



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102656136 B

(45) 授权公告日 2014. 08. 13

(21) 申请号 201080056653. 1

(22) 申请日 2010. 10. 29

(30) 优先权数据

MI2009A001927 2009. 11. 04 IT

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 06. 14

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2010/002776 2010. 10. 29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/055204 EN 2011. 05. 12

(73) 专利权人 维尔萨利斯股份公司

地址 意大利米兰

(72) 发明人 M·吉拉尔迪尼 L·德纳尔多

E·诺韦洛

(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 汪宇伟

(51) Int. Cl.

C07C 69/06 (2006. 01)

C07C 68/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1944392 A, 2007. 04. 11, 实施例 1.

KR 100713141 B1, 2007. 05. 02, 权利要求 1、
实施例 2-4、8-10.

CN 1341977 A, 2002. 03. 27, 权利要求 9.

CN 1385863 A, 2002. 12. 18, 权利要求 6.

CN 1944392 A, 2007. 04. 11, 实施例 1.

CN 1101171 A, 1995. 04. 05,

Daniele Delledonne 等. Developments
in the production and application of
dimethylcarbonate. 《Applied Catalysis
A:General221》. 2001, 第 241-251 页.

审查员 张保集

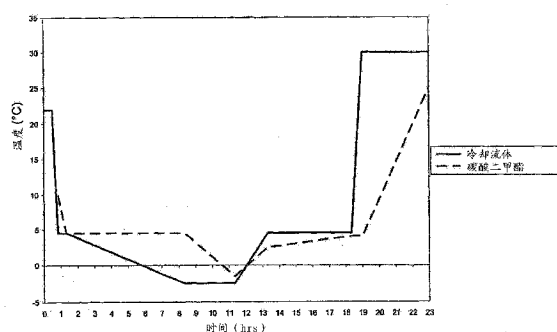
权利要求书2页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

高纯度碳酸二甲酯的生产方法

(57) 摘要

一种高纯度碳酸二甲酯的生产方法, 包括: - 使至少一种氯含量高于 1ppm 的商业级碳酸二甲酯经历在 +6℃ 至 -5℃ 的冷却温度下和 0.5℃ / 小时 -2℃ / 小时的冷却速率下操作的冷却, 以获得固体形式的碳酸二甲酯; - 使所述固体形式的碳酸二甲酯经历在 -5℃ 至 +6℃ 的加热温度下和 1℃ / 小时 -5℃ / 小时的加热速率下操作的第一加热, 以获得包含固体形式的碳酸二甲酯和预定量的液体形式的碳酸二甲酯的混合物; - 从所述混合物中分离所述液体形式的碳酸二甲酯; - 使所述固体形式的碳酸二甲酯经历在 20℃ -40℃ 的加热温度下操作的第二加热, 以获得液体形式的碳酸二甲酯, 所述液体形式的碳酸二甲酯具有高于 99.99% 的纯度和低于或等于 1ppm 的氯含量; 以及获得的碳酸二甲酯作为生产锂电池电解质的有机溶剂的用途。



