



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102186806 B

(45) 授权公告日 2015. 01. 28

- (21) 申请号 200980140531. 8 US 5359118 A, 1994. 10. 25,
(22) 申请日 2009. 12. 01 CN 1839112 A, 2006. 09. 27,
CN 1839112 A, 2006. 09. 27,
(30) 优先权数据 US 3963586 A, 1976. 06. 15,
08170388. 6 2008. 12. 01 EP US 3963586 A, 1976. 06. 15,
(85) PCT国际申请进入国家阶段日 US 5338878 A, 1994. 08. 16,
2011. 04. 13 US 5328615 A, 1994. 07. 12,
(86) PCT国际申请的申请数据 US 5328615 A, 1994. 07. 12,
PCT/EP2009/066110 2009. 12. 01 EP 0274953 A1, 1987. 12. 16,
(87) PCT国际申请的公布数据 EP 0274953 A1, 1987. 12. 16,
W02010/063694 EN 2010. 06. 10
(73) 专利权人 国际壳牌研究有限公司
地址 荷兰海牙
(72) 发明人 C·P·阿莱 G·G·瓦波希扬
(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 11038
代理人 王长青
(51) Int. Cl.
C07C 68/08 (2006. 01)
C07C 69/96 (2006. 01)
(56) 对比文件
US 5338878 A, 1994. 08. 16,

审查员 周劼聪

权利要求书1页 说明书6页

- (54) 发明名称
从有机碳酸酯物流中脱除链烷醇杂质的方法
(57) 摘要
本发明涉及从含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流中脱除链烷醇杂质的方法, 该方法包括使所述物流与提取溶剂接触, 和分离提取溶剂相与有机碳酸酯相。

1. 从含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流中脱除链烷醇杂质的方法,该方法包括使所述物流与提取溶剂接触,和分离提取溶剂相与有机碳酸酯相,其中有机碳酸酯是二(C₁-C₅)烷基碳酸酯和链烷醇杂质是烷氧基链烷醇,和其中在含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流内所述链烷醇杂质的量为0.1-10wt%,其中所述含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流是由链烷醇与亚烷基碳酸酯反应产生的物流,和其中在通过蒸馏使二烷基碳酸酯与未转化的链烷醇分离后使所述物流与提取溶剂接触。

2. 权利要求1的方法,其中二(C₁-C₅)烷基碳酸酯为二乙基碳酸酯。

3. 权利要求1或2的方法,其中链烷醇杂质为2-乙氧基乙醇。

4. 权利要求3的方法,其中有机碳酸酯是二乙基碳酸酯和链烷醇杂质是2-乙氧基乙醇。

5. 权利要求1或2的方法,其中提取溶剂选自水、C₁-C₄脂族酮、C₁-C₄脂族醇和C₁-C₄脂族羧酸。

6. 权利要求1或2的方法,其中温度在0-40℃范围内。

7. 权利要求6的方法,其中温度在1-30℃范围内。

8. 权利要求7的方法,其中温度在2-25℃范围内。

9. 权利要求8的方法,其中温度在2-10℃范围内。

10. 权利要求1或2的方法,其中通过制备二烷基碳酸酯和链烷二醇的方法获得含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流,该方法包括:

(a) 在酯交换催化剂存在下使亚烷基碳酸酯与链烷醇反应,以获得含有未转化的亚烷基碳酸酯、未转化的链烷醇、二烷基碳酸酯、链烷二醇和链烷醇杂质的产物混合物;

(b) 从反应混合物中分离未转化的亚烷基碳酸酯和链烷二醇,以获得含有未转化的链烷醇、二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的塔顶物流;

(c) 回收链烷二醇;和

(d) 从步骤(b)中获得的含有未转化的链烷醇、二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的塔顶物流中分离未转化的链烷醇,以获得含有二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的塔底物流,所述方法进一步包括:

(e) 使步骤(d)中获得的含有二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的塔底物流与提取溶剂接触,和分离提取溶剂相与有机碳酸酯相。

