



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201726235 A

(43) 公開日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 01 日

(21) 申請案號：105141148 (22) 申請日：中華民國 105 (2016) 年 12 月 13 日

(51) Int. Cl. : *B01D53/70 (2006.01)* *B01D53/82 (2006.01)*  
*C07D301/10 (2006.01)* *C07D303/04 (2006.01)*  
*C07C29/10 (2006.01)*

(30) 優先權：2015/12/15 歐洲專利局 15200272.1

(71) 申請人：蠅殼國際研究所 (荷蘭) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ  
 B.V. (NL)  
 荷蘭

(72) 發明人：李曼斯基 麥可 法蘭西斯 LEMANSKI, MICHAEL FRANCIS (US)；伊文斯 韋  
 恩 艾洛 EVANS, WAYNE ERROL (US)

(74) 代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：4 共 38 頁

## (54) 名稱

從環氧乙烷製造中的循環氣體流移除乙烯基碘雜質之方法及系統

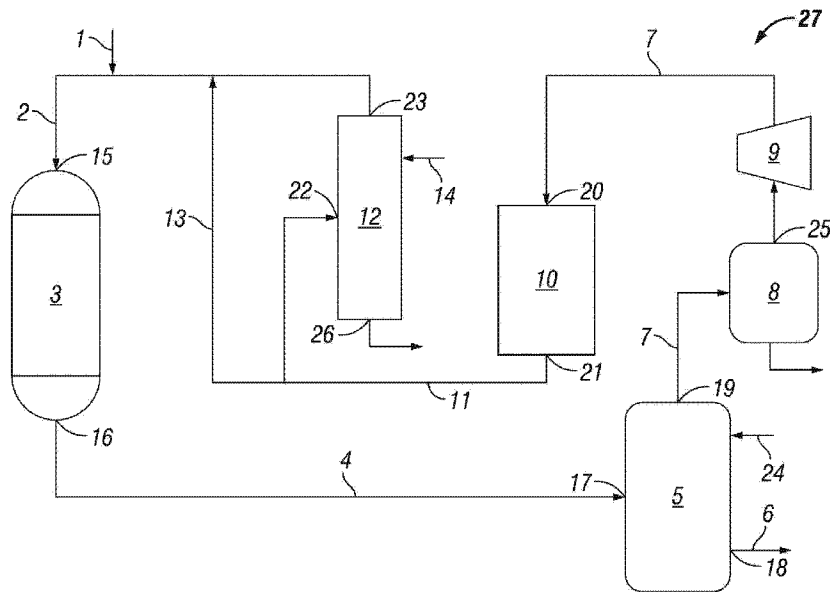
PROCESSES AND SYSTEMS FOR REMOVING A VINYL IODIDE IMPURITY FROM A RECYCLE GAS STREAM IN THE PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE

## (57) 摘要

本發明提供用於減少存在於用於製造環氧乙烷之循環氣體流中之氣態含碘化物雜質，特定言之乙烯基碘雜質之量的方法。類似地提供用於製造環氧乙烷、碳酸伸乙酯及/或乙二醇之方法，及相關反應系統。

Processes for reducing the amount of a gaseous iodide-containing impurity present in a recycle gas stream used in the production of ethylene oxide, in particular a vinyl iodide impurity, are provided. Processes for producing ethylene oxide, ethylene carbonate and/or ethylene glycol, and associated reaction systems are similarly provided.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1 . . . 入口
- 2 . . . 環氧化進氣
- 3 . . . 環氧化反應器
- 4 . . . 環氧化反應產物流
- 5 . . . 環氧乙烷吸收器
- 6 . . . 富吸收劑流
- 7 . . . 循環氣體流
- 8 . . . 汽液分離器
- 9 . . . 循環氣體壓縮機
- 10 . . . 保護床系統
- 11 . . . 經處理循環氣體流
- 12 . . . 二氧化碳吸收器
- 13 . . . 旁路
- 14 . . . 再循環吸收劑流
- 15 . . . 入口
- 16 . . . 出口
- 17 . . . 入口
- 18 . . . 出口
- 19 . . . 出口
- 20 . . . 入口
- 21 . . . 出口
- 22 . . . 入口
- 23 . . . 出口
- 24 . . . 貧吸收劑流
- 25 . . . 出口
- 26 . . . 出口
- 27 . . . 反應系統



201726235

申請日: 105/12/13

## 【發明摘要】

IPC分類: *B01D 53/70* (2006.01)  
*B01D 53/82* (2006.01)  
*C07D 301/10* (2006.01)  
*C07D 303/04* (2006.01)  
*C07C 29/10* (2006.01)

## 【中文發明名稱】

從環氧乙烷製造中的循環氣體流移除乙烯基碘雜質之方法及系統

## 【英文發明名稱】

PROCESSES AND SYSTEMS FOR REMOVING A VINYL IODIDE  
IMPURITY FROM A RECYCLE GAS STREAM IN THE  
PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE

## 【中文】

本發明提供用於減少存在於用於製造環氧乙烷之循環氣體流中之氣態含碘化物雜質，特定言之乙烯基碘雜質之量的方法。類似地提供用於製造環氧乙烷、碳酸仲乙酯及/或乙二醇之方法，及相關反應系統。

## 【英文】

Processes for reducing the amount of a gaseous iodide-containing impurity present in a recycle gas stream used in the production of ethylene oxide, in particular a vinyl iodide impurity, are provided. Processes for producing ethylene oxide, ethylene carbonate and/or ethylene glycol, and associated reaction systems are similarly provided.

## 【指定代表圖】

圖1

## 【代表圖之符號簡單說明】

- 1 入口
- 2 環氧化進氣
- 3 環氧化反應器

- 4 環氧化反應產物流
- 5 環氧乙烷吸收器
- 6 富吸收劑流
- 7 循環氣體流
- 8 汽液分離器
- 9 循環氣體壓縮機
- 10 保護床系統
- 11 經處理循環氣體流
- 12 二氧化碳吸收器
- 13 旁路
- 14 再循環吸收劑流
- 15 入口
- 16 出口
- 17 入口
- 18 出口
- 19 出口
- 20 入口
- 21 出口
- 22 入口
- 23 出口
- 24 貧吸收劑流
- 25 出口
- 26 出口
- 27 反應系統

## 【發明說明書】

### 【中文發明名稱】

從環氧乙烷製造中的循環氣體流移除乙烯基碘雜質之方法及系統

### 【英文發明名稱】

PROCESSES AND SYSTEMS FOR REMOVING A VINYL IODIDE  
IMPURITY FROM A RECYCLE GAS STREAM IN THE  
PRODUCTION OF ETHYLENE OXIDE

### 【技術領域】

本發明係關於用於自乙烯製備環氧乙烷、碳酸仲乙酯及/或乙二醇之方法及反應系統。

### 【先前技術】

單乙二醇用作製造聚酯纖維、聚對苯二甲酸仲乙酯(PET)塑膠及樹脂之原材料。其亦併入汽車防凍劑液體中。碳酸仲乙酯通常用作溶劑。

單乙二醇可藉由各種已知方法自環氧乙烷商業地製備。此等方法儘管有變化，但全部總體上涉及二階段反應系統，其中乙烯首先轉化為環氧乙烷，其接著轉化為乙二醇。在大部分工業規模二醇製造操作中，用於產生及回收環氧乙烷之方法與用於產生乙二醇之方法整合以使能量利用率最大化及減少成本。

在第一階段中，環氧乙烷通常由使乙烯與空氣或元素氧在適合催化劑，諸如銀基環氧化催化劑存在下，且通常在有機緩衝劑，諸如有機鹵化物存在下於環氧化反應器中反應而產生。(參見Kirk Othmer's Encyclopedia of Chemical Technology, 第4版, 第9卷, 第923-940頁)。此反應一般在10-30巴之壓力及200-300°C之溫度下發生，且產生包含環氧乙烷、未反應的反應

物(諸如乙烯及氧氣)、各種雜質(諸如醛雜質，包括甲醛及乙醛)及視情況存在之其他氣體及/或副產物(諸如氮氣、氫氣、甲烷、乙烷、水及/或二氧化碳)之環氧化反應產物。

在第二階段中，環氧乙烷藉由若干方法中之一者轉化為乙二醇。在一種熟知方法中，來自環氧化反應器之環氧化反應產物連同再循環吸收劑溶液(通常稱為「貧吸收劑」)一起供應至環氧乙烷吸收器以自環氧化反應產物吸收環氧乙烷。環氧乙烷吸收器產生包含環氧乙烷之水性產物流，通常稱為「富吸收劑」，其接著供應至環氧乙烷汽提器，其中蒸汽通常反向地引入以將環氧乙烷以蒸氣流形式分離。分離之環氧乙烷以更濃縮水性環氧乙烷流形式在環氧乙烷汽提器頂部處或其附近抽取，而以底部物形式自環氧乙烷汽提器抽取之水性流通常循環至環氧乙烷吸收器以再用作貧吸收劑。自環氧乙烷汽提器抽取之水性環氧乙烷流接著精進一步反應以得到乙二醇，其藉由水解反應器中之直接水解(亦即使環氧乙烷與大量過量的水熱反應)或者藉由使環氧乙烷與二氧化碳在羧化反應器中在羧化催化劑存在下反應以產生碳酸仲乙酯。可接著連同水一起將碳酸仲乙酯供應至水解反應器且在水解催化劑存在下經受水解以得到乙二醇。環氧乙烷之直接水解通常產生大致90-92重量%單乙二醇(MEG)之二醇產物(其中其餘部分主要為二乙二醇(DEG)、一些三乙二醇(TEG)及少量高級同系物)，而經由碳酸仲乙酯中間物之反應通常產生超過99重量% MEG之二醇產物。

已努力簡化自環氧乙烷獲得乙二醇之方法，從而減少所需設備且減少能量消耗。舉例而言，GB2107712描述一種製備單乙二醇之方法，其中將來自環氧化反應器之氣體直接供應至反應器，在該反應器中，環氧乙烷轉化為碳酸仲乙酯或轉化為乙二醇及碳酸仲乙酯之混合物。