1. 一种碳酸二甲酯的生产方法,包括:
 - 使氯含量高于 1ppm 的商业级碳酸二甲酯经历在 +6℃ 至 -5℃ 的冷却温度下和 0.5℃ / 小时 -2℃ / 小时的冷却速率下操作的冷却,以获得固体形式的碳酸二甲酯;
 - 使所述固体形式的碳酸二甲酯经历在 -5℃ 至 +6℃ 的加热温度下和 1℃ / 小时 -5℃ / 小时的加热速率下操作的第一加热,以获得包含固体形式的碳酸二甲酯和预定量的液体形式的碳酸二甲酯的混合物;
 - 从所述混合物中分离所述液体形式的碳酸二甲酯,以获得固体形式的碳酸二甲酯;
 - 使所述固体形式的碳酸二甲酯经历在 20℃ -40℃ 的加热温度下操作的第二加热,以获得液体形式的碳酸二甲酯,所述液体形式的碳酸二甲酯具有高于 99.99% 的纯度和低于或等于 1ppm 的氯含量。
2. 权利要求 1 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述商业级碳酸二甲酯的氯含量为 10ppm-100ppm。
3. 前述权利要求任一项的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述冷却进行的条件是在 +5℃ 至 -3℃ 的冷却温度下操作。
4. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述冷却进行的条件是在 0.8℃ / 小时 -1.5℃ / 小时的冷却速率下操作。
5. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述第一加热进行的条件是在 -3℃ 至 +5℃ 的加热温度下操作。
6. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述第一加热进行的条件是在 1.5℃ / 小时 -4℃ / 小时的加热速率下操作。
7. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述第二加热进行的条件是在 25℃ -35℃ 的加热温度下操作。
8. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述冷却进行的条件是操作 1 小时 -20 小时的时间。
9. 权利要求 8 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述冷却进行的条件是操作 5 小时 -15 小时的时间。
10. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述第一加热进行的条件是操作 2 小时 -10 小时的时间。
11. 权利要求 10 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述第一加热进行的条件是操作 3 小时 -8 小时的时间。
12. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中当经历所述冷却的商业级碳酸二甲酯已经达到高于或等于 -2℃ 的温度时开始所述第一加热。
13. 权利要求 12 的碳酸二甲酯的生产方法,其中当经历所述冷却的商业级碳酸二甲酯已经达到 -1.8℃ 至 -1℃ 的温度时开始所述第一加热。
14. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述液体形式的碳酸二甲酯以相对于初始商业级碳酸二甲酯总重量计 15 重量% -30 重量% 的量存在于在所述第一加热之后获得的混合物中。
15. 权利要求 14 的碳酸二甲酯的生产方法,其中所述液体形式的碳酸二甲酯以相对于初始商业级碳酸二甲酯总重量计 18 重量% -25 重量% 的量存在于在所述第一加热之后获

得的混合物中。

16. 权利要求 1 或 2 的碳酸二甲酯的生产方法,其中在所述第一加热之后获得的混合物中存在的所述液体形式的碳酸二甲酯是氯含量高于或等于 4ppm 的碳酸二甲酯。

17. 权利要求 16 的碳酸二甲酯的生产方法,其中在所述第一加热之后获得的混合物中存在的所述液体形式的碳酸二甲酯是氯含量为 40ppm-500ppm 的碳酸二甲酯。

高纯度碳酸二甲酯的生产方法

[0001] 本发明涉及高纯度碳酸二甲酯的生产方法。

[0002] 更具体地,本发明涉及高纯度碳酸二甲酯的生产方法,包括使碳酸二甲酯经历在特定的温度条件下和在特定的冷却和加热速率下操作的冷却和加热周期。

[0003] 所述碳酸二甲酯特别用作电子工业中的有机溶剂,更具体地用作生产锂电池电解质的有机溶剂。

[0004] 本发明也涉及由上述方法获得的碳酸二甲酯作为电子工业中的有机溶剂的用途,更具体地作为生产锂电池电解质的有机溶剂的用途。

[0005] 已知碳酸二烷基酯是用于合成精细化学品、医药产品和塑料材料的重要中间产物,和用作合成润滑剂、溶剂、增塑剂、用于有机玻璃和多种聚合物、尤其是聚碳酸酯的单体。

[0006] 特别地,由于它的低毒性和它的低反应性,碳酸二甲酯(DMC)可以在需要存在溶剂的多种应用中用作具有低环境影响的流体,例如作为电子工业中使用的含氟溶剂的替代物。

