



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102452941 B

(45)授权公告日 2016.08.03

(21)申请号 201110329089.2

C07C 68/08(2006.01)

(22)申请日 2011.10.26

(56)对比文件

(30)优先权数据

102010042936.8 2010.10.26 DE

US 2009105494 A1, 2009.04.23,

JP 2002371037 A, 2002.12.26,

EP 1961731 A1, 2008.08.27,

CN 101379020 A, 2009.03.04,

CN 101605752 A, 2009.12.16,

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

审查员 赵愈林

(72)发明人 P.乌姆斯 F.里泽 A.迪克斯

C.布沙利 T.潘库尔 A.苏桑托

G.朗奇 J.范登艾恩德

W.武伊塔克

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 李连涛 林森

(51)Int.Cl.

C07C 69/96(2006.01)

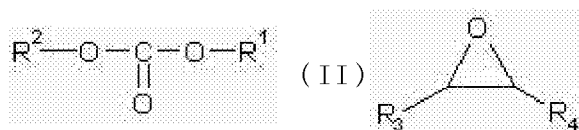
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

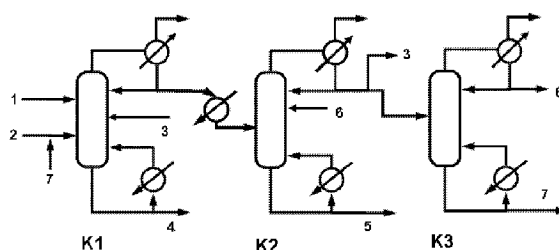
连续制备碳酸二烷基酯的方法

(57)摘要

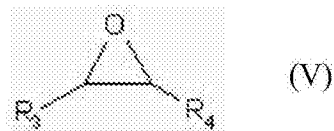
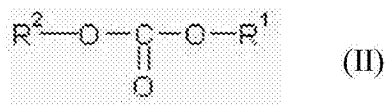
本发明涉及方法,其包含在一个或多个塔中,在式(V)的环氧烷和式(IV)的烷基醇存在下,净化式(II)的碳酸二烷基酯:



(V) R^5-OH (IV) 其中 R^1 和 R^2 彼此独立地表示线性或者支化的,取代的或者未取代的 C_1-C_6 -烷基, R^3 和 R^4 彼此独立地表示氢,取代的或者未取代的 C_1-C_4 -烷基,取代的或者未取代的 C_2-C_4 -烯基或者取代的或者未取代的 C_6-C_{12} -芳基,和 R^5 代表直链或者支化的 C_1-C_4 -烷基;和其中碳酸二烷基酯在该塔中的平均停留时间是 0.3h-3h。



1. 用于在一个或多个塔中, 在式(V)的环氧烷和式(IV)的烷基醇存在下, 净化式(II)的碳酸二烷基酯的方法:



R^5-OH (IV)

其中 R^1 和 R^2 彼此独立地表示线性或者支化的、取代的或者未取代的 C_1 - C_6 -烷基,

R^3 和 R^4 彼此独立地表示氢、取代的或者未取代的 C_1 - C_4 -烷基、取代的或者未取代的 C_2 - C_4 -烯基或者取代的或者未取代的 C_6 - C_{12} -芳基, 和