類似地，EP0776890描述一種方法，其中來自環氧化反應器之氣體供應至環氧乙烷吸收器，其中吸收溶液主要含有碳酸伸乙酯及乙二醇。將吸收溶液中之環氧乙烷供應至羧化反應器且使其與二氧化碳在羧化催化劑，諸如含碘化物羧化催化劑存在下反應。吸收溶液中之碳酸伸乙酯隨後在添加水之情況下供應至水解反應器且在水解催化劑，諸如鹼金屬氫氧化物存在下經受水解。

EP2178815描述製備單乙二醇之反應性吸收方法，其中來自環氧化反應器之氣體供應至吸收器且使環氧乙烷與包含至少20重量%水之貧吸收劑在一或多種促進羧化及水解之催化劑存在下接觸且大多數環氧乙烷在吸收器中轉化為碳酸伸乙酯或乙二醇。

在此等情況中之每一者中，將自環氧乙烷吸收器產生含有不由再循環吸收劑流吸收之氣體的循環氣體流。通常，此循環氣體流的至少一部分在二氧化碳吸收塔中經處理且接著與繞過二氧化碳吸收塔之循環氣體流的任何部分重組。接著使合併之氣體循環至環氧化反應器。

然而，已發現在羧化反應於使用含碘化物羧化催化劑之環氧乙烷吸收器中進行之彼等方法中，分解材料及副產物可存在於循環氣體流及/或富吸收劑流中。此類分解材料及副產物之實例包括氣態含碘化物雜質，諸如烷基碘化物(例如碘甲烷、碘乙烷等)及碘化乙烯。

通常用於環氧化反應器之銀基環氧化催化劑易遭受催化劑毒化，特定言之，經氣態含碘化物雜質，諸如烷基碘化物及碘化乙烯之毒化。催化劑毒化影響環氧化催化劑效能，特定言之選擇性及/或活性，且縮短環氧化催化劑可在其變得必需用新鮮催化劑更換該催化劑之前保持於環氧化反應器中之時間長度。因此，期望在此類催化劑毒物與環氧化催化劑接觸之前儘

可能可行地自循環氣體流將其移除。舉例而言，在環氧化反應器上游使用純化區或保護床揭示於EP2285795、EP2279182及EP2155375中。

本發明人已發現環氧化催化劑對某些氣態含碘化物雜質，特定言之烷基碘化物及碘化乙烯之敏感性甚至大於先前預期。本發明人因此試圖提供用於在環氧乙烷、碳酸仲乙酯及/或乙二醇的製造中自循環氣體流移除某些氣態含碘化物雜質之改進的保護床材料及改進的方法。

#### 【發明內容】

因此，在一個態樣中，提供產生環氧乙烷之方法，該方法包含：

使包含乙烯基碘雜質之循環氣體流的至少一部分與保護床材料接觸以產生經處理循環氣體流，其中保護床材料包含支撐材料、鈀及金；及

使包含乙烯、氧氣及該經處理循環氣體流的至少一部分之環氧化進氣與環氧化催化劑接觸以產生包含環氧乙烷之環氧化反應產物。

另外，根據另一態樣，提供產生碳酸仲乙酯及/或乙二醇之方法，該方法包含：

使包含乙烯基碘雜質之循環氣體流的至少一部分與保護床材料接觸以產生經處理循環氣體流，其中保護床材料包含支撐材料、鈀及金；

使包含乙烯、氧氣及經處理循環氣體流的至少一部分之環氧化進氣與環氧化催化劑接觸以產生包含環氧乙烷之環氧化反應產物；及

使包含環氧乙烷之環氧化反應產物的至少一部分與貧吸收劑在含碘化物羧化催化劑存在下接觸以產生包含碳酸仲乙酯及/或乙二醇之富吸收劑流及包含乙烯基碘雜質之循環氣體流。

另外，根據另一態樣，提供用於產生碳酸仲乙酯及/或乙二醇之反應系統，該反應系統包含：

流體連接至乙烯及氧氣源之循環氣體迴路；

包含環氧化催化劑、入口及出口之環氧化反應器，其中該環氧化反應器之入口流體連接至該循環氣體迴路；

包含含碘化物羧化催化劑、入口及出口之環氧乙烷吸收器，其中環氧化反應器之出口流體連接至環氧乙烷吸收器之入口，環氧乙烷吸收器之出口流體連接至循環氣體迴路，且環氧乙烷吸收器經組態以產生包含乙烯基碘雜質之循環氣體流及包含碳酸仲乙酯及/或乙二醇之富吸收劑流；及

包含入口、出口及一或多個包含保護床材料之保護床容器的保護床系統，其中保護床材料包含支撐材料、鈀及金，其中保護床系統之入口及出口流體連接至循環氣體迴路，且保護床材料經組態以自循環氣體流的至少一部分移除乙烯基碘雜質的至少一部分。

#### 【圖式簡單說明】

藉由部分地參考以下描述及隨附圖式可理解本發明之一些特定實例實施例。

圖1-4為顯示本發明之例示性實施例的示意性圖示。

儘管本發明易有各種修改及替代形式，已在圖式中顯示特定實例實施例且更詳細地描述於本文中。然而，應理解，特定實例實施例之描述不意欲將本發明限制於所揭示之特定形式，相反，本發明意欲涵蓋如藉由所附申請專利範圍部分說明之所有修改及等效形式。

#### 【實施方式】

已發現當環氧乙烷在含碘化物羧化催化劑存在下在環氧乙烷吸收器中催化反應時，可接著形成氣態含碘化物雜質，其隨著循環氣體流離開環氧乙烷吸收器。此等氣態含碘化物雜質，特定言之烷基碘及碘化乙烯可甚

至在微小量下毒化環氧化反應器中之環氧化催化劑。

藉由使循環氣體流與能夠至少部分吸收此類含碘化物雜質之保護床材料接觸而處理該流可減少循環氣體流中之此類雜質的量且因此保護環氧化催化劑之效能，特定言之催化劑之選擇性及/或活性，以及環氧化催化劑可在其變得必需用新環氧化催化劑更換該催化劑之前保持於環氧化反應器中的持續時間。

因此，本文描述用於產生環氧乙烷、碳酸伸乙酯及/或乙二醇之方法及相關系統，其中包含乙烯基碘雜質之循環氣體流與包含支撐材料、鈀及金之保護床材料接觸以減少存在於循環氣體流中之乙烯基碘雜質的量。

藉由使用本文所揭示之方法及系統，存在於循環氣體流中之乙烯基碘雜質的量減少至本發明人現已發現對於環氧化催化劑之效能保持基本上不受其存在影響而言所需的極低水準。特定言之，存在於經處理循環氣體流中之乙烯基碘的量較佳不超過20 ppbv、較佳不超過15 ppbv、較佳不超過10 ppbv、較佳不超過5 ppbv、更佳不超過4 ppbv、甚至更佳不超過3 ppbv、最佳不超過1 ppbv。類似地，存在於供應至環氧化反應器之環氧化進氣中之乙烯基碘的量較佳不超過20 ppbv、較佳不超過15 ppbv、較佳不超過10 ppbv、較佳不超過5 ppbv、更佳不超過4 ppbv、甚至更佳不超過3 ppbv、最佳不超過1 ppbv。

參看圖1，其為根據本發明之一實施例用於產生碳酸伸乙酯及/或乙二醇之反應系統(27)的示意圖。反應系統(27)一般包含環氧化反應器(3)、環氧乙烷吸收器(5)、保護床系統(10)及二氧化碳吸收器(12)。熟習此項技術者應清楚，作為示意圖，此等圖式不顯示可存在於反應系統中之所有所需輸入、輸出、再循環流等。此外，在本文圖式中，如應瞭解，可添加、交

換及/或消除元件以提供任何數目的其他實施例且各種進料組分引入至方法中之順序及其各別引入點，以及流動接頭可與所描繪不同。另外，如應瞭解，圖式中提供的元件的比例及相對縮放意欲說明本發明之實例，且不應以限制性含義採用。

如圖1中所示，環氧化進氣(2)經由入口，諸如與循環氣體迴路流體連通之入口(15)供應至環氧化反應器(3)。環氧化進氣(2)之組分包括經處理循環氣體流(11)的至少一部分且通常進一步包含乙烯、氧氣、壓載氣體(例如甲烷或氮氣)及反應調節劑(例如單氯乙烷、氯乙烯或二氯乙烷)，其可經由一或多個入口，諸如入口(1)供應至循環氣體迴路。

在環氧化反應器(3)中，乙烯與氧氣在環氧化催化劑存在下反應以產生環氧化反應產物流(4)，其通常包含環氧乙烷、未反應的乙烯及氧氣、反應調節劑、壓載氣體、環氧化反應之各種副產物(例如二氧化碳及水)及各種雜質。環氧化反應產物流(4)經由出口，諸如出口(16)離開環氧化反應器(3)，該出口與環氧乙烷吸收器(5)之入口，如入口(17)流體連通。較佳地，環氧化反應產物流(4)在供應至環氧乙烷吸收器(5)之前在一或多個冷卻器(未示出)中冷卻，較佳伴以一或多個溫度水準下之蒸汽產生。

環氧化反應產物流(4)及貧吸收劑流(24)供應至環氧乙烷吸收器(5)。在環氧乙烷吸收器(5)中，使環氧化反應產物與貧吸收劑在含碘化物羧化催化劑存在下，且更佳在含碘化物羧化催化劑及水解催化劑存在下緊密接觸。環氧化反應產物中之環氧乙烷的至少一部分、且較佳大體上全部係吸收至貧吸收劑中。包含碳酸仲乙酯及/或乙二醇之富吸收劑流(6)經由出口，諸如出口(18)自環氧乙烷吸收器(5)抽取且可視情況供應至一或多個後處理反應器(未示出)。