11. 权利要求10的方法,其中亚烷基碳酸酯是亚乙基碳酸酯,未转化的链烷醇是乙醇,二烷基碳酸酯是二乙基碳酸酯,链烷二醇是单乙二醇,和链烷醇杂质是2-乙氧基乙醇。

12. 制备二芳基碳酸酯的方法,该方法包括根据权利要求1-11任一项的方法使含二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的物流与提取溶剂接触,和分离提取溶剂相与有机碳酸酯相,然后在酯交换催化剂存在下使芳基醇与含有二芳基碳酸酯的物流接触。

13. 权利要求12的方法,其中二芳基碳酸酯是二苯基碳酸酯,和芳基醇是苯酚。

从有机碳酸酯物流中脱除链烷醇杂质的方法

[0001] 本发明涉及从含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流中脱除链烷醇杂质的方法。

[0002] 有机碳酸酯的实例是环状亚烷基碳酸酯（例如亚乙基碳酸酯）和非环状二烷基碳酸酯（例如二乙基碳酸酯）。公知的是在合适的催化剂存在下通过使环氧烷（例如环氧乙烷）与二氧化碳反应制备环状亚烷基碳酸酯。这些方法已经公开于例如 US4508927 和 US5508442 中。

[0003] 可通过使亚烷基碳酸酯与链烷醇反应生产二烷基碳酸酯。在其中亚烷基碳酸酯（例如亚乙基碳酸酯）与链烷醇（例如乙醇）反应的情况下，产物是二烷基碳酸酯（例如二乙基碳酸酯）和链烷二醇（例如单乙二醇）。这一方法是公知的且其实例公开于 US5359118 中。这一文献公开了其中通过亚烷基碳酸酯与 C_1 - C_4 链烷醇酯交换制备二（ C_1 - C_4 烷基）碳酸酯和链烷二醇的方法。

[0004] 在经亚烷基碳酸酯由环氧烷生产二烷基碳酸酯的所述整个方法中的不同点处可产生含一种或多种链烷醇杂质的有机碳酸酯物流。这种链烷醇杂质的一个实例是醚链烷醇，例如烷氧基链烷醇。例如，在其中乙醇和亚乙基碳酸酯反应成二乙基碳酸酯和单乙二醇的反应器内，可能发生乙醇与环氧乙烷生成 2-乙氧基乙醇（乙基乙二醇单乙醚（ethyl oxitol））的副反应，所述环氧乙烷通过亚乙基碳酸酯逆反应成环氧乙烷和二氧化碳而形成。此外，可通过乙醇与亚乙基碳酸酯的副反应形成乙基乙二醇单乙醚，其反应方式释放二氧化碳并产生乙基乙二醇单乙醚。再进一步地，可能发生乙醇和单乙二醇之间的副反应产生乙基乙二醇单乙醚和水。甚至再进一步地，可经羟乙基乙基碳酸酯脱羧形成乙基乙二醇单乙醚。

[0005] 因此，来自其中乙醇和亚乙基碳酸酯反应成二乙基碳酸酯和单乙二醇的反应器的产物物流可包含未转化的乙醇、未转化的亚乙基碳酸酯、二乙基碳酸酯、单乙二醇和以上提及的乙基乙二醇单乙醚杂质。所述烷氧基链烷醇杂质的存在可对任何随后的生产工艺有害。所述烷氧基链烷醇杂质可例如终结在二烷基碳酸酯内，所述二烷基碳酸酯用作由所述二烷基碳酸酯和苯酚合成二苯基碳酸酯的起始材料。例如，在其中二烷基碳酸酯是二乙基碳酸酯和烷氧基链烷醇杂质是乙基乙二醇单乙醚的情况下，所述乙基乙二醇单乙醚可与苯酚起始材料和 / 或与二苯基碳酸酯产物反应。