[0007] 已知电子应用中,特别是作为生产锂电池电解质的溶剂,需要使用高纯度碳酸二甲酯,即高于 99.99%。

[0008] 在这个方面,本领域中已知用于生产高纯度碳酸二甲酯的方法。

[0009] 中国专利申请 1,944,392 例如描述了高纯度碳酸二甲酯的纯化方法,包括:将商业级碳酸二甲酯冷却至 4°C 的温度(即对应于碳酸二甲酯熔点的温度),以获得结晶固体;当结晶固体已达到预定量时停止冷却,获得固/液混合物;除去所述固/液混合物中存在的液体,获得结晶固体;加热所述结晶固体,获得液体产物,即具有高于 99.99% 的纯度的碳酸二甲酯。据描述,将用上述方法获得的碳酸二甲酯用作生产锂电池电解质的溶剂。

[0010] 韩国专利申请 KR 713141 描述了用于获得高纯度碳酸二甲酯的方法,包括以下步骤:在不存在溶剂的条件下,使通过碳酸亚烃酯与甲醇的酯交换获得的含有至少 85 重量%碳酸二甲酯的初始物料冷却,以 0.05°C/min-0.7°C/min 的冷却速率从室温降至 -5°C 至 -25°C 的温度,以获得结晶化;以 0.1°C/min-0.5°C/min 的加热速率将由所述结晶化获得的晶体加热至 10°C -20°C 的温度,以部分熔化所述晶体,同时除去所述晶体中含有的杂质,获得具有高于至少 99% 的纯度的碳酸二甲酯。

[0011] 然而,上述程序没有提及获得的碳酸二甲酯中存在的氯的量。

[0012] 申请人已经考虑到了寻找一种碳酸二甲酯生产方法的问题,所述碳酸二甲酯除了高纯度(即具有高于 99.99% 的纯度)之外,还具有低于或等于 1ppm 的氯含量。

[0013] 申请人现在已经发现,通过使碳酸二甲酯经历在特定的温度条件下和在特定的冷却和加热速率下操作的冷却和加热周期,可以获得不仅具有高于 99.99% 的纯度(即具有高纯度)、而且也具有低于或等于 1ppm 的氯含量的碳酸二甲酯。高纯度和极低的氯含量(即低于或等于 1ppm)使得所述碳酸二甲酯特别适合于作为电子工业中的有机溶剂,更具体地作为生产锂电池电解质的有机溶剂。

[0014] 因此,本发明的目的涉及高纯度碳酸二甲酯的生产方法,包括:

[0015] - 使至少一种氯含量高于 1ppm、优选为 10ppm-100ppm 的商业级碳酸二甲酯经历在 +6℃ 至 -5℃、优选 +5℃ 至 -3℃ 的冷却温度下和 0.5℃ / 小时 -2℃ / 小时、优选 0.8℃ / 小时 -1.5℃ / 小时的冷却速率下操作的冷却, 以获得固体形式的碳酸二甲酯;

[0016] - 使所述固体形式的碳酸二甲酯经历在 -5℃ 至 +6℃、优选 -3℃ 至 +5℃ 的加热温度下和 1℃ / 小时 -5℃ / 小时、优选 1.5℃ / 小时 -4℃ / 小时的加热速率下操作的第一加热, 以获得包含固体形式的碳酸二甲酯和预定量的液体形式的碳酸二甲酯的混合物;

[0017] - 从所述混合物中分离所述液体形式的碳酸二甲酯, 以获得固体形式的碳酸二甲酯;

[0018] - 使所述固体形式的碳酸二甲酯经历在 20℃ -40℃、优选 25℃ -35℃ 的加热温度下操作的第二加热, 以获得液体形式的碳酸二甲酯, 所述液体形式的碳酸二甲酯具有高于 99.99% 的纯度和低于或等于 1ppm 的氯含量。