任何未在環氧乙烷吸收器(5)中吸收之氣體經由出口，諸如出口(19)以循環氣體流(7)形式在環氧乙烷吸收器(5)頂部處或附近抽取，該出口與循環氣體迴路流體連通。循環氣體迴路包含環氧乙烷吸收器(5)之出口(19)與環氧化反應器(3)之入口(15)之間的互連管道且視情況可進一步包含熱交換器；汽液分離器，諸如汽液分離器(8)(例如清箱器、閃蒸器等)；循環氣體壓縮機，諸如循環氣體壓縮機(9)；及/或二氧化碳吸收器，諸如二氧化碳吸收器(12)。

循環氣體流(7)由於環氧乙烷吸收器(5)中存在含碘化物羧化催化劑及其中之反應條件而包含乙烯基碘雜質。視情況，循環氣體流可進一步包含烷基碘雜質，諸如碘甲烷、碘乙烷或其組合。通常，循環氣體流(7)進一步包含乙烯、氧氣、反應調節劑、壓載氣體、二氧化碳及水中之一或多者。為了減少乙烯基碘雜質的量，循環氣體流(7)經由入口，諸如與循環氣體迴路流體連通之入口(20)供應至保護床系統(10)。

在保護床系統(10)中，循環氣體流(7)與保護床容器中之保護床材料的填充床接觸。保護床材料包含支撐材料、鈀及金。藉由使循環氣體流(7)與保護床材料接觸，自循環氣體流(7)移除乙烯基碘雜質的至少一部分以產生經處理循環氣體流(11)，其包含相對於循環氣體流(7)減少量的乙烯基碘雜質。經處理循環氣體流(11)經由出口，諸如出口(21)離開保護床系統(10)，該出口與循環氣體迴路流體連通。

適當地，保護床系統(10)可位於循環氣體迴路中之任何位置。舉例而言，如圖1中所示，保護床系統(10)可較佳位於環氧乙烷吸收器(5)之出口(19)與二氧化碳吸收器(12)之入口，諸如入口(22)之間，且更佳循環氣體壓縮機(9)之出口與二氧化碳吸收器(12)之入口(22)之間的循環氣體迴路中。

另外，如圖1中所示，保護床系統(10)可較佳位於汽液分離器(8)之出口，諸如出口(25)與環氧化反應器(3)之入口(15)之間，且更佳汽液分離器(8)之出口(25)與二氧化碳吸收器(12)之入口(22)之間的循環氣體迴路中。另外，如圖1中所示，保護床系統(10)可較佳位於入口(1)上游之循環氣體迴路中，其中環氧化進氣(2)之額外組分，諸如乙烯、氧氣、壓載氣體及/或反應調節劑可供應至循環氣體迴路，或者此類點下游，如例如图3中所示。

較佳地，如圖1中所示，經處理循環氣體流(11)的至少一部分連同再循環吸收劑流(14)經由入口，諸如入口(22)供應至二氧化碳吸收器(12)。在二氧化碳吸收器(12)中，經處理循環氣體流與再循環吸收劑流(14)接觸。經處理循環氣體流中之二氧化碳的至少一部分吸收至再循環吸收劑流中且經由出口，諸如出口(26)自二氧化碳吸收器(12)抽取。供應至二氧化碳吸收器(12)，但未經再循環吸收劑流吸收之經處理循環氣體流的部分經由出口，諸如出口(23)離開，且較佳與經由旁路(13)繞過二氧化碳吸收器(12)之經處理循環氣體流之任何部分再組合。經處理循環氣體流接著作為環氧化進氣(2)之組分循環至環氧化反應器(3)之入口(15)。

視情況，一或多個加熱或冷卻裝置，諸如熱交換器可存在於循環氣體迴路中以改變循環氣體流(7)之溫度(例如以將循環氣體流(7)在最優溫度下提供至保護床系統(10))及/或改變經處理循環氣體流(11)之溫度(例如以將經處理循環氣體流(11)提供至環氧化反應器(3))或用於在將經處理循環氣體流提供至環氧化反應器(3)之前對其進行任何進一步處理。

圖2為用於產生碳酸伸乙酯及/或乙二醇之反應系統(27)的示意圖，其與圖1類似，除了保護床系統(10)位於二氧化碳吸收器(12)下游之循環氣體迴路中。如圖2中所示，循環氣體流(7)的至少一部分供應至二氧化碳吸收

器(12)之入口(22)，而循環氣體流(7)之殘餘部分(若存在)經由旁路(13)繞過二氧化碳吸收器(12)。供應至二氧化碳吸收器(12)，但未經再循環吸收劑流吸收之循環氣體流的部分經由出口(23)離開，且較佳與經由旁路(13)繞過二氧化碳吸收器(12)之循環氣體流之任何部分再組合且供應至保護床系統(10)之入口(20)。經處理循環氣體流(11)經由出口(21)離開保護床系統(10)，該出口與循環氣體迴路流體連通，且作為環氧化進氣(2)之組分循環至環氧化反應器(3)之入口(15)。

圖3為用於產生碳酸伸乙酯及/或乙二醇之反應系統(27)之示意圖，其與圖2類似，除了保護床系統(10)位於入口(1)下游之循環氣體迴路中，其中環氧化進氣(2)之一或多種額外組分，諸如乙烯、氧氣、壓載氣體及/或反應調節劑可供應至循環氣體迴路。

圖4為用於產生碳酸伸乙酯及/或乙二醇之反應系統(27)的示意圖，其與圖1類似，除了保護床系統包含複數個保護床容器。如圖4中所示，循環氣體流(7)經由入口(20a)供應至包含兩個保護床容器(10a)及(10b)之保護床系統，該等保護床容器各自包含保護床材料之填充床。經由出口(21a)離開保護床容器(10a)之氣體流隨後經由入口(20b)供應至保護床容器(10b)。經處理循環氣體流(11)經由出口(21b)離開保護床系統，該出口與循環氣體迴路流體連通。較佳地，經處理循環氣體流(11)的至少一部分在其作為環氧化進氣(2)之組分循環至環氧化反應器(3)之入口(15)之前供應至二氧化碳吸收器(12)。

本發明之保護床系統包含入口、出口及一或多個包含保護床材料之保護床容器。適當地，保護床系統之入口流體連接至循環氣體迴路以使得來自環氧乙烷吸收器之循環氣體流的至少一部分供應(直接或間接)至保護床

系統。在保護床系統內，循環氣體流穿過一或多個保護床容器且與保護床材料接觸，藉此移除乙烷基碘雜質。自保護床系統之出口移除經處理循環氣體流。該經處理循環氣體流將含有相比於循環氣體流減少量的乙烷基碘。適當地，保護床系統之出口流體連接至循環氣體迴路以使得來自保護床系統之經處理循環氣體流的至少一部分供應(直接或間接)至環氧化反應器之入口。

較佳地，保護床系統包含兩個或多於兩個保護床容器。視情況，保護床系統包含超過兩個，例如三個或四個保護床容器。當兩個或多於兩個保護床容器存在於保護床系統中時，保護床容器可與相連切換構件平行地佈置以允許方法在容器之間切換，因此維持方法的連續操作。或者，保護床系統內之保護床容器可與相連閥串聯或以連續次序串聯地佈置，如以引用的方式併入本文中之同在申請中之申請案EP 15200254.9中所述。

適用於本發明之保護床容器包括任何容器，其中可容納一床保護床材料且循環氣體流可穿過該容器，使得循環氣體流與保護床材料接觸。較佳地，保護床容器為固定床反應器，諸如軸向固定床反應器，其中循環氣體流與保護床材料以軸流形式接觸；或輻射流固定床反應器，其中循環氣體流自入口供應至固定床外部且穿過固定床到達保護床容器之中心且接著到達出口。輻射流固定床反應器尤其較佳因為其將跨越該床保護床材料總體上產生較小的壓降。其他適合類型的保護床容器將為一般技術者顯而易見且視為在本發明之範疇內。

不希望受任何特定理論束縛，咸信藉由使包含乙烷基碘雜質之循環氣體流與本發明之保護床材料接觸，存在於循環氣體流中之乙烷基碘雜質的至少一部分藉由化學或物理方法移除，該等方法包括(但不限於)與雜質反

應及吸收雜質。

可根據總處理條件調節保護床系統中之一或多個保護床容器內之操作條件。一般而言，藉由循環氣體迴路之壓力確定保護床系統中之一或多個保護床容器中之壓力。較佳地，操作壓力可在1至4 MPa(標準規格)、更佳2至3 MPa(標準規格)範圍內變化。另外，保護床系統中之保護床容器一般在高溫(相對於環境)下操作。

較佳地，保護床系統中之一或多個保護床容器在至少65°C、更佳至少70°C、最佳至少83°C的溫度下操作。另外，保護床系統中之一或多個保護床容器較佳在至多95°C、更佳至多90°C、最佳至多87°C，或65°C至95°C、或70°C至90°C、或83°C至87°C的溫度下操作。

視情況，保護床系統可在另一保護床裝置之前或之後。此類保護床裝置可具有此項技術中已知之標準設置，諸如簡單、單床保護床容器或並聯或串聯配置之兩個此類保護床以允許饋料在兩個保護床之間交換。

一或多個保護床容器各自包含一床保護床材料。較佳的是保護床系統內之所有保護床容器含有相同保護床材料。一床保護床材料之適合床尺寸可使用已知工程原理容易地測定。較佳地，保護床容器包含存在於床中之保護床材料，該床經尺寸化以提供足以提供所需程度的乙烯基碘雜質自循環氣體流之移除的保護床材料與進入的循環氣體流之接觸時間。

根據本發明，保護床系統中之一或多個保護床容器包含含支撐材料、鈀(Pd)及金(Au)之保護床材料。就適合支撐材料而言，此類支撐材料一般為此項技術中所已知。用於保護床材料中之特定支撐材料不受特定限制且因此可使用迄今為止用於製備鈀-金催化劑之習知支撐材料中的任一者，該等催化劑通常用於藉由乙烯、乙酸及氧氣之氣相反應產生乙酸乙烯酯。說