[0006] 苯酚和乙基乙二醇单乙醚的直接反应可导致产生苯基 2-乙氧基乙基碳酸酯，因此损失了有价值的苯酚反应物。此外，这种反应导致在过程中引入不希望的化学品，因此导致分离问题。

[0007] 二苯基碳酸酯与乙基乙二醇单乙醚反应因为产生苯基 2-乙氧基乙基碳酸酯而导致产物损失。此外，后一产物在任何随后的二苯基碳酸酯聚合成聚碳酸酯材料中起到“毒物”的作用。例如，当二苯基碳酸酯与双酚 A (BPA) 反应时，形成聚碳酸酯和苯酚。二苯基碳酸酯可与 BPA 反应，这是因为苯酚是相对良好的离去基团。但不可能使用二烷基碳酸酯（例如二乙基碳酸酯）通过与 BPA 反应生产聚碳酸酯，这是因为链烷醇不是良好的离去基团。烷氧基链烷醇（例如乙基乙二醇单乙醚）也不是良好的离去基团。因此，在苯基 2-乙氧基乙基碳酸酯存在于将与 BPA 反应的二苯基碳酸酯原料内的情况下，苯酚容易从所述苯

基 2- 乙氧基乙基碳酸酯中释放, 但乙基乙二醇单乙醚则不行, 它将在链的一端终止聚合过程。因此, 在二苯基碳酸酯与 BPA 反应之前, 必须从二苯基碳酸酯中脱除苯基 2- 乙氧基乙基碳酸酯。

[0008] 以上例举了在其中形成含有链烷醇杂质的有机碳酸酯物流的情况下, 希望发生其中有机碳酸酯转化成有价值的终产物的任何随后的工艺之前脱除所述链烷醇杂质。例如, 需要在二乙基碳酸酯与苯酚发生反应之前, 从含有乙基乙二醇单乙醚杂质的二乙基碳酸酯物流中脱除任何乙基乙二醇单乙醚杂质。

[0009] 参考其中乙醇和亚乙基碳酸酯反应成二乙基碳酸酯和单乙二醇的上述实例, 可通过蒸馏分离还含有未转化的乙醇和亚乙基碳酸酯及乙基乙二醇单乙醚副产物的产物物流。在下表中提及了在所述产物物流内各种组分的沸点。

[0010]

组分	沸点 (°C)
乙醇	78.4
二乙基碳酸酯	126-128
乙基乙二醇单乙醚	135
单乙二醇	197.3
亚乙基碳酸酯	260.4

[0011] 以上提到的蒸馏可导致含有二乙基碳酸酯和未转化的乙醇的塔顶物流, 以及含单乙二醇和未转化的亚乙基碳酸酯的塔底物流。最可能的是, 所有乙基乙二醇单乙醚终结在塔顶物流内。但取决于进行蒸馏时的具体条件, 一部分乙基乙二醇单乙醚可终结在塔底物流内。随后, 可通过蒸馏将所述塔顶物流进一步分离成含未转化的乙醇的塔顶物流和含二乙基碳酸酯和乙基乙二醇单乙醚杂质的塔底物流, 所述塔顶物流可循环回到其中产生二乙基碳酸酯和单乙二醇的反应器内。

[0012] 如上所述, 在有机碳酸酯在任何随后的工艺中转化成有价值的终产物之前, 必须从中脱除可能干扰所述随后工艺和 / 或任何进一步工艺的链烷醇杂质。对于上述实例来说, 这意味着应当从含二乙基碳酸酯和乙基乙二醇单乙醚杂质的塔底物流中脱除乙基乙二醇单乙醚杂质。原则上, 可通过进一步的蒸馏步骤, 分离乙基乙二醇单乙醚和二乙基碳酸酯。但由于二乙基碳酸酯和乙基乙二醇单乙醚的沸点差小 (参见上表), 因此这种分离非常麻烦, 需要许多蒸馏步骤和阶段。因此, 需要寻找简单的方法从含有链烷醇杂质的有机碳酸酯物流中脱除这种链烷醇杂质。