[0019] 用于本说明书和所附权利要求的目的, 数值范围的定义总是包括端值, 除非另有规定。

[0020] 用于本说明书和所附权利要求的目的, 术语“商业级”指具有 98%-99.95% 的纯度的碳酸二甲酯。

[0021] 用于本说明书和所附权利要求的目的, 术语“冷却温度”指用于本发明方法目的的冷却流体的温度。

[0022] 用于本说明书和所附权利要求的目的, 术语“加热温度”指用于本发明方法目的的冷却流体的温度。

[0023] 根据本发明的优选实施方案, 所述冷却可以进行 1 小时 -20 小时, 优选 5 小时 -15 小时。

[0024] 根据本发明的优选实施方案, 所述第一加热可以进行 2 小时 -10 小时, 优选 3 小时 -8 小时。

[0025] 根据本发明的优选实施方案, 当经历所述冷却的商业级碳酸二甲酯已经达到高于或等于 -2℃、优选 -1.8℃ 至 -1℃ 的温度时, 可以开始所述第一加热。

[0026] 根据本发明的优选实施方案, 所述液体形式的碳酸二甲酯可以以相对于初始商业级碳酸二甲酯总重量计 15 重量 %-30 重量 %、优选 18 重量 %-25 重量 % 的量存在于在所述第一加热之后获得的混合物中。

[0027] 应注意, 初始商业级碳酸二甲酯中含有的氯主要保留于在所述第一加热之后获得的混合物内存在的液体形式的碳酸二甲酯中。

[0028] 根据本发明的优选实施方案, 在所述第一加热之后获得的混合物内存在的液体形式的碳酸二甲酯是具有高于或等于 4ppm、优选 40ppm-500ppm 的氯含量的碳酸二甲酯。

[0029] 在所述第一加热之后获得的混合物内存在的液体形式的碳酸二甲酯与固体形式的碳酸二甲酯的分离通过从用于上述方法的设备中排出所述液体形式的碳酸二甲酯而进行。

[0030] 上述方法可以在本领域中已知的设备中进行, 例如换热器, 特别是配有翅片管的换热器。

[0031] 本发明也涉及根据上述方法获得的碳酸二甲酯作为电子工业中的有机溶剂的用途, 特别是作为用于生产锂电池电解质的有机溶剂的用途。

[0032] 下面提供一些示例性和非限定性的实施例用于更好地理解本发明及其实施方案。

[0033] 实施例 1

[0034] 从壳程向配有翅片管的换热器中加入具有 99.9% 纯度和 15ppm 氯含量的 4450kg 商业级碳酸二甲酯。另一方面,将管程连接至能够控制翅片管内部的冷却流体温度的冷却系统。

[0035] 在进料期间,冷却流体维持在 22℃ 下。在进料结束时,在 30 分钟之后,在 20 分钟内将冷却流体冷却至 4.5℃ 的温度,并将碳酸二甲酯在该温度下静置 30 分钟。

[0036] 随后在 7 小时内将冷却流体进一步冷却至 -2.5℃ 的温度(在 1℃/h 的冷却速率下操作),并将碳酸二甲酯在该温度下静置 3 小时。结束时,碳酸二甲酯达到 -1.5℃ 的温度和为固体形式。

[0037] 随后,在 2hr 内将冷却流体加热至 4.5℃ 的温度(在 3.5℃/h 的加热速率下操作),并将碳酸二甲酯在该温度下静置 5 小时,获得包含液体碳酸二甲酯(相对于初始碳酸二甲酯总重量计为 22.4 重量%)和固体碳酸二甲酯的混合物。从换热器中排出氯含量为 70ppm 的液体碳酸二甲酯。

[0038] 随后在 40 分钟内将冷却流体加热至 30℃ 的温度,并将碳酸二甲酯在该温度下静置 4hr,获得液体碳酸二甲酯。从换热器中排出获得的纯度为 99.99% 和氯含量小于 1ppm 的液体碳酸二甲酯。