明性此類支撐材料為包含二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、矽膠、矽酸、矽酸鹽、碳化矽、二氧化鈦、氧化鋯、三氧化鎢、浮石、氧化鎂、沸石及其組合之彼等支撐材料。較佳地，支撐材料包含二氧化矽，且可或可不另外包含氧化鋁。在此等實施例中，支撐材料之二氧化矽含量可為按支撐材料之重量計之至少50重量%，更通常至少90重量%。通常，支撐材料之二氧化矽含量為按相同基準計之至多99.99重量%，更通常至多99.9重量%。

支撐材料之適合形狀包括就此類材料而言已知的多種形狀中之任一者，其包括(但不限於)粒子、丸劑、大塊、錠劑、片塊、球粒、環、球體、貨車車輪、梯形體、甜甜圈、瓶狀體、環、拉西環(Raschig ring)、蜂巢、整料、鞍狀、圓筒、中空圓筒、多葉形圓筒、交叉分割中空圓筒(例如具有至少一個在壁之間延伸之隔板的圓筒)、具有側壁至側壁之氣體通道的圓筒、具有兩個或多於兩個氣體通道之圓筒以及肋狀或翼狀結構。儘管圓筒通常為環形，其他橫截面，諸如橢圓形、六邊形、四邊形、三邊形及多葉形可適用。另外，支撐材料之尺寸一般不受限制，且可包括適用於保護床容器之任何尺寸。較佳地，支撐材料呈具有約2至10 mm、或3至9 mm、或4至7 mm之直徑的粒子或球體形式。

適合之保護床材料進一步包含至少0.1重量%且不超過3重量%之量的鈰，其以相對於保護床材料之總重量之鈰的量計算。較佳地，保護床材料包含按相同基準計之0.1重量%至3重量%、或0.5重量%至2.5重量%、或0.5重量%至2.2重量%、或0.8重量%至2.2重量%、或1重量%至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%之量的鈰。如本文所用，除非另外規定，否則保護床材料之總重量理解為係指支撐材

料及沈積於其上之所有組分，包括鈀及金之重量。

除鈀以外，保護床材料進一步包含至少0.1重量%且不超過3重量%之量的金，其以相對於保護床材料之總重量之金的量計算。較佳地，保護床材料包含按相同基準計之0.1重量%至3重量%、或0.1重量%至2.5重量%、或0.5重量%至2重量%、或0.5重量%至1.5重量%、或0.7重量%至1.2重量%、或0.5重量%至1重量%、或0.7重量%至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。適合之保護床材料之一個實例為KL7905，其為可商購自CRI Catalyst之包含二氧化矽支撐物上之鈀及金之球形材料。

製備保護床材料之特定方式不受限制，且因此可使用任何已知製備方法，其條件為鈀及金以適合方式提供於支撐材料上。一般而言，可藉由用一或多種包含鈀及金之浸漬水溶液浸漬支撐材料而製備保護床材料。另外，浸漬支撐材料可視情況與沈澱劑接觸以自此類浸漬溶液沈澱鈀及/或金及/或與還原劑接觸以將鈀及/或金轉化為金屬物質。如本文所用，片語「用一或多種包含鈀及金之浸漬水溶液浸漬支撐材料」及類似或同源術語意謂支撐材料在單個或多個步驟中用一種包含鈀及金之浸漬水溶液浸漬；或在多個步驟中用兩種或多於兩種浸漬水溶液浸漬，其中各浸漬水溶液包含至少一種選自鈀及金之組分，其限制條件為鈀及金將獨立地發現於浸漬水溶液中之至少一者中。此外，如此項技術中已知，使支撐材料與一或多種包含鈀及金之浸漬水溶液接觸之順序可改變。因此，鈀及金之浸漬可一致或依序地實現。更詳細地，適用的材料及方法可包括如以引用的方式併入本文中之U.S. 4048096、U.S. 5179057、U.S. 5189004、U.S. 7425647、WO 1999008790及WO 1999008791中所揭示之彼等。

視情況，支撐材料在浸漬之前或之後經洗滌及/或處理。可根據本發明使用任何用於洗滌及/或處理的此項技術中已知之方法，其條件為此類方法不負面影響保護床材料之效能。參考美國專利第7030056及7425647號，其以引用的方式併入本文中。

儘管適用於本文中之保護床材料通常藉由用一或多種包含鈮及金之水溶液(通常稱為「浸漬水溶液」)浸漬支撐材料製備，本發明不意欲限於任何特定製備方法。因此，可使用任何已知製備方法，其條件為鈮、金及任何其他視情況存在之組分(若存在)以適合方式提供於支撐材料上。

在用一或多種浸漬水溶液浸漬支撐材料之後，第二支撐材料可視情況與沈澱劑接觸。適合之沈澱劑可包括例如鹼金屬矽酸鹽、鹼金屬氫氧化物、鹼金屬碳酸氫鹽、鹼金屬碳酸鹽及其組合。適合之鹼金屬為鋰、鈉、鉀及其組合。較佳地，沈澱劑為矽酸鈉，諸如偏矽酸鈉及水合偏矽酸鈉。適合之沈澱劑及沈澱方法自美國專利第4048096、5179057、5189004、7030056及742,647號已知，該等專利以引用的方式併入本文中。

視情況，在用一或多種浸漬水溶液浸漬支撐材料之後或在沈澱之後，可使支撐物與還原劑接觸。適合之還原劑可包括例如二硼烷；胺，諸如氨及胼；羧酸及其鹽，諸如草酸、草酸鉀、甲酸、甲酸鉀、檸檬酸銨；醛，諸如甲醛、乙醛；過氧化氫；還原糖，諸如葡萄糖；除還原糖以外的醇，諸如甲醇及乙醇；多元酚，諸如氫醌及兒茶酚；氫氣；一氧化碳；烯烴，諸如乙烯、丙烯及異丁烯；硼氫化鈉；及其組合。適合之還原劑及還原方法自美國專利第4048096、5179057、5189004、7030056及7425647號已知，該等專利以引用的方式併入本文中。

在另一實施例中，鈮及金在例如如以引用的方式併入本文中之WO

1999008790及WO 1999008791中揭示之程序之後在一個步驟中沈澱及還原為金屬物質。

視情況，適用於本文中之保護床材料可進一步包含鹼金屬。通常，此類保護床材料可藉由用鹼金屬源，諸如以引用的方式併入本文中之美國專利第4048096、5179057及5189004號中揭示之彼等浸漬支撐材料(或包含鈮及金之保護床材料)而製備。適合的鹼金屬源包括例如鹼金屬碳酸鹽及鹼金屬羧酸鹽。鹼金屬碳酸鹽通常衍生自單羧酸，諸如丁酸、丙酸及較佳地乙酸。鹼金屬可為鋰、鈉、鉀、銣及銇中之任何一或多者。較佳地，鹼金屬為鉀。較佳鹼金屬碳酸鹽為乙酸鉀。鹼金屬碳酸鹽之量通常使得保護床材料之鹼金屬含量在0.1至5 mol/kg、更佳0.2至2 mol/kg，例如340 mmol/kg或585 mmol/kg或765 mmol/kg或1560 mmol/kg的範圍內。

視情況，在保護床材料製備之某些階段，可能需要進行乾燥步驟。乾燥通常在50至300°C範圍內、更通常80至150°C範圍內，例如90°C、或115°C、或120°C之溫度下使用惰性氣體(諸如氮氣或氬氣)或空氣進行。

本發明之方法進一步包含使包含乙烯、氧氣及經處理循環氣體流的至少一部分之環氧化進氣與環氧化催化劑接觸以產生包含環氧乙烷之環氧化反應產物。儘管可以多種已知方法進行環氧化方法，較佳以連續、氣相方法形式進行環氧化方法，其中使環氧化進氣與環氧化反應器中之氣相中之環氧化催化劑接觸。以下描述提供環氧化催化劑、環氧化反應器、環氧化進氣及環氧化方法之其他細節。

可採用之適合環氧化催化劑為此項技術中已知的且一般包含載劑，及沈積於載劑上之銀及視情況存在之一或多種促進劑，諸如銻促進劑、鹼金屬促進劑等。載劑及環氧化催化劑之詳細製備技術一般為此項技術中已

知。就關於適合環氧化催化劑及製備技術之額外揭示內容而言，可參考例如美國專利第4761394、8921586及8932979號及美國專利公開案第20080281118及20110034710號，其以引用的方式併入本文中。

適用於本發明之系統及方法之環氧化反應器可為任何用於使乙烯及氧氣在環氧化催化劑存在下反應之反應器容器，且包含與循環氣體迴路流體連通之入口且進一步包含與環氧乙烷吸收器之入口流體連通之出口。適合之環氧化反應器可包括多種已知反應容器中的任一者，諸如固定床反應器(例如固定床管狀反應器)、連續攪拌槽反應器(CSTR)、流化床反應器等。另外，可並行使用複數個環氧化反應器。適合環氧化反應器之一種商業實例為包含複數個反應器管之殼管式熱交換器，其中殼層含有調節環氧化反應器之溫度的冷卻劑且其中複數個管為含有環氧化催化劑之平行、細長管。

根據本發明，環氧化進氣包含乙烯、氧氣及經處理循環氣體流。視情況，環氧化進氣可進一步包含二氧化碳、壓載氣體、反應調節劑及其組合。如本文所用，術語「環氧化進氣」係指在環氧化反應器之入口供應之氣體流的全部，其可適當地包含一或多種氣體流，諸如乙烯流、氧氣流、經處理循環氣體流等之組合。另外，應理解，環氧化進氣中之個別進料組分之下文論述之濃度反映環氧化進氣中之組分之總濃度而無關於來源。

乙烯可以可經廣泛範圍變化之濃度存在於環氧化進氣中。然而，乙烯通常以相對於總環氧化進氣之至少5莫耳%，或按相同基準計之至少8莫耳%、或至少10莫耳%、或至少12莫耳%、或至少14莫耳%、或至少20莫耳%、或至少25莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。類似地，乙烯通常以按相同基準計之至多65莫耳%、或至多60莫耳%、或至多55莫耳%、或至多50莫耳%、或至多48莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。在一些實施例中，乙