R^5 代表直链或者支化的 C_1 - C_4 -烷基; 和

其中液相在所述一个或多个碳酸二烷基酯净化塔中的平均停留时间是0.3h-2h。

2. 根据权利要求1的方法, 其中液相在所述一个或多个碳酸二烷基酯净化塔中的平均停留时间是0.5h-2h。

3. 根据权利要求1的方法, 其中该醇包含甲醇或者乙醇。

4. 根据权利要求2的方法, 其中该醇包含甲醇或者乙醇。

5. 根据权利要求1的方法, 其中该式(V)的环氧烷中的亚烷基包含亚乙基或者亚丙基。

6. 根据权利要求4的方法, 其中该式(V)的环氧烷中的亚烷基包含亚乙基或者亚丙基。

7. 根据权利要求1的方法, 其中在用于净化该碳酸二烷基酯的至少一个塔中的压力是0.5-50bar绝对压力。

8. 根据权利要求6的方法, 其中在用于净化该碳酸二烷基酯的至少一个塔中的压力是0.5-50bar绝对压力。

9. 根据权利要求1的方法, 其中在用于净化该碳酸二烷基酯的至少一个塔中的压力是2-20bar绝对压力。

10. 根据权利要求8的方法, 其中在用于净化该碳酸二烷基酯的至少一个塔中的压力是2-20bar绝对压力。

11. 根据权利要求1的方法, 其中在用于净化该碳酸二烷基酯的至少一个塔中的温度是120°C-210°C。

12. 根据权利要求10的方法, 其中在用于净化该碳酸二烷基酯的至少一个塔中的温度是120°C-210°C。

13. 根据权利要求1的方法, 其中用于净化该碳酸二烷基酯的至少一个塔是填充塔。

14. 根据权利要求12的方法, 其中用于净化该碳酸二烷基酯的至少一个塔是填充塔。

连续制备碳酸二烷基酯的方法

[0001] 交叉参考的相关申请

[0002] 本申请要求2010年10月26日申请的德国专利申请No.102010042936.8的优先权，其在此以其全部引入，作为用于全部它的有用目的之参考。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明的领域涉及连续的方法，用于在制备碳酸二烷基酯中，通过环状碳酸亚烷基酯(cyclic alkylene carbonate)(例如碳酸亚乙基酯或者碳酸亚丙基酯)与烷基醇的催化的酯交换反应，来净化碳酸二烷基酯/烷基醇混合物。为了提高碳酸二烷基酯的产品品质，选择碳酸二烷基酯净化塔的运行参数是关键的，目的是减少不想要的副产物例如烷氧基醇和脂肪族碳酸酯醚的形成。

[0005] 烷氧基醇是由环氧烷与烷基醇反应来形成的。

[0006] 脂肪族碳酸酯醚是由烷氧基醇与碳酸二烷基酯的反应形成的。

[0007] 这种碳酸酯醚(其通常具有高于烷基醇的沸点)保留在碳酸二烷基酯中。当该碳酸二烷基酯在进一步的加工阶段中与芳香族单羟基化合物反应以产生碳酸二芳基酯时，该脂肪族碳酸酯醚进一步反应以产生芳香族碳酸酯醚。在碳酸二芳基酯与芳香族二羟基化合物随后的产生芳香族聚碳酸酯的反应中，该芳香族碳酸酯醚导致了聚碳酸酯的产品性能的劣化，并且对于分子量(在相同反应条件下，该分子量在该芳香族碳酸酯醚存在下比在其不存在时低)和聚合物的颜色二者具有不利的影响。

[0008] 由环状碳酸亚烷基酯和烷基醇来制备碳酸二烷基酯(在其中同时形成了作为副产物的亚烷基二醇)是已知的，并且已经被多次描述。US6930195 B2将这种催化的酯交换反应描述为二阶段平衡反应。在第一反应阶段，该环状碳酸亚烷基酯与醇反应产生作为中间体的碳酸羟烷基酯。该中间体然后在第二反应阶段中在醇帮助下转化成产物：碳酸二烷基酯和亚烷基二醇。

[0009] 对于工业上进行的碳酸二烷基酯制备方法来说，已经发现使用反应性蒸馏塔(在下文中也称作酯交换塔)是特别有利的，其已经尤其描述在EP530615 A1, EP569812 A1和EP1086940A1等中。在EP569812 A1中，将环状碳酸亚烷基酯连续引入到该酯交换塔的上部，将包含碳酸二烷基酯的烷基醇引入该酯交换塔的中部或者下部。另外，在包含碳酸二烷基酯的烷基醇的引入点的下面，引入了实质上纯净的烷基醇。在本发明上下文中，当某物质包含小于2重量%，优选小于1重量%的杂质时，它被称作是实质上纯净的。将高沸点化合物(high boiler)混合物(其包括所制备的作为副产物的亚烷基二醇)连续在该酯交换塔的底部抽出。将低沸点化合物(low boiler)混合物(其包括所制备的碳酸二烷基酯)在该酯交换塔的顶部作为碳酸二烷基酯-烷基醇混合物抽出，并且进行进一步的净化步骤。

[0010] 该用于碳酸二烷基酯-烷基醇混合物的净化的蒸馏塔在更高的压力下运行，这样具有较低碳酸二烷基酯含量的另外的碳酸二烷基酯-烷基醇混合物可以从该塔的顶部抽出。在这种净化塔的底部获得了作为主产物的碳酸二烷基酯。