[0013] 已经令人惊奇地发现, 通过使有机碳酸酯物流与提取溶剂接触并分离提取溶剂相与有机碳酸酯相, 通过将链烷醇杂质提取到提取溶剂相内而从这种物流中脱除这种链烷醇杂质。

[0014] 因此, 本发明涉及从含有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流中脱除链烷醇杂质的方法, 该方法包括使所述物流与提取溶剂接触, 和分离提取溶剂相与有机碳酸酯相。

[0015] 根据本发明必须从中脱除链烷醇杂质的物流内的有机碳酸酯可以是二 (C_1-C_5) 烷基碳酸酯, 其中烷基 (直链、支链和 / 或环状) 可以相同或不同, 例如是甲基、乙基和丙基; 或二 (C_5-C_7) 芳基碳酸酯, 其中芳基可以相同或不同, 例如苯基; 或 (C_1-C_5) 烷基 (C_5-C_7) 芳基碳酸酯, 其中烷基和芳基如上所定义; 或环状 (C_1-C_{10}) 亚烷基碳酸酯, 例如亚乙基碳酸酯、亚丙基碳酸酯、亚丁基碳酸酯或苯乙基碳酸酯; 或这些有机碳酸酯的混合物。具体地, 有机碳酸酯是二烷基碳酸酯, 更具体为二乙基碳酸酯。

[0016] 根据本发明必须从含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流中脱除的所述链烷醇杂质可以是醚链烷醇, 更具体为烷氧基链烷醇, 最具体为 2-乙氧基乙醇, 如上所述。

[0017] 在含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流内所述链烷醇杂质的量可以在 0.1-10wt% 范围内, 具体为 0.3-8wt%, 更具体为 0.5-6wt%, 和最具体为 0.5-5wt%。

[0018] 在本发明的方法中, 含有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流与提取溶剂接触导致形成提取溶剂相和有机碳酸酯相。为了使提取溶剂相含有所述链烷醇杂质, 醇杂质在提取溶剂内应比在有机碳酸酯内更易溶。优选地, 提取溶剂是极性提取溶剂。更优选地, 提取溶剂选自水、 C_1-C_4 脂族酮、 C_1-C_4 脂族醇和 C_1-C_4 脂族羧酸。更优选地, 提取溶剂是水或 C_1-C_4 脂族羧酸, 例如甲酸、乙酸、丙酸或丁酸。最优选地, 提取溶剂是水。

[0019] 在本发明的方法中, 含有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流与提取溶剂的接触时间应当足以完成提取过程。所述接触时间可以是 1 分钟-24 小时的量级, 例如为 3 分钟-12 小时。

[0020] 本发明的实施温度即提取溶剂和有机碳酸酯的两相混合物的温度可以在 -50 到 100°C 的范围内。已经令人惊奇地发现, 在本发明的方法中在相对低温下醇杂质以最大程度提取到提取溶剂内。这在以下的实施例中进行了描述。因此, 在本发明中, 所述温度优选在 $0-40^{\circ}\text{C}$ 范围内, 更优选 $1-30^{\circ}\text{C}$, 更优选 $2-25^{\circ}\text{C}$, 和最优选 $2-10^{\circ}\text{C}$ 。根据本发明, 所述温度优选为至少 0°C , 更优选至少 1°C , 更优选至少 2°C , 和最优选至少 3°C 。此外, 根据本发明, 所述温度优选至多 40°C , 更优选至多 35°C , 更优选至多 30°C , 更优选至多 25°C , 更优选至多 20°C , 更优选至多 15°C , 和最优选至多 10°C 。

[0021] 提取溶剂与含有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流的合适的重量比在 10 : 1-1 : 10 的范围内。优选地, 所述重量比在 5 : 1-1 : 5 的范围内, 更优选 3 : 1-1 : 3, 甚至更优选 2 : 1-1 : 2。最优选地, 所述重量比为 1 : 1。