烯可以相對於總環氧化進氣5莫耳%至60莫耳%，或按相同基準計之10莫耳%至50莫耳%、或12莫耳%至48莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。

除乙烯以外，環氧化進氣進一步包含氧氣，其可提供為純氧或空氣。參見W. E. Evans, J. M. Kobe, M. F. Lemanski及R. L. June, 「Industrial Epoxidation Processes」, Encyclopedia of Catalysis (Wiley-Interscience), 第3卷, 第246頁(2003)。在基於空氣之方法中，採用空氣或富含氧氣之空氣，而在基於氧氣之方法中，採用高純度(至少95莫耳%)氧氣或極高純度(至少99.5莫耳%)氧氣。關於基於氧氣之環氧化方法的進一步描述，可參考以引用的方式併入本文中之美國專利第6040467號。當前，大部分環氧化設備為基於氧氣的，其為較佳的。通常，在基於氧氣之方法中，環氧化進氣進一步包含壓載氣體(其將更詳細地論述於下文)以將氧濃度維持於可燃性考慮因素允許之最大水準之下。

一般而言，環氧化進氣中之氧濃度應小於將在盛行操作條件下於環氧化反應器之入口或出口處形成可燃混合物之氧濃度。通常，在實踐中，環氧化進氣中之氧濃度可不大於將在盛行操作條件下於環氧化反應器之入口或出口形成可燃混合物之預先界定之氧氣百分比(例如95%、90%等)。儘管氧濃度可經廣泛範圍變化，環氧化進氣中之氧濃度通常為相對於總環氧化進氣之至少0.5莫耳%，或按相同基準計之至少1莫耳%、或至少2莫耳%、或至少3莫耳%、或至少4莫耳%、或至少5莫耳%。類似地，環氧化進氣之氧濃度通常為相對於總環氧化進氣之至多20莫耳%，或按相同基準計之至多15莫耳%，或至多12莫耳%，或至多10莫耳%。在一些實施例中，氧氣可以相對於總環氧化進氣之1莫耳%至15莫耳%，或按相同基準計之2莫耳%至12莫耳%、或3莫耳%至10莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。通常，

隨著環氧化進氣之氧濃度增加，所需的操作溫度降低。然而，如先前所提及，在實踐中，可燃性一般為環氧化進氣中之最大氧濃度之限制因素。因此，為了保持於可燃狀態之外，環氧化進氣之氧濃度可隨著環氧化進氣之乙烯濃度增加而降低。考慮例如總環氧化進氣組成連同其它操作條件，諸如壓力及溫度而決定環氧化進氣中包括之適合氧濃度在熟習此項技術者之能力內。

視情況，環氧化進氣可進一步包含二氧化碳。當存在時，二氧化碳通常以相對於總環氧化進氣之0.10莫耳%或更大，或按相同基準計之0.12莫耳%或更大、或0.15莫耳%或更大、或0.17莫耳%或更大、或0.20莫耳%或更大、或0.22莫耳%或更大、或0.25莫耳%或更大之濃度存在於環氧化進氣中。類似地，二氧化碳一般以相對於總環氧化進氣至多10莫耳%，或按相同基準計之至多8莫耳%、或至多5莫耳%、或至多3莫耳%、或至多2.5莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。在一些實施例中，二氧化碳可以相對於總環氧化進氣之0.10莫耳%至10莫耳%，或按相同基準計之0.15莫耳%至5莫耳%、或0.20莫耳%至3莫耳%、或0.25莫耳%至2.5莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。二氧化碳以環氧化反應之副產物形式產生且通常以經處理循環氣體流之組分形式引入至環氧化進氣中。二氧化碳一般對催化劑效能具有不良影響，其中操作溫度隨著存在於環氧化進氣中之二氧化碳之濃度增加而增加。因此，在環氧乙烷之商業製造中，常見的是連續移除二氧化碳的至少一部分(例如經由二氧化碳吸收器)以將環氧化進氣中之二氧化碳的濃度維持於可接受水準。

環氧化進氣視情況可進一步包含壓載氣體，諸如氮氣、甲烷或其組合。當使用時，壓載氣體可添加至環氧化進氣以提高氧可燃性濃度。必要

時，壓載氣體可以相對於總環氧化進氣之至少5莫耳%，或按相同基準計之至少10莫耳%、或至少20莫耳%、或至少25莫耳%、或至少30莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。類似地，壓載氣體可以相對於總環氧化進氣之至多80莫耳%，或按相同基準計之至多75莫耳%、或至多70莫耳%、或至多65莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。在一些實施例中，壓載氣體可以相對於總環氧化進氣之20莫耳%至80莫耳%，或按相同基準計之30莫耳%至70莫耳%之濃度存在於環氧化進氣中。

視情況，環氧化進氣可進一步包含反應調節劑。必要時，反應調節劑可添加至環氧化進氣以提高環氧化催化劑之選擇性。適合反應改進劑之實例可包括(但不限於)有機氯化物(例如C<sub>1</sub>至C<sub>3</sub>氯烴)。適合有機氯化物之特定實例包括(但不限於)氯甲烷、氯乙烷、二氯化乙烯、氯乙烯及其組合。

反應調節劑可視情況以相對於總環氧化進氣之0.1體積百萬分率(ppmv)或更大，或按相同基準計之0.3 ppmv或更大，或0.5 ppmv或更大之濃度存在於環氧化進氣中。類似地，反應調節劑一般以相對於總環氧化進氣之至多25 ppmv，或按相同基準計之至多22 ppmv、或至多20 ppmv之濃度存在於環氧化進氣中。在一些實施例中，反應調節劑可以相對於總環氧化進氣之0.1至25 ppmv，或按相同基準計之0.3至20 ppmv之濃度存在於環氧化進氣中。通常，隨著環氧化進氣組成變化及/或隨著操作條件中之一或多者變化，亦可調節環氧化進氣中之反應調節劑之濃度以維持最佳濃度。就關於反應改進劑及其最佳濃度之額外揭示內容而言，可參考例如美國專利第7193094及8546592號，其以引用的方式併入本文中。

視情況，環氧化進氣可基本上不含，且較佳完全不含含氮反應調節劑。換言之，環氧化進氣可包含小於100 ppm含氮反應調節劑，較佳小於

10 ppm、更佳小於1 ppm、且最佳0 ppm含氮反應調節劑。如本文所用，術語「含氮反應調節劑」係指以氧化氮形式存在，或能夠在氧化條件下形成氧化氮之氣態化合物或揮發性液體。含氮反應改進劑之實例包括(但不限於)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>或能夠在環氧化條件下形成上述氣體中之一者的任何物質(例如肼、脛胺、氨、有機硝基化合物(諸如硝基甲烷、硝基乙烷、硝基苯等)、胺、醯胺、有機亞硝酸酯(諸如亞硝酸甲酯)、腈(諸如乙腈))及其組合。

本發明之方法可進一步包含使包含環氧乙烷之環氧化反應產物的至少一部分與貧吸收劑在含碘化物羧化催化劑存在下於環氧乙烷吸收器中接觸以產生包含碳酸伸乙酯及/或乙二醇之富吸收劑流及包含乙烯基碘雜質之循環氣體流。在環氧乙烷吸收器中，使環氧化反應產物與貧吸收劑在含碘化物羧化催化劑存在下，且視情況在水解催化劑存在下緊密接觸。通常，貧吸收劑包含至少20 wt%水，且較佳包含20 wt%至80 wt%水。較佳地，貧吸收劑亦包含碳酸伸乙酯及/或乙二醇。

適當地，環氧乙烷吸收器包含與環氧化反應器之出口流體連通之入口、供應貧吸收劑之入口及與循環氣體迴路流體連通之出口。適合環氧乙烷吸收器之實例包括包含複數個垂直堆疊塔盤之塔，該複數個塔盤提供使貧吸收劑與環氧化反應產物接觸之表面積。較佳地，塔包含至少20個塔盤，更佳至少30個塔盤。塔較佳包含小於100個塔盤，更佳小於70個塔盤，最佳小於50個塔盤。適當地，環氧乙烷吸收器可為EP2178815或同在申請中之申請案EP14186273.0中所述之反應性吸收器之類型。

環氧乙烷吸收器中之溫度較佳為50°C至160°C，較佳80°C至150°C，更佳80°C至120°C。此溫度高於習知方法中之溫度且為促進羧化及水解反應

所需。高於160°C之溫度為不佳的，因為此可降低環氧乙烷轉化為乙二醇之選擇性。環氧化反應產物及貧吸收劑較佳均在50°C至160°C範圍內之溫度下供應至環氧乙烷吸收器。

環氧乙烷吸收器中之壓力為1至4 MPa，較佳2至3 MPa。較佳壓力為需要較少昂貴設備(例如具有較薄壁之設備)之較低壓力與提高吸收且降低氣體之容積流從而減少設備及管道之尺寸的較高壓力之間的折衷。

供應至環氧乙烷吸收器之環氧化反應產物流包含二氧化碳。然而，有可能的是環氧化反應產物流可含有就達成環氧乙烷吸收器中之所需羧化水準而言不充分之二氧化碳。視情況，二氧化碳之另一來源可供應至環氧乙烷吸收器，例如來自後處理反應器之再循環二氧化碳、來自二氧化碳回收單元之二氧化碳，或在啟動使，來自外部來源之二氧化碳。

在環氧乙烷吸收器中，使環氧化反應產物與貧吸收劑在含碘化物羧化催化劑及視情況存在之水解催化劑存在下接觸。較佳地，使環氧化反應產物與貧吸收劑在含碘化物羧化催化劑以及水解催化劑存在下接觸。羧化及水解催化劑可為均質及/或非均質的。在一個實施例中，使環氧化反應產物與貧吸收劑在含碘化物羧化催化劑及水解催化劑存在下接觸，且貧吸收劑包含催化劑。