[0011] 对于开发用于碳酸二烷基酯的有经济吸引力的制备方法来说，许多因素起到了重要作用。大部分的文献源涉及到反应参数，例如所述方法的转化率、选择性、产物纯度或者

能量效率(例如EP1760059 A1, EP1967242 A1和EP1967508 A1)。不经常对在碳酸二烷基酯净化塔中副产物形成的影响因素进行了考察,即使这些因素对于所述方法的经济吸引力产生了不小程度的作用。所以,在本发明中,引入了用于降低碳酸二烷基酯净化塔中副产物形成的手段。

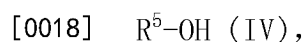
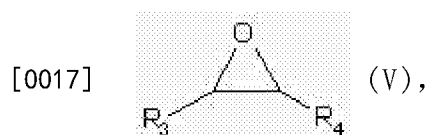
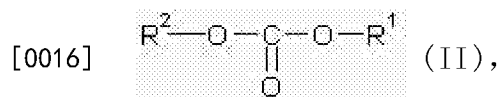
[0012] EP1760059 A1描述了方法,该方法用于使用均相催化剂,由碳酸亚烷基酯和烷基醇来制备碳酸二烷基酯和亚烷基二醇。该反应在蒸馏塔(酯交换塔)中进行。在该塔的顶部,抽出由碳酸二烷基酯和烷基醇组成的混合物,并且送到蒸馏塔来分离这种混合物(碳酸二烷基酯净化塔)。在该塔的底部,再抽出净化的碳酸二烷基酯。此碳酸二烷基酯包含脂肪族碳酸酯醚,其取决于供给到该酯交换塔中的碳酸亚烷基酯中的环氧烷的浓度。该碳酸亚烷基酯是通过环氧烷与二氧化碳的反应来制备的。在该制备碳酸亚烷基酯的方法结束时,已经发现该碳酸亚烷基酯仍然包含少量的环氧烷。在该制备碳酸二烷基酯和亚烷基二醇的方法中,已经发现碳酸亚烷基酯中存在的环氧烷越多,净化的碳酸二烷基酯中的脂肪族碳酸酯醚的浓度越大。

[0013] 已经发现该净化的碳酸二烷基酯中的脂肪族碳酸酯醚的浓度可以通过仅仅降低碳酸亚烷基酯中的环氧烷的含量来降低,其必须依靠碳酸亚烷基酯制备中复杂的设备来确保,例如通过使用后反应器或者附加的蒸馏来确保。

[0014] 因此这里需要净化碳酸二烷基酯的方法,其适于降低在相同纯度的碳酸二烷基酯下脂肪族碳酸酯醚的含量,而不需要附加的设备复杂性。

发明内容

[0015] 本发明的实施方案提供了方法,该方法包括在一个或多个塔中,在式(V)的环氧烷和式(IV)的烷基醇存在下,净化式(II)的碳酸二烷基酯:



[0019] 其中 R^1 和 R^2 彼此独立的表示线性或者支化的,取代的或者未取代的 C_1-C_6 -烷基,

[0020] R^3 和 R^4 彼此独立的表示氢,取代的或者未取代的 C_1-C_4 -烷基,取代的或者未取代的 C_2-C_4 -烯基,或者取代的或者未取代的 C_6-C_{12} -芳基,和

[0021] R^5 代表直链或者支化的 C_1-C_4 -烷基;和

[0022] 其中碳酸二烷基酯在该塔中的平均停留时间是0.3 h-3 h。

附图说明

[0023] 当结合附图阅读时,能够更好的理解前述概述以及下面本发明详细的描述。为了帮助解释本发明,在附图中提供了代表性实施方案,其被认为是示例性的。但是,应当理解本发明决不限于所示的精确的布置和手段。

- [0024] 在该附图中：
- [0025] 图1表示了本发明一种实施方案的用于净化碳酸二烷基酯的方法。
- [0026] 图2表示了本发明另外一种实施方案的用于净化碳酸二烷基酯的方法。
- [0027] 图3表示了本发明另外一种实施方案的用于净化碳酸二烷基酯的方法。
- [0028] 图4表示了本发明另外一种实施方案的用于净化碳酸二烷基酯的方法。
- [0029] 图5表示了本发明另外一种实施方案的用于净化碳酸二烷基酯的方法。