[0022] 本发明方法的实施压力可以是低于大气压、等于大气压或高于大气压的压力。优选地, 所述压力是大气压。

[0023] 根据本发明, 在所述提取之后, 提取溶剂相应与有机碳酸酯相分离, 以便保留醇杂质已经从中脱除的含有有机碳酸酯的物流。在其中水是提取溶剂的情况下, 必须分离水相与有机相。在本发明的方法中, 本领域的技术人员可找到合适的方法分离提取溶剂相与有机碳酸酯相。

[0024] 在其中含有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流是含二烷基碳酸酯 (它由链烷醇与亚烷基碳酸酯反应而产生) 的物流情况下, 该物流除了含有链烷醇杂质以外, 通常还含有未转化的链烷醇反应物。其中描述这种有机碳酸酯物流形成的参考文献引入到本发明的说明书中。

[0025] 在其中含有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流是含有二烷基碳酸酯、未转化的链烷

醇和链烷醇杂质的物流的情况下,根据本发明优选在其中分离二烷基碳酸酯与未转化的链烷醇的步骤之后,使所述物流与提取溶剂接触,以提取并脱除链烷醇杂质。

[0026] 可通过蒸馏使二烷基碳酸酯与未转化的链烷醇分离。在其中未转化的链烷醇已经在前一步骤内与亚烷基碳酸酯反应产生二烷基碳酸酯和链烷二醇的情况下,这种蒸馏导致含有未转化的链烷醇(例如乙醇)的塔顶物流,以及含有二烷基碳酸酯(例如二乙基碳酸酯)的塔底物流。

[0027] 本发明有利地导致脱除有机碳酸酯物流内的链烷醇杂质,所述链烷醇杂质如果它没有被脱除的话可能干扰使用所述有机碳酸酯的任何随后工艺。

[0028] 因此,本发明还涉及制备二烷基碳酸酯和链烷二醇的方法,该方法包括:

[0029] (a) 在酯交换催化剂存在下使亚烷基碳酸酯与链烷醇反应,以获得含有未转化的亚烷基碳酸酯、未转化的链烷醇、二烷基碳酸酯、链烷二醇和链烷醇杂质的产物混合物;

[0030] (b) 从反应混合物中分离未转化的亚烷基碳酸酯和链烷二醇,以获得含有未转化的链烷醇、二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的塔顶物流;

[0031] (c) 回收链烷二醇;和

[0032] (d) 从步骤(b)中获得的含有未转化的链烷醇、二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的塔顶物流中分离未转化的链烷醇,以获得含有二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的塔底物流,所述方法进一步包括:

[0033] (e) 使步骤(d)中获得的含有二烷基碳酸酯和链烷醇杂质的塔底物流与提取溶剂接触,和分离提取溶剂相与有机碳酸酯相。

[0034] 针对以上所述从含有有机碳酸酯和链烷醇杂质的物流中脱除链烷醇杂质的包括使所述物流与提取溶剂接触和分离提取溶剂相与有机碳酸酯相的通用方法,所有以上所述的实施方案和优选方案还应用到以上提及的所述方法分别制备二烷基碳酸酯和链烷二醇的具体方法中,更特别地应用到步骤(e)中。

[0035] 在以上提及的方法中的步骤(a)内所使用的酯交换催化剂可以是现有技术已知的许多合适的均相和非均相酯交换催化剂之一。

[0036] 例如,合适的均相酯交换催化剂已经公开于US5359118中且包括氢化物、氧化物、氢氧化物、链烷醇盐、酰胺、或碱金属即锂、钠、钾、铷和铯的盐。优选的均相酯交换催化剂是钾或钠的氢氧化物或链烷醇盐。其它合适的均相酯交换催化剂是碱金属的盐,例如乙酸盐、丙酸盐、丁酸盐或碳酸盐。合适的催化剂公开于US5359118和在其内提及的参考文献例如EP274953A、US3803201、EP1082A和EP180387A中。