適用於本文中之含碘化物羧化催化劑可為非均質或均質催化劑。適合的均質含碘化物羧化催化劑之實例包括但未必限於鹼金屬碘化物，諸如碘化鉀，及有機碘化磷或碘化銨鹽，諸如三丁基甲基碘化磷、四丁基碘化磷、三苯基甲基碘化磷及三丁基甲基碘化銨及其組合。適合的非均質含碘化物羧化催化劑之實例包括但未必限於固定於矽膠上之四級銨及四級磷碘化物、結合至不溶聚苯乙烯珠粒之四級銨及四級磷碘化物，及金屬鹽，諸如

固定於含有四級銨或四級磷基團之固體載體上之銨鹽，諸如含有四級銨或四級磷基團之離子交換樹脂，及其組合。較佳地，含碘化物羧化催化劑為均相催化劑，最佳為有機磷碘化物或鹼金屬碘化物。

類似地，適用於本文中之水解催化劑可為非均質或均質催化劑。適合的均質水解催化劑之實例包括但未必限於鹼性鹼金屬鹽，諸如碳酸鉀、氫氧化鉀及碳酸氫鉀，及鹼金屬金屬化試劑，諸如鉬酸鉀，及其組合。適合的非均質水解催化劑之實例包括但未必限於固定於固體支撐物上之金屬化試劑，例如固定於含有四級銨或四級磷基團之離子交換樹脂上之鉬酸鹽、釩酸鹽或鎢酸鹽，或鹼性陰離子，諸如固定於固體支撐物上之碳酸氫鹽離子，例如固定於含有四級銨或四級磷基團之離子交換樹脂上之碳酸氫鹽，及其組合。

包含碳酸仲乙酯及/或乙二醇之富吸收劑流經由出口自環氧乙烷吸收器抽取，較佳藉由自環氧乙烷吸收器底部之出口抽取液體。較佳地，至少50%進入環氧乙烷吸收器之環氧乙烷在環氧乙烷吸收器中轉化。較佳地，至少60%、更佳至少70%、甚至更佳至少80%、最佳至少90%進入環氧乙烷吸收器之環氧乙烷在環氧乙烷吸收器中轉化。環氧乙烷可經歷羧化，得到碳酸仲乙酯。環氧乙烷可經歷水解，得到乙二醇。另外，由環氧乙烷製備之碳酸仲乙酯可經歷水解，得到乙二醇。

視情況，一部分或全部富吸收劑流可供應至一或多個後處理反應器(例如以提供未在環氧乙烷吸收器中轉化之任何環氧乙烷及/或碳酸仲乙酯之進一步轉化)。適合的後處理反應器可包括羧化反應器、水解反應器、羧化及水解反應器及其組合。若大量(例如至少1%)環氧乙烷或碳酸仲乙酯不在環氧乙烷吸收器中轉化為乙二醇，則向一或多個後處理反應器之供應為

較佳的。

總體上描述本發明後，可參照以下實例獲得進一步理解，除非另外規定，否則該等實例係出於說明的目的提供且不意欲為限制性的。

### 實例1

潛在保護床材料之研究係在有效保護床材料將較佳在與本發明之方法一致之條件下操作時展現使得循環氣體流中之乙炔基碘之濃度減少至約 1 ppbv 或甚至亞ppb 水準之乙炔基碘之乙炔基碘移除效率的理解下進行。適合保護床材料也將需要甚至在極高空間速度下有效地操作，因為高保護床空間速度等於相對於催化劑床尺寸之相對較小(且負擔得起的)保護床尺寸，且顯示針對進料組分本身之熱穩定性及完全惰性。

製備保護床材料：

測試多種調配物之保護床有效性。此等調配物描述於表1中，且製備方法提供於下。

方法**1**-材料以自供應商之「呈遞狀態」使用。

方法**2**-將指定鹽溶解於去離子水中。支撐材料藉由在真空中時將支撐材料浸沒於鹽/水溶液中，接著打破真空而真空浸漬。所得浸漬支撐材料在適當速度下離心以移除過量液體，接著在105°C下在流動空氣中乾燥。

方法**3**-與方法2相同，其中硝酸鹽充當銀及鉀源。

方法**4**-藉由共沈澱法製備保護床材料，其中金屬硝酸鹽溶液藉由將鋁、銅及鋅之金屬組分溶解(以該順序)於稀硝酸中而製備；製備蘇打溶液且轉移至沈澱容器且加熱至80°C；接著經大致2小時將混合硝酸酯溶液添加至蘇打溶液，同時在將溫度維持於大致80°C時攪拌。一旦獲得8.0 (+0.2)之pH，停止沈澱。在80°C下繼續漿料攪拌30分鐘且再次量測pH。沈澱接著經過濾、

洗滌、在120-150°C範圍內之溫度下乾燥且接著在400-500°C之溫度下煨燒。沈澱接著形成為5×5 mm錠劑，其使用稀氫氣(含0.1至10體積% H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)在190至250°C下還原且還原之錠劑接著使用稀氧氣(含0.1至10體積% O<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>)之N<sub>2</sub>)在80°C之最大溫度下穩定化。

方法5-如下製備鈀及/或金及/或鉍調配物：將氯化鈀鈉及/或氯金酸及/或硝酸鉍溶解於水中；浸漬市售5.4 mm直徑球形二氧化矽(KA-160，由Sud Chemie製造及銷售)；將浸漬支撐材料浸沒於矽酸鈉水溶液中；將還原劑水合肼添加至溶液；傾析過量液體；用去離子水洗滌；在熱流動空氣中乾燥；用乙酸鉀水溶液浸漬；傾析過量液體；在熱流動空氣中乾燥。

方法6-與方法5相同，除了矽酸鈉步驟不包括於製備中。

方法7-與方法5相同，除了矽酸鈉步驟及水合肼還原步驟不包括於製備中。

方法8-與方法5相同，除了水合肼還原步驟不包括於製備中。

方法9-與方法5相同，除了乙酸鉀步驟不包括於製備中。

方法10-與方法5相同，除了最終水洗滌步驟添加至方法5結尾以顯著減少材料之鉀水準。

#### 測試保護床材料

2.00 g候選保護床材料負載至¼"內徑U形不鏽鋼微反應器管中，且在床之入口及出口處用貼附有鋼篩之玻璃棉塞固定。包含25% v乙烯、8% v氧氣、1.1% v二氧化碳、2 ppm氯乙烷、1000 ppmv環氧乙烷、1000 ppmv水、50-150 ppbv水準之乙烯基碘、餘下之甲烷的進料流在保護床維持於大致20.0巴之壓力及85°C或120°C之溫度下時以800 mL/min之流動速率導引穿過保護床，如表1中所指示。使用裝備有FID偵測器之氣相層析儀量測入

口及出口流之乙烯基碘含量。

表1

候選LR#	候選保護床材料描述	製備方法	溫度(°C)	饋入之VI (ppbv)	離開之VI (ppbv)	捕獲之VI%
不含Au及不含Pd之調配物						
25035-147-1	氧化鋁載劑上之碳酸鉀	2	85	92	121	-32%
27607-007-5	Markes Carbograph Tenax	1	85	87	99	-14%
27607-007-3	Amberlyst 21 PVP樹脂	1	120	83	85	-2%
27507-029-1	22重量% Ag, 2.2重量% K, 氧化鋁載劑	3	120	65	65	0%
27021-142-1	碳酸鉍	2	120	78	78	0%
27607-007-2	Reillex 425 PVP樹脂	2	120	87	87	0%
27308-098-1	氧化鋁載劑上之Cu/Zn	4	120	78	86	10
27215-028-2	C-8-6-01活性碳	1	85	111	110	1%
27308-126-2	13×分子篩	1	120	81	78	4%
27507-067-1	氧化鋁載劑上之碳酸鉍	2	120	105	99	6%
27021-143-2	硝酸鉍/X-CY	2	120	94	85	10%
27607-007-4	MgOZRO <sub>2</sub> (獲自Noah tech)	1	85	94	85	10%
27215-028-3	PE 12×30活性碳	1	85	87	78	10%
27286-014-1	CRI HS-PLUS催化劑	1	120	66	58	12%
27308-126-1	LZY-52, 鈉Y沸石	1	120	96	80	17%
27215-027-6	Ag/13×分子篩	1	120	111	78	30%
27021-142-1a	氧化鉍	1	120	163	110	33%
27215-027-7	Ag/LZY-52, 鈉Y沸石	1	120	129	82	36%
27507-081-1	5.0 重量% Ag, 2.2重量 % K, 氧化鋁載劑	3	120	85	44	48%
含有Au及/或含有Pd之調配物						
27021-147-1	1.5重量% Pd, 5重量% Bi, 氧化鋁載劑	5	120	81	63	22%
26850-149-1	1.6重量% Pd, K, 二氧 化矽載劑	6	85	66	37	44%
26850-151-2	0.8重量% Au, K, 二氧	7	85	75	41	45%

候選LR#	候選保護床材料描述	製備方法	溫度(°C)	饋入之VI (ppbv)	離開之VI (ppbv)	捕獲之VI%
26850-149-2	化矽載劑 1.6重量% Pd, K, 二氧	7	85	72	27	63%
26396-013-1	化矽載劑 0.28重量% Au, 0.53重	7	85	78	26	67%
26850-148-1	量% Pd, K二氧化矽載劑	5	85	86	23	73%
26850-148-2	1.6重量% Pd, K, 二氧	8	85	90	20	78%
26277-052-1	化矽載劑 0.8重量% Au, 1.6重量%	9	85	88	4	95%
26850-146-2	Pd, Bi二氧化矽載劑	8	85	83	1	99%
27021-145-1	0.8重量% Au, 1.6重量%	10	85	88	0	100%
27021-148-1	Pd, 二氧化矽載劑 KataLeuna KL7900	1	85	127	0	100%
26850-147-2	(0.8重量% Au, 1.6重量%	8	85	80	0	100%
	% Pd, K二氧化矽載劑)					
	0.8重量% Au, 1.6重量%					
	Pd, K, 二氧化矽載劑					