具体实施方式

[0030] 作为此处使用的,单数术语“一(a)”和“该(the)”是同义的,并且与“一个(种)或多个(种)”(“one or more”)和“至少一种(at least one)”交换使用,除非在语言上和/或上下文另有明确指示。因此,例如,在这里或者在附加的权利要求中提到“一个塔(a column)”时可以指的是一个塔或者多于一个的塔。另外,除非另有明确指示,否则全部的数值被理解为是用措词“大约”修正的。

[0031] 本发明因此可以提供净化碳酸二烷基酯的方法,与已知的方法相比,其导致在净化的碳酸二烷基酯中更低含量的脂肪族碳酸酯醚。

[0032] 现在已经令人惊讶的发现净化的碳酸二烷基酯中副产物,特别是烷氧基醇和脂肪族碳酸酯醚的含量可以通过合适的物质在碳酸二烷基酯净化塔中的平均停留时间范围的选择来降低。

[0033] 该液相在碳酸二烷基酯净化塔中的平均停留时间 t_{rt} 优选是0.3-3 h,更优选0.5-2h。该平均停留时间 t_{rt} 是用式(I)来定义的:

[0034] $t_{rt} := V \cdot \rho / (dm/dt_{DAC})$ (I)

[0035] 这里:

[0036] V :=在该碳酸二烷基酯-醇混合物的供料点之下的蒸馏塔的液体滞留量(holdup)的体积

[0037] ρ :=在该碳酸二烷基酯-醇混合物的供料点之下的蒸馏塔的液体滞留量的平均密度

[0038] dm/dt_{DAC} :=从该蒸馏塔底部抽取的质量流量,包含净化的碳酸二烷基酯。

[0039] 在本发明上下文中净化的碳酸二烷基酯优选是通式(II)的那些

[0040]
$$\begin{array}{c} R^2-O-C-O-R^1 \\ || \\ O \end{array} \quad (II),$$

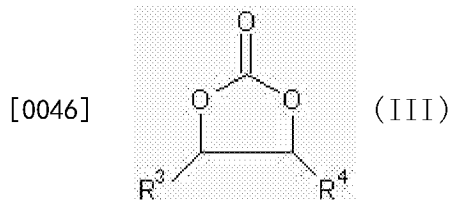
[0041] 这里 R^1 和 R^2 各自独立的是线性或者支化的,取代的或者未取代的 C_1 - C_6 -烷基,优选 C_1 - C_4 -烷基。 R^1 和 R^2 可以相同或者不同。 R^1 和 R^2 优选是相同的。

[0042] 在本发明上下文中, C_1 - C_4 -烷基例如是甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,仲丁基,叔丁基,和 C_1 - C_6 -烷基另外是例如正戊基,1-甲基丁基,2-甲基丁基,3-甲基丁基,新戊基,1-乙基丙基,环己基,环戊基,正己基,1,1-二甲基-丙基,1,2-二甲基丙基,1,2-二甲基丙基,1-甲基戊基,2-甲基戊基,3-甲基戊基,4-甲基戊基,1,1-二甲基丁基,1,2-二甲基丁基,1,3-二甲基丁基,2,2-二甲基丁基,2,3-二甲基丁基,3,3-二甲基丁基,1-乙基丁基,2-乙基丁基,1,1,2-三甲基丙基,1,2,2-三甲基-丙基,1-乙基-1-甲基丙基,1-乙基-2-甲基丙基或者1-乙基-2-甲基丙基。

[0043] 上面所列的应当理解为举例目的,而非限制。

[0044] 优选的碳酸二烷基酯是碳酸二甲基酯,碳酸二乙基酯,碳酸二(正丙基)酯,碳酸二(异丙基)酯,碳酸二(正丁基)酯,碳酸二(仲丁基)酯,碳酸二(叔丁基)酯或者碳酸二己基酯。特别优选给出的是碳酸二甲基酯或者碳酸二乙基酯。非常特别优选给出是碳酸二甲基酯。

[0045] 该碳酸二烷基酯优选是由式(III)的环状碳酸亚烷基酯来制备的:



[0047] 这里该式中的 R^3 和 R^4 各自独立的是氢,取代的或者未取代的 C_1 - C_4 -烷基,取代的或者未取代的 C_2 - C_4 -烯基或者取代的或者未取代的 C_6 - C_{12} -芳基,和 R^3 和 R^4 与两个三元环碳原子一起可以是具有5-8个环成员的饱和的碳环。