[0039] 纯度通过气相色谱分析确定,而氯含量根据标准 ASTM D4929-07(方法 B)确定。

[0040] 图 1 显示了在上述方法过程期间冷却流体温度和碳酸二甲酯温度的趋势:纵坐标表示以℃ 计的温度和横坐标表示以小时计的时间。

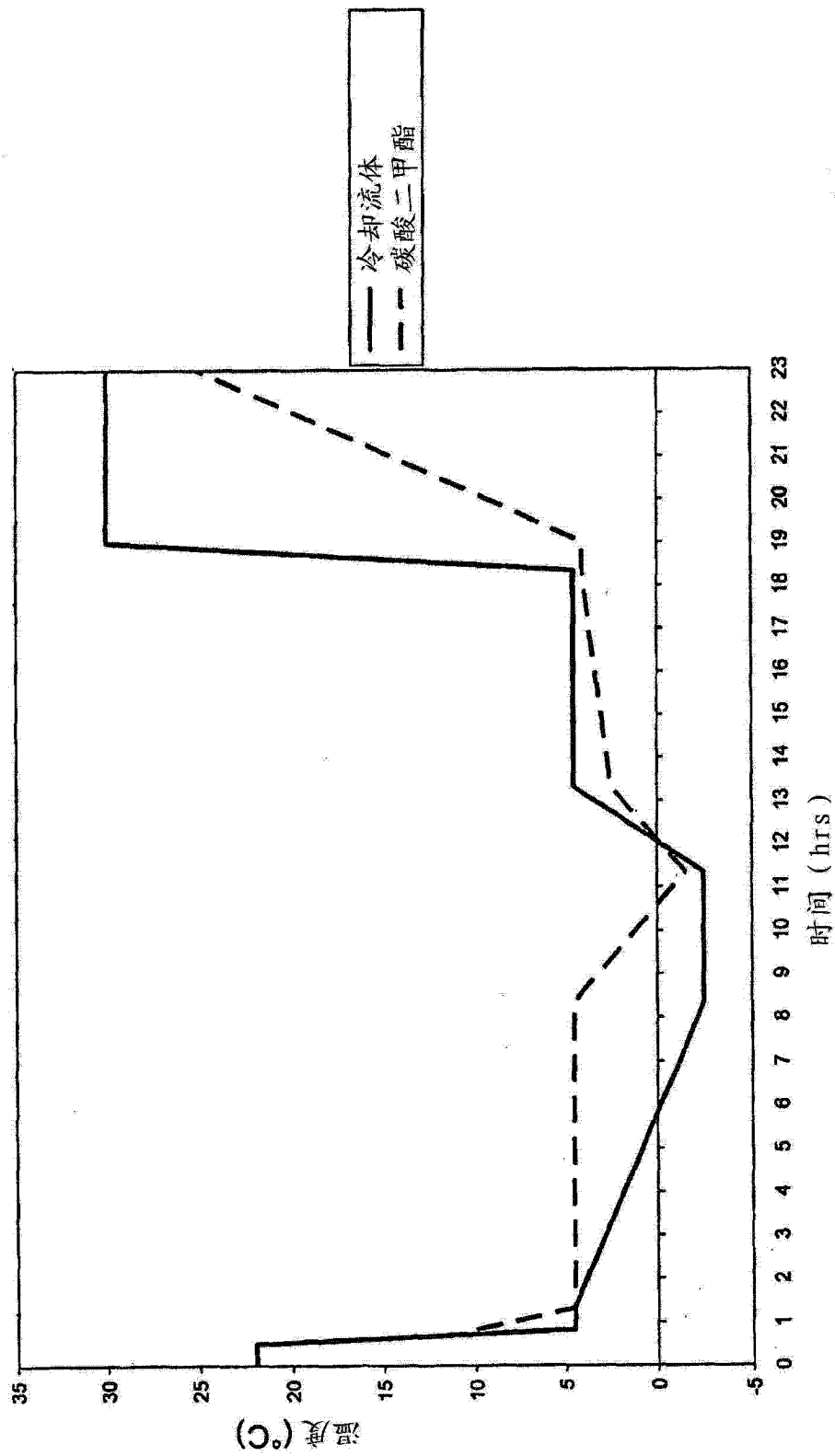


图 1