結果展示根據本發明之保護床材料有效地減少循環氣體流站在乙烯基礎雜質的量。

#### 【符號說明】

- |   |          |
|---|----------|
| 1 | 入口       |
| 2 | 環氧化進氣    |
| 3 | 環氧化反應器   |
| 4 | 環氧化反應產物流 |
| 5 | 環氧乙烷吸收器  |

6	富吸收劑流
7	循環氣體流
8	汽液分離器
9	循環氣體壓縮機
10	保護床系統
10a	保護床容器
10b	保護床容器
11	經處理循環氣體流
12	二氧化碳吸收器
13	旁路
14	再循環吸收劑流
15	入口
16	出口
17	入口
18	出口
19	出口
20	入口
20a	入口
20b	入口
21	出口
21a	出口
21b	出口
22	入口

23	出口
24	貧吸收劑流
25	出口
26	出口
27	反應系統

## 【發明申請專利範圍】

### 【第1項】

一種方法，其包含：

使包含乙烯基碘雜質之循環氣體流的至少一部分與保護床材料接觸以產生經處理循環氣體流，其中該保護床材料包含支撐材料、鈀及金；及

使包含乙烯、氧氣及該經處理循環氣體流的至少一部分之環氧化進氣與環氧化催化劑接觸以產生包含環氧乙烷之環氧化反應產物。

### 【第2項】

如請求項1之方法，其進一步包含：

使該包含環氧乙烷之環氧化反應產物的至少一部分與貧吸收劑在含碘化物羧化催化劑存在下接觸以產生包含碳酸仲乙酯及/或乙二醇之富吸收劑流及該包含乙烯基碘雜質之循環氣體流。

### 【第3項】

如請求項1或2之方法，其中鈀以0.1重量%至3重量%之量存在於該保護床材料中。

### 【第4項】

如請求項1或2之方法，其中鈀以0.8重量%至2.2重量%之量存在於該保護床材料中。

### 【第5項】

如請求項1至4中任一項之方法，其中金以0.1重量%至3重量%之量存在於該保護床材料中。

### 【第6項】

如請求項1至4中任一項之方法，其中金以0.5重量%至1.5重量%之量

存在於該保護床材料中。

**【第7項】**

如請求項1至6中任一項之方法，其中該支撐材料包含二氧化矽。

**【第8項】**

如請求項1至7中任一項之方法，其中該經處理循環氣體流包含不超過20 ppbv之乙烯基碘。

**【第9項】**

如請求項1至7中任一項之方法，其中該經處理循環氣體流包含不超過1 ppbv之乙烯基碘。

**【第10項】**

如請求項1至9中任一項之方法，其中該經處理循環氣體流在與該環氧化催化劑接觸之前供應至二氧化碳吸收器。

**【第11項】**

一種用於製造碳酸仲乙酯及/或乙二醇之反應系統，其包含：

流體連接至乙烯及氧氣源之循環氣體迴路；

包含環氧化催化劑、入口及出口之環氧化反應器，其中該環氧化反應器之入口流體連接至該循環氣體迴路；

包含含碘化物羧化催化劑、入口及出口之環氧乙烷吸收器，其中該環氧化反應器之出口流體連接至該環氧乙烷吸收器之入口，該環氧乙烷吸收器之出口流體連接至該循環氣體迴路，且該環氧乙烷吸收器經組態以製造包含乙烯基碘雜質之循環氣體流及包含碳酸仲乙酯及/或乙二醇之富吸收劑流；及

包含入口、出口及一或多個包含保護床材料之保護床容器的保護床系

統，其中該保護床材料包含支撐材料、鈀及金，其中該保護床系統之入口及出口流體連接至該循環氣體迴路，且該保護床材料經組態以自該循環氣體流的至少一部分移除該乙烯基碘雜質的至少一部分。