[0048] 优选的碳酸亚烷基酯是碳酸亚乙基酯和碳酸亚丙基酯。

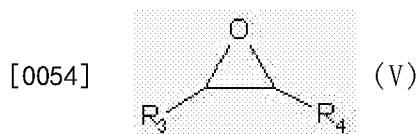
[0049] 该碳酸环亚烷基酯与式(IV)的醇反应

[0050] R^5-OH (IV)

[0051] 这里 R^5 是直链或者支化的 C_1 - C_4 -烷基。

[0052] 优选的醇是甲醇和乙醇。

[0053] 该方法上下文中的环氧烷是式(V)的化合物



[0055] 这里 R^3 和 R^4 每个定义如上。

[0056] 用于净化该碳酸二烷基酯的蒸馏塔优选具有用于浓缩该烷基醇的精馏段(优选具有5-40个理论塔板),和用于浓缩该碳酸二烷基酯的汽提段(优选具有5-40个理论塔板)。

[0057] 在该碳酸二烷基酯净化塔的全部部分中,在所述塔段中,即,在精馏段和任何汽提段二者中,可以使用不规则填料或者结构化填料。待使用的不规则填料或者结构化填料是通常用于蒸馏的那些,例如描述于Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie,第4版第2卷第528页及以下。不规则填料的例子包括Raschig环,Pall环和Navolox环,Interpack填料体,Berl、Intalex或者Torus马鞍形填料。结构化填料的例子是片状金属和织物填料(例如BX填料,Montz Pak,Mellapak,Melladur,Kerapak和CY填料)。所用的不规则填料和/或结构化填料可以用不同的材料来生产,例如玻璃,缸瓷(stoneware),瓷料,不锈钢,塑料。

[0058] 合适的替换项还是通常用于蒸馏并且本领域技术人员已知的塔盘,如Henry Z.Kister,“Distillation-Design”,第259页及以下所述。塔盘的例子包括筛塔盘(sieve trays),泡罩塔盘,浮阀塔盘(valve trays)和槽形泡罩塔盘(tunnel-cap trays)。

[0059] 优选给出的是不规则填料具有大的表面积、良好的润湿性和足够的液相停留时间的不规则填料和结构化填料。它们例如是Pall环和Novolax环,Berl马鞍形填料,BX填料,

Montz Pak, Mellapak, Melladur, Rombopak, Kerapak 和 CY 填料。待使用的汽提段和精馏段的精确设计是本领域技术人员所能够承担的。塔底尺寸符合本领域技术人员已知的通用规则。作为塔底标准设计的替换项,可以采用构造手段来降低液体含量。例如,可以使得底部直径相对于塔体收缩,或者可以安装合适的挡板装置以改进在塔底部的液体的脱气操作,并因此实现液体停留时间的降低。另外,合适的强制循环蒸发器系统能够调整液体在塔底部的停留时间。另外,可以想到使用另外的手段,例如引入合适的置换体,来降低在塔底部的液体含量。

[0060] 该碳酸二烷基酯和烷基醇是在个种或多个蒸馏塔中优选通过蒸馏来分离的,或者在蒸馏和膜分离的组合(下文称作混合方法(hybrid process))中进行分离的(参见例如 US-4162200A, EP581115 B1, EP592883 B1 和 W02007/096343A1)。

[0061] 如果烷基醇和碳酸二烷基酯形成了共沸物(例如甲醇和碳酸二甲基酯),则还可以使用两阶段方法,例如双压力方法(two-pressure process),萃取性蒸馏,具有低沸点共沸剂(entraining agent)的非均相共沸蒸馏或者混合方法。特别优选给出的是使用双压力方法或者混合方法。

[0062] 非常特别优选给出的是在单个蒸馏塔中进行碳酸二烷基酯和烷基醇的分离-甚至在碳酸二烷基酯和烷基醇形成了共沸物的情况中也是如此。这种蒸馏塔的运行压力高于酯交换塔的压力。该蒸馏塔的运行压力是1-50bar,优选2-20bar。在该蒸馏塔底部,抽出实质上纯净的碳酸二烷基酯,和在顶部,抽出碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物。将该混合物完全或者部分地供给到酯交换塔。如果将制备碳酸二烷基酯的方法与制备碳酸二芳基酯的方法相结合(其是通过此碳酸二烷基酯与芳香族羟基化合物的酯交换反应来形成的),则一部分的碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物(其是在蒸馏塔顶部抽出的)可以送到制备碳酸二芳基酯的方法阶段中的用于烷基醇和碳酸二烷基酯的适当的后处理(workup)步骤。