[0037] 在以上提及的方法中的步骤(a)内所使用的合适的非均相酯交换催化剂包括含有官能团的离子交换树脂。合适的官能团包括叔胺基和季铵基以及磺酸基和羧酸基。进一步合适的催化剂包括碱金属和碱土金属的硅酸盐。合适的催化剂已经公开于US4062884和US4691041中。非均相催化剂可选自含聚苯乙烯基体和叔胺官能团的离子交换树脂。实例是Amberlyst A-21(获自Rohm&Haas),它包括N,N-二甲基胺基连接到其上的聚苯乙烯基体。在J F Knifton等人的,J. Mol. Catal.,67(1991),389ff中公开了8类酯交换催化剂,其中包括具有叔胺基和季铵基的离子交换树脂。

[0038] 用于以上提及的方法中的步骤(a)的进一步的酯交换条件是本领域已知的且合适地包括40-200°C的温度和50-5000kPa(0.5-50bar)的压力。

[0039] 此外,本发明涉及制备二芳基碳酸酯的方法,该方法包括在酯交换催化剂存在下使芳基醇与含二烷基碳酸酯的物流接触,其中已经根据任一个以上提及的方法从所述物流中脱除链烷醇杂质。

[0040] 再进一步地,本发明涉及制备二芳基碳酸酯的方法,该方法包括根据任一个以上提及的方法使含二芳基碳酸酯和链烷醇杂质的物流与提取溶剂接触,和分离提取溶剂相与碳酸酯相,和然后在酯交换催化剂存在下使芳基醇与含二芳基碳酸酯的物流接触。

[0041] 优选地,所述二芳基碳酸酯是二苯基碳酸酯和所述芳基醇是苯酚。

[0042] 另外,以上所述的酯交换催化剂和其它酯交换条件同样可应用到所述制备二芳基碳酸酯的方法。

[0043] 通过下述实施例进一步描述本发明。

[0044] 实施例

[0045] 在玻璃小瓶内放置一定量含有 99.16wt% 二乙基碳酸酯 (DEC)、0.76wt% 乙基乙二醇单乙醚 (EtOx; 2-乙氧基乙醇) 和 0.04wt% 乙醇 (EtOH) 的溶液 A。然后将一定量的去离子水 (提取溶剂) 加入到所述小瓶内。下表中提及了在实验 1-5 中的温度、所添加的溶液 A 和水的量、以及所添加的水量与所添加的溶液 A 量的重量比。

[0046]

实验	T(°C)	H ₂ O(g)	溶液 A(g)	H ₂ O : 溶液 A(wt)
1	3.0	3.7	3.8	1 : 1
2	21.2	14.9	15.0	1 : 1
3	64.0	4.0	4.1	1 : 1
4	64.0	3.06	4.15	0.7 : 1

[0047] 然后密闭小瓶,并通过摇动均化 5 分钟,之后允许它在以上提及的温度下相分离 1 天。在所述 1 天的时间段内,再均化小瓶的内容物 3 次。在实验最后,分离水相与有机相,并通过气相色谱分析样品的组成,其结果如下表所示。

[0048]

	DEC (wt%)	EtOx (wt%)	EtOH (wt%)	所 脱 除 的%EtOx (*)
溶液 A	99. 16	0. 76	0. 04	
来自下述实验的有机相				
1	99. 97	0. 00	0. 00	100
2	99. 90	0. 06	0. 003	92
3	99. 67	0. 26	0. 03	66
4	99. 59	0. 34	0. 04	55

[0049] (*) 所脱除的 % EtOx = {[在溶液 A 内的 wt % EtOx] - [在有机相内的 wt %

$\text{EtOx}})/[\text{在溶液 A 内的 wt\% EtOx}]\} \times 100\%$

[0050] 由上表的结果看出,在相对低温下使用水作为提取溶剂从含有二乙基碳酸酯和所述乙基乙二醇单乙醚的混合物中提取乙基乙二醇单乙醚是从有机碳酸酯中脱除醇杂质的有效方式。