**【第12項】**

如請求項11之反應系統，其進一步包含流體連接至該循環氣體迴路之二氧化碳吸收器。

**【第13項】**

如請求項11或請求項12之反應系統，其中該保護床系統包含兩個或多於兩個保護床容器。

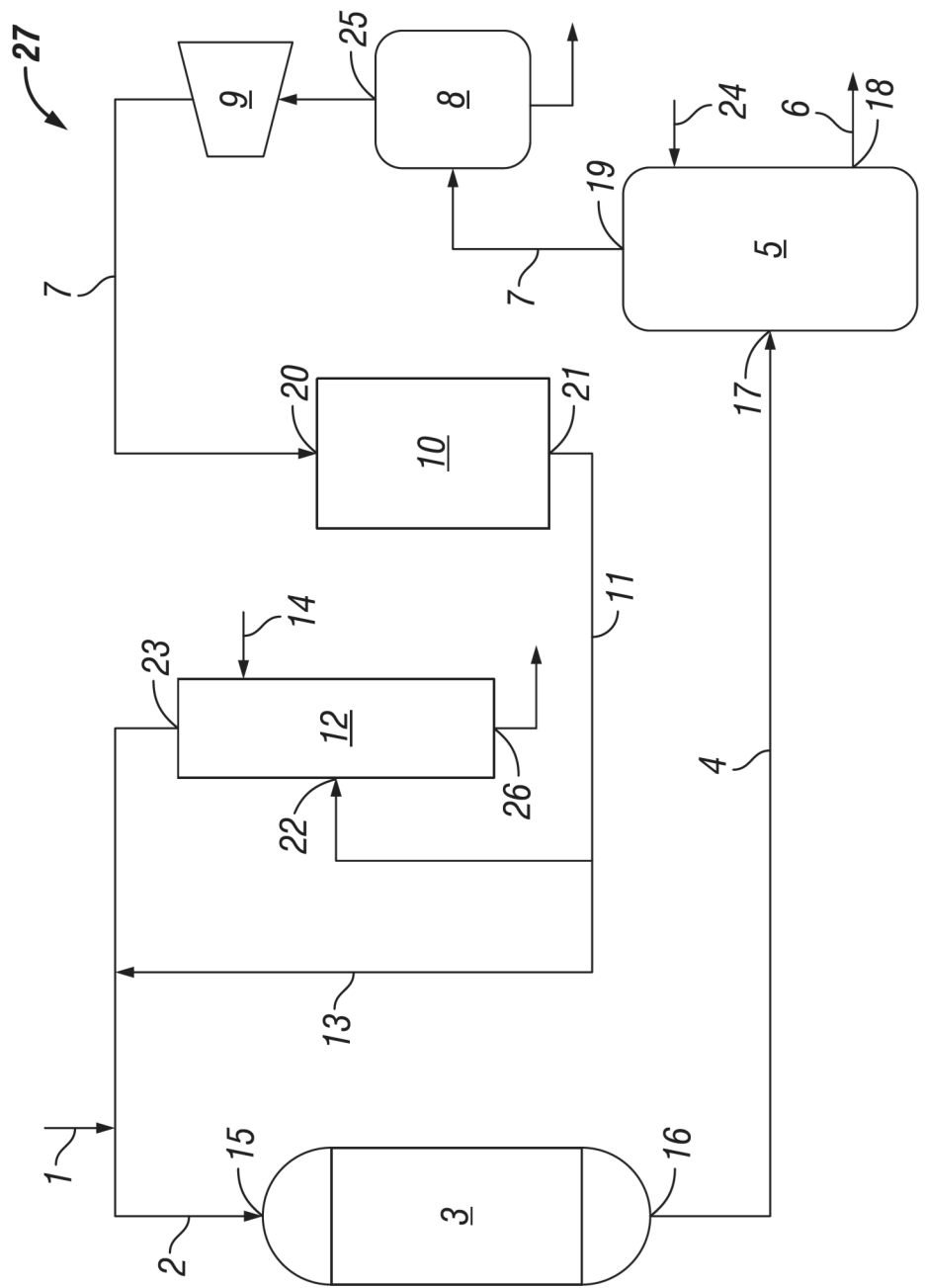
**【第14項】**

如請求項11至13中任一項之反應系統，其中鈀以0.1重量%至3重量%之量存在於該保護床材料中。

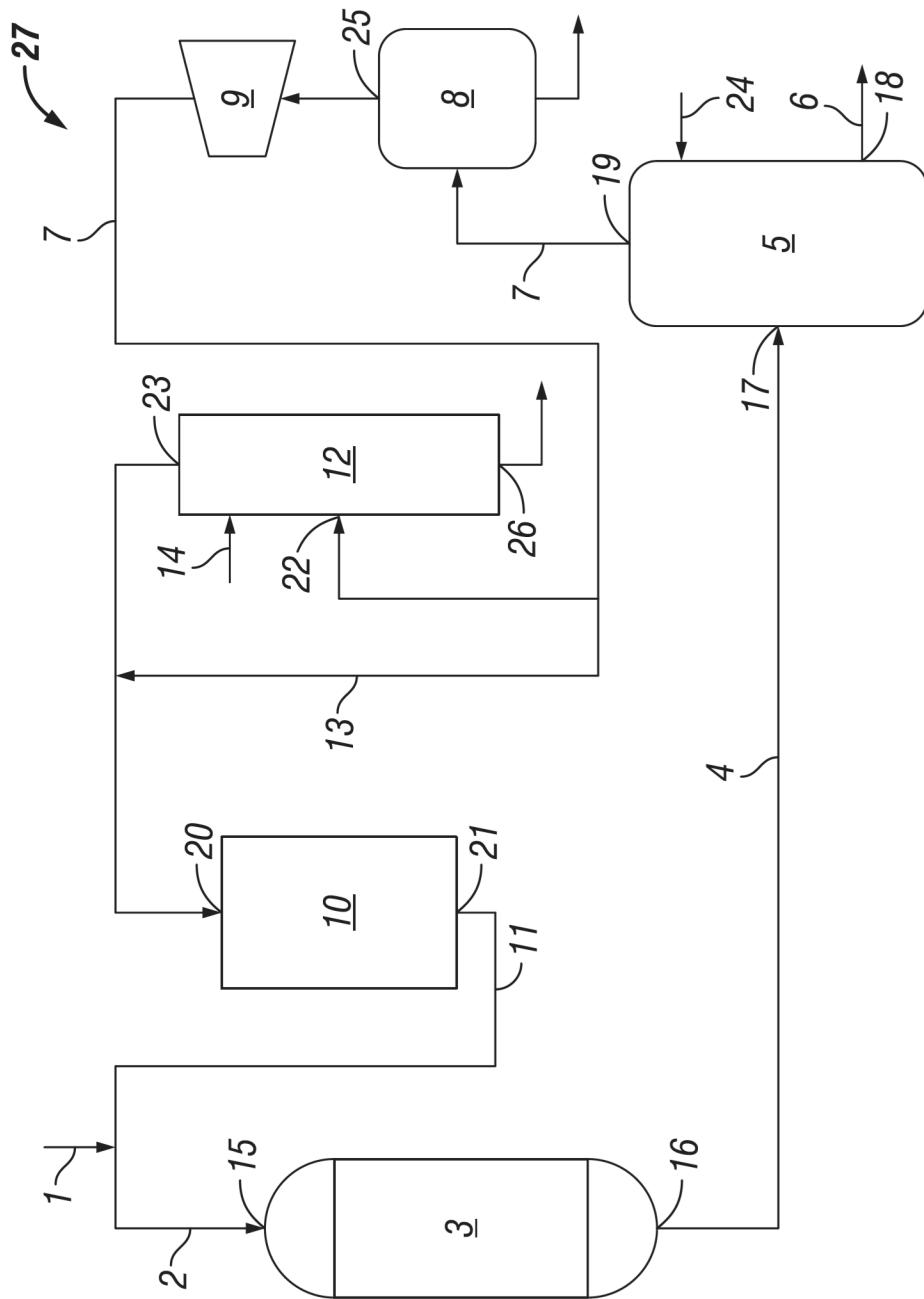
**【第15項】**

如請求項11至14中任一項之反應系統，其中金以0.1重量%至3重量%之量存在於該保護床材料中。

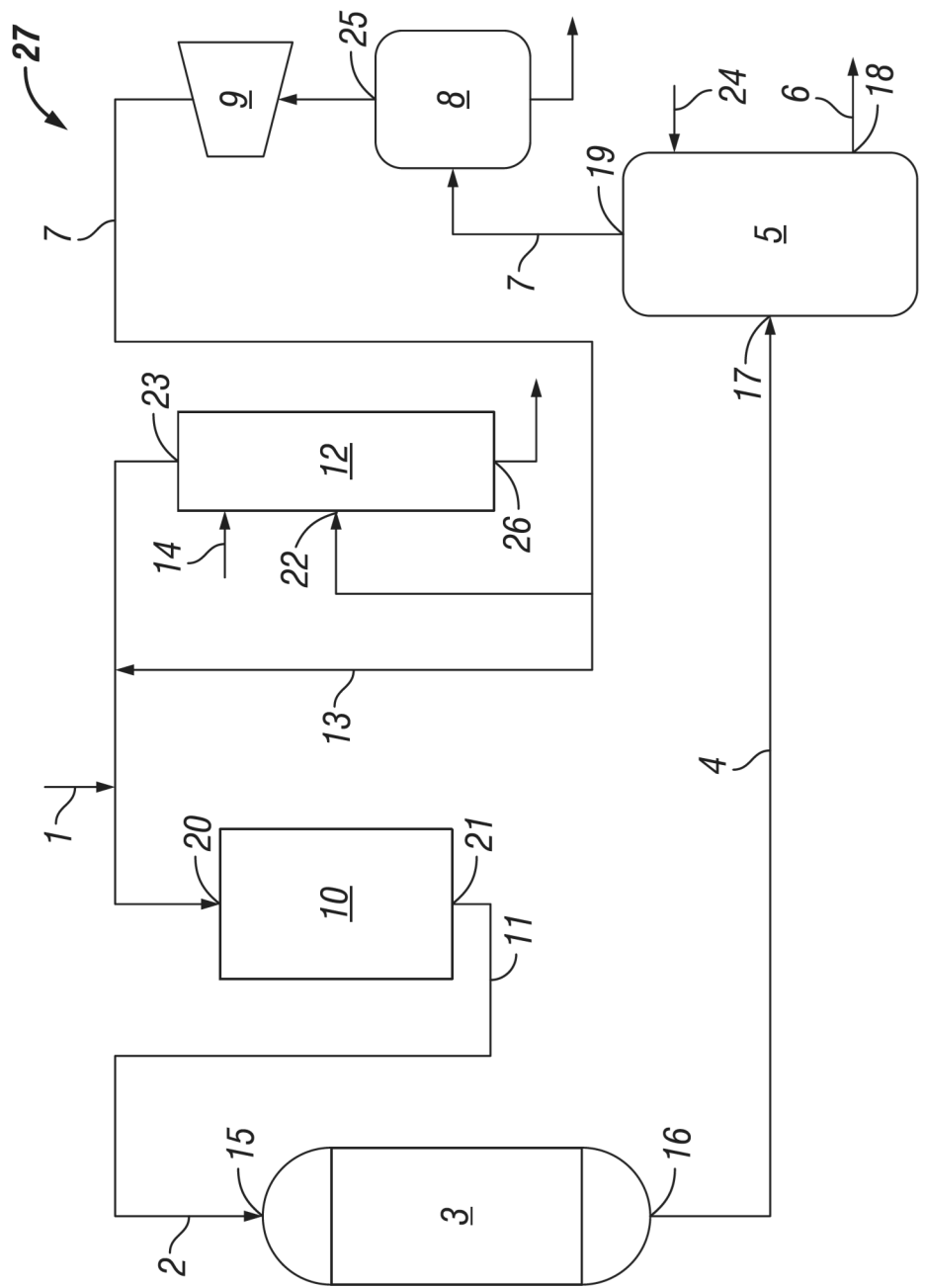
【發明圖式】



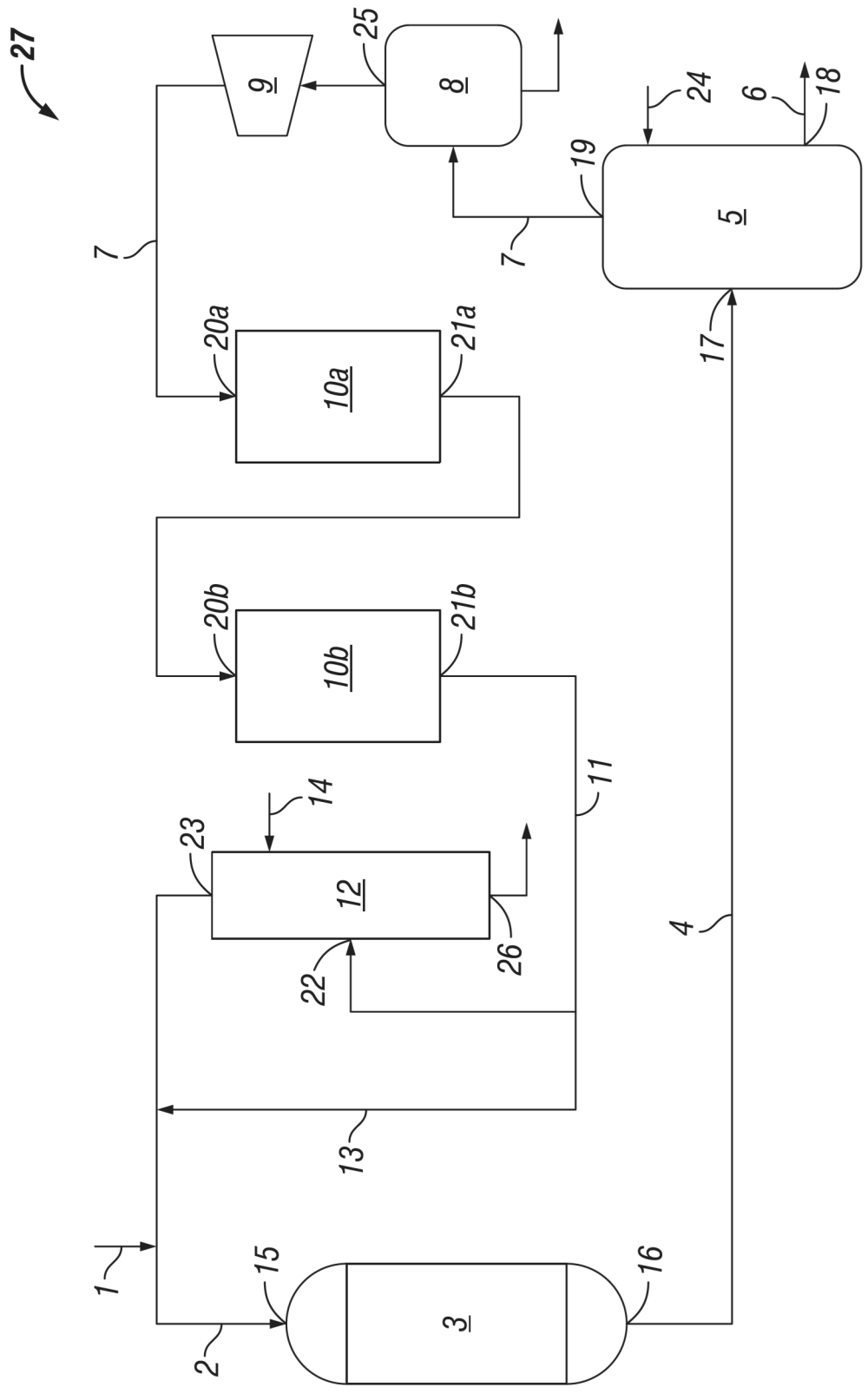
【圖1】



【圖2】



【圖3】



【圖4】