[0063] 在特别优选的形式中,当该碳酸二烷基酯和烷基醇形成共沸物时,这种后处理步骤是双压力方法。这样的方法原则上本领域技术人员已知的(参见例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第7卷, 2007, 第6.4. 和6.5. 章; Chemie Ingenieur Technik(67)11 /95)。

[0064] 如果烷基醇和碳酸二烷基酯形成了共沸物,则该分离碳酸二烷基酯和烷基醇的方法步骤的第一蒸馏塔的蒸馏物优选具有实质上共沸的组成。在这种情况下,将后者优选在双压力方法中供给到至少一种另外的蒸馏塔(其工作运行压力低于该第一蒸馏塔)。作为不同运行压力的结果,该共沸物的位置移至较低比例的烷基醇。在第二或者另外的蒸馏塔中所获得的底部产物是,基于所分离的底部产物的总重量,纯度为90-100重量%的烷基醇,并且所获得的蒸馏物是实质上共沸的混合物。该第二或者另外的蒸馏塔(其在较低的运行压力下工作)在非常特别优选的实施方案中,优选是用第一蒸馏塔的顶部冷凝器的冷凝热来运行的。

[0065] 该双压力方法利用了双物质混合物的共沸组合物的压力依赖性。在烷基醇和碳酸二烷基酯的混合物(例如甲醇和碳酸甲基酯)的情况中,该共沸物组成随着压力的升高而移向更高的烷基醇含量。如果将这两种成分的混合物供给到塔中(碳酸二烷基酯塔),并且该烷基醇含量低于该塔的该运行压力下的相应的共沸组合物,则所获得的蒸馏物是具有实质上共沸组成的混合物,并且所获得的底部产物是实质上纯的碳酸二烷基酯。将因此获得的

共沸混合物送到另外的蒸馏塔(烷基醇塔)。这是在比碳酸二烷基酯塔更低的运行压力下运行的。结果,该共沸物的位置移向较低的烷基醇含量。结果,可以将在该碳酸二烷基酯塔中所获得的共沸混合物分离成具有实质上共沸组成的蒸馏物和实质上纯净的烷基醇。将该烷基醇塔的蒸馏物在合适点供给回碳酸二烷基酯塔。

[0066] 优选对该烷基醇塔的运行压力进行选择,以使得它能够用碳酸二烷基酯塔的废热来运行。该运行压力是0.1-1bar,优选0.3-1bar。该碳酸二烷基酯塔的运行压力是1-50bar,优选2-20bar。

[0067] 图1中表示了在通过双压力方法分离碳酸二烷基酯和烷基醇中的示例性的反应方式。

[0068] 用于分离烷基醇和碳酸二烷基酯的共沸物的另外优选的方法是混合方法。在该混合方法中,依靠蒸馏和膜方法的组合来分离双物质混合物。这利用了这样的事实,即,所述成分可以依靠膜来至少部分地彼此分离,这归因于它们的极性性质和它们不同的分子量。在烷基醇和碳酸二烷基酯(例如甲醇和碳酸二甲基酯)的混合物的情况中,在使用合适的膜的情况中,全蒸发(pervaporation)或者蒸汽渗透提供了作为透过物(permeate)的富含烷基醇的混合物和作为滞留物(retentate)的贫含烷基醇的混合物。如果将这两种成分的混合物供给到塔(碳酸二烷基酯塔),该烷基醇含量低于该塔运行压力下相应的共沸组合物,则所获得的蒸馏物是具有比供料明显提高的烷基醇含量的混合物,并且所获得的底部产物是实质上纯净的碳酸二烷基酯。

[0069] 在包括蒸馏和蒸汽渗透的混合方法的情况中,将该塔的蒸馏物以蒸汽形式提取。将因此获得的蒸汽混合物供给到蒸汽渗透(任选的在过热之后)。该蒸汽渗透是通过以下来运行的:在滞留物侧建立该塔的实质上的运行压力,和在透过物侧建立较低的压力。该塔的运行压力是1-50bar,优选1-20bar和更优选2-10bar。在该透过物侧的压力是0.05-2bar。这在透过物侧提供了基于该馏分(fraction)的总重量为至少70重量%,优选至少90重量%的烷基醇含量的富含烷基醇的馏分。将该滞留物(其包含比所述塔的蒸馏物降低的醇含量)任选地冷凝和供给回该蒸馏塔。

