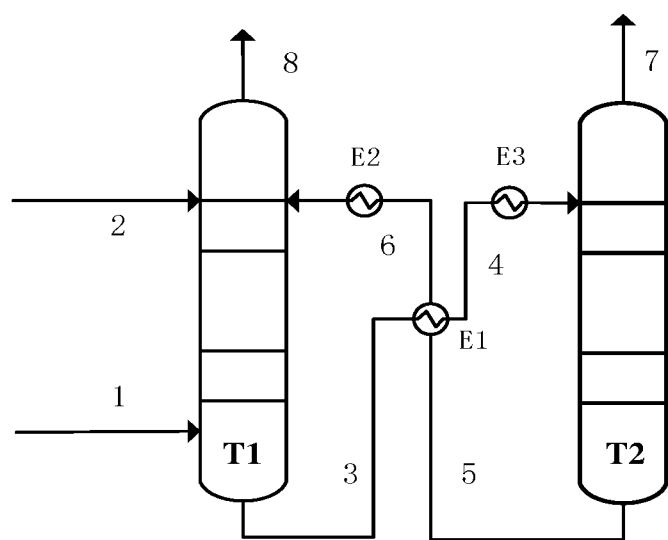


图 1

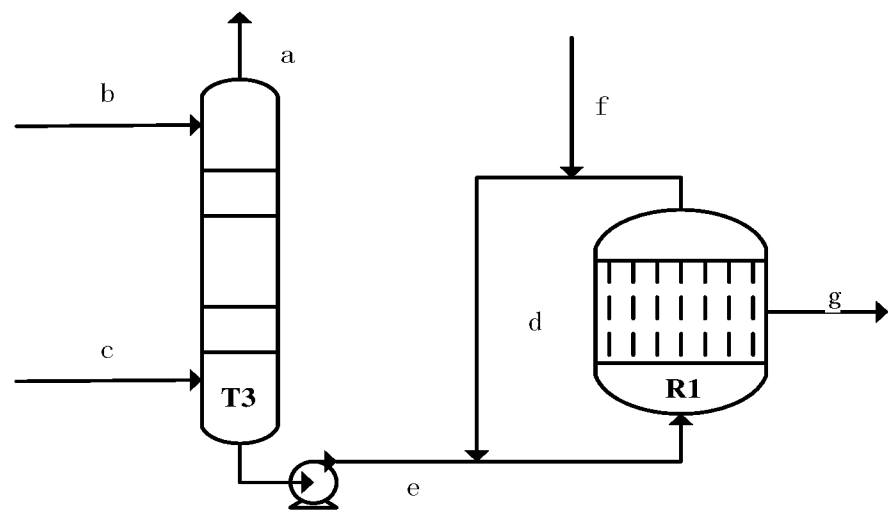


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/080560

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D 53/14(2006.01)i; C07D 301/32(2006.01)i; C07D 303/04(2006.01)i; C07D 317/38(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)

B01D; C07D

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)

CJFD; CNABS: VEN: 环氧乙烷, 氧化乙烯, EO, 碳酸伸乙酯, 乙二醇碳酸酯, 碳酸乙撑酯, 碳酸亚乙酯, 碳酸乙烯酯, EC, 碳酸乙烯, 离子液体, 咪唑, 季铵, 季磷, 季麟, 吸收剂, ethylene oxide, cycloaddition, cyclic carbonates, ethylene carbonate, ionic liquids, imidazolium, quaternary ammonium, quaternary phosphonium, absorbent

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 110479037 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 22 November 2019 (2019-11-22) claims 1-10	1-11
PX	CN 110437201 A (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 12 November 2019 (2019-11-12) claims 1-10	12-21
X	CN 106390684 A (SUZHOU MOEWE ENVIRONMENTAL PROTECTION ENGINEERING CO., LTD.) 15 February 2017 (2017-02-15) description, paragraphs [0020]-[0023]	1-4, 12-14
X	CN 109422708 A (SINOPEC CORP.; SINOPEC SHANGHAI RESEARCH INSTITUTE OF PETROCHEMICAL TECHNOLOGY) 05 March 2019 (2019-03-05) description, paragraph [0052]	5-11,
A	US 4221727 A (THE DOW CHEMICAL COMPANY) 09 September 1980 (1980-09-09) entire document	1-21



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

“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

15 May 2020

Date of mailing of the international search report

02 June 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/080560

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	程牧曦等 (CHENG, Muxi et al.). "环氧乙烷和二氧化碳酯化制备碳酸乙烯酯反应催化剂 (Catalyst Study of the Ethylene Oxide and Carbon Dioxide Esterification Reaction to Produce Ethylene Carbonate)" <i>Chemical Industry and Engineering Progress</i> , Vol. 36, 15 November 2017 (2017-11-15), p. 275	16-21

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/080560

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110479037	A	22 November 2019	None			
CN	110437201	A	12 November 2019	None			
CN	106390684	A	15 February 2017	WO	2018054317	A1	29 March 2018
				CN	106390684	B	26 March 2019
CN	109422708	A	05 March 2019	None			
US	4221727	A	09 September 1980	CA	1141393	A	15 February 1983
				JP	S5653671	A	13 May 1981
				JP	H0131506	B2	26 June 1989

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/080560

A. 主题的分类

B01D 53/14(2006.01)i; C07D 301/32(2006.01)i; C07D 303/04(2006.01)i; C07D 317/38(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)

B01D; C07D

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))

CJFD;CNABS:VEN:环氧乙烷, 氧化乙烯, E0, 碳酸仲乙酯, 乙二醇碳酸酯, 碳酸乙撑酯, 碳酸亚乙酯, 碳酸乙烯酯, EC, 碳酸乙烯, 离子液体, 咪唑, 季铵, 季磷, 季膦, 吸收剂, ethylene oxide, cycloaddition, cyclic carbonates, ethylene carbonate, ionic liquids, imidazolium, quaternary ammonium, quaternary phosphonium, absorbent

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 110479037 A (中国科学院过程工程研究所) 2019年 11月 22日 (2019 - 11 - 22) 权利要求1-10	1-11
PX	CN 110437201 A (中国科学院过程工程研究所) 2019年 11月 12日 (2019 - 11 - 12) 权利要求1-10	12-21
X	CN 106390684 A (苏州迈沃环保工程有限公司) 2017年 2月 15日 (2017 - 02 - 15) 说明书第[0020]-[0023]段	1-4、12-14
X	CN 109422708 A (中国石油化工股份有限公司 中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院) 2019年 3月 5日 (2019 - 03 - 05) 说明书第[0052]段	5-11
A	US 4221727 A (DOW CHEMICAL CO) 1980年 9月 9日 (1980 - 09 - 09) 全文	1-21
X	程牧曦等. “环氧乙烷和二氧化碳酯化制备碳酸乙烯酯反应催化剂” 化工进展, 第36卷, 2017年 11月 15日 (2017 - 11 - 15), 第275页	16-21

☐ 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

“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

2020年 5月 15日

国际检索报告邮寄日期

2020年 6月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

雷军

电话号码 62084747

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/080560

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	110479037	A	2019年 11月 22日	无			
CN	110437201	A	2019年 11月 12日	无			
CN	106390684	A	2017年 2月 15日	W0	2018054317	A1	2018年 3月 29日
				CN	106390684	B	2019年 3月 26日
CN	109422708	A	2019年 3月 5日	无			
US	4221727	A	1980年 9月 9日	CA	1141393	A	1983年 2月 15日
				JP	S5653671	A	1981年 5月 13日
				JP	H0131506	B2	1989年 6月 26日