[0070] 在由蒸馏和全蒸发组成的混合方法的情况中,将该塔的蒸馏物以液体形式提取。将因此获得的混合物供给到全蒸发(任选的在过热之后)。该全蒸发是通过如下来运行的:在滞留物侧建立与该塔相同或者提高的运行压力,和在透过物侧建立较低的压力。该塔的运行压力是1-50bar,优选1-20bar和更优选2-10bar。该透过物侧的压力是0.05-2bar。在该透过物侧,获得了富含烷基醇的蒸汽馏分,其烷基醇含量是基于该部分的总重量至少70重量%,优选至少90重量%。该液体滞留物(其获得了比所述塔的蒸馏物降低的烷基醇含量)供给回蒸馏塔。作为该透过物蒸发的结果,需要热,该热可以不在用于全蒸发的供料流中以足够的程度存在。所以,依靠全蒸发的膜分离可以任选的用另外的热交换器进行加热,在这种情况下,它们是整合的或者任选的安置到串联连接的几个全蒸发步骤之间。

[0071] 在混合方法的情况中,碳酸二烷基酯和烷基醇的分离更优选是依靠蒸馏和蒸汽渗透的组合来进行的。

[0072] 分离烷基醇和碳酸二烷基酯所需的热是在下面的温度来提供的:100℃-300℃,优选100℃-230℃,和更优选120℃-210℃,特别更优选140℃-190℃。

[0073] 该制备碳酸二烷基酯的方法可以连续的或者分批的进行。优选给出的是连续模

式。

[0074] 在该方法中,所用的环状碳酸亚烷基酯化合物和醇优选的摩尔比是1:0.1-1:40,更优选1:1.0-1:30,最优选1:2.0-1:20。所述的摩尔比没有考虑,经由一个或多个顶部冷凝器(参见下面的(b))或者一个或多个底部蒸发器(其可以存在),环状碳酸亚烷基酯化合物或者醇再循环到酯交换塔中。

[0075] 催化剂优选与这样的流一起引入到所述塔中,该流包含经由布置在醇的引入点之上的引入点而引入到酯交换塔中的溶解或者悬浮形式的环状碳酸亚烷基酯。可选择地,该催化剂还可以分别地,以例如溶解在醇、亚烷基二醇或者合适的惰性溶剂中来计量加入。在使用非均相催化剂的情况中,它们可以以与所述不规则填料的混合物形式,以代替不规则填料的合适的形式,或者作为在任何引入的塔盘上的床来使用。

[0076] 该制备碳酸二烷基酯的方法是在酯交换塔中进行的。在该制备方法优选的实施方案中,在此酯交换塔底部提取的液体流(任选的在浓缩之后)可以在一个或多个另外的步骤中进行进一步的反应和/或净化。优选的,单个步骤或者全部这样另外的步骤可以在一个或多个另外的塔中进行。

[0077] 有用的酯交换塔或者任选的第二或者另外的塔可以是本领域技术人员已知的塔。这些例如是蒸馏或者精馏塔,优选反应性蒸馏或者反应性精馏塔。

[0078] 该酯交换塔包括优选在该塔上部的至少一个精馏段和在低于该精馏段的至少一个反应区。该精馏段优选具有0-30,优选0.1-30个理论塔板。

[0079] 在优选的实施方案中,该酯交换塔具有低于反应区的至少一个汽提段。

[0080] 该酯交换塔可以另外优选的装备有一个或多个底部蒸发器。在使用具有汽提段的酯交换塔的情况中,优选给出的是另外使用底部蒸发器,其完全或者部分地蒸发了从汽提段流出的液体。将这种完全或者部分蒸发的液体流完全或者部分的再循环回该酯交换塔。在不具有汽提段的实施方案的情况中,在所用的任何底部蒸发器中,将从反应区流出的液体完全或者部分地蒸发,并且完全或者部分再循环回该酯交换塔。

[0081] 该精馏段在优选的实施方案中可以与反应段和任选地至少一个汽提段一起容纳于该酯交换塔中。在这种情况下,将来自反应区的蒸汽混合物从下面送入该精馏段的下部段中,或者如果适于该下部精馏段,并且进行该碳酸亚烷基酯或者亚烷基二醇的贫化(depletion)。

[0082] 在该反应区和任何所存在的汽提段下面,获得了这样的混合物,其包含亚烷基二醇,过量或者未转化的碳酸亚烷基酯,醇,碳酸二烷基酯,酯交换反应催化剂和高沸点化合物(其已经在反应中形成或者已经存在于反应物中)。在使用汽提段的情况中,低沸点化合物例如碳酸二烷基酯和醇的含量被降低,虽然在某些情况中,在酯交换反应催化剂的存在下形成了另外的碳酸二烷基酯和亚烷基二醇。用于此目的所需的能量优选是通过一个或多个蒸发器来提供的。

[0083] 在该酯交换塔的全部段中,即,在精馏段和任何汽提段二者和反应区中,可以使用不规则填料或者结构化填料。打算使用的不规则填料或者结构化填料是通常用于蒸馏的这些,例如描述于Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie,第4版第2卷第528页及以下。不规则填料的例子包括Raschig环,Pall环和Navolox环,Berl、Intalex或者Torus马鞍形填料,Interpack填料体,并且结构化填料的例子是片状金属和由不同的材料(例如

玻璃,缸瓷(stoneware),瓷料,不锈钢,塑料)制成的织物填料(例如BX填料, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak和CY填料)。优选给出的是具有大的表面积、良好的润湿性和足够的液相停留时间的不规则填料和结构化填料。它们例如是Pall环和Novolax环, Berl马鞍形填料, BX填料, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak和CY填料。

[0084] 另外合适的替换项是塔盘,例如筛塔盘,泡罩塔盘,浮阀塔盘,槽形泡罩塔盘。在该酯交换塔的反应区中,特别优选给出的是具有高的停留时间和良好的质量转移的塔盘,例如具有高的溢流堰的泡罩塔盘,浮阀塔盘或者槽形泡罩塔盘。该反应区的理论塔板的数量优选是3-50,更优选10-50和最优选10-40。液体滞留量优选是该反应区的内部塔体积的1-80%,更优选5-70%和最优选7-60%。反应区、所用的任何汽提段和精馏段的精确设计可以为本领域技术人员所承担。

[0085] 该反应区的温度优选是20-200℃,更优选40-180℃,最优选40-160℃。有利的是不仅在常压,而且在升高的压力或者减低的压力下来进行该酯化。该反应区的压力因此优选是0.2-20bar,更优选0.3-10bar,最优选0.4-5 bar。上下文所给出的压力数除非另外明确指示,否则都是绝对压力数。

[0086] 在该酯交换塔顶部冷凝之后,将该包含碳酸二烷基酯和烷基醇的蒸汽混合物(其是在制备该碳酸二烷基酯的方法中,在酯交换塔的顶部提取的),优选完全或者部分地供给到至少一个另外的方法步骤,该步骤包括用于分离碳酸二烷基酯和烷基醇的至少一个蒸馏塔。

[0087] 附图标记说明:

[0088] K1 酯交换塔

[0089] K2 第一蒸馏塔,用于分离包含碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物

[0090] K3 第二蒸馏塔,用于分离包含碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物

[0091] 1 反应物流,其包含碳酸亚烷基酯和/或任选的催化剂

[0092] 2 反应物流,其包含实质上纯净的烷基醇

[0093] 3 反应物流,其包含烷基醇和碳酸二烷基酯

[0094] 4 包含亚烷基二醇的流

[0095] 5 包含净化的碳酸二烷基酯的流

[0096] 6 包含碳酸二烷基酯和烷基醇的流

[0097] 7 包含实质上纯净的烷基醇的流

[0098] 8 包含萃取剂(优选碳酸亚烷基酯)的流

[0099] 9 包含萃取剂(优选碳酸亚烷基酯)的流

[0100] 10 包含萃取剂(优选碳酸亚烷基酯)的流

[0101] 图1描述了通常在第一酯交换塔(K1)中,碳酸亚烷基酯和烷基醇依靠反应性精馏的酯交换步骤,和在第一(K2)和第二(K3)蒸馏塔中,依靠双压力蒸馏,对于在酯交换塔的顶部所获得的包含碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物进行的后处理。

[0102] 图2描述了通常在第一酯交换塔(K1)中,碳酸亚烷基酯和烷基醇依靠反应性精馏的酯交换步骤,和依靠单个蒸馏塔(K2),对于在酯交换塔顶部所获得的包含碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物进行的后处理。

[0103] 图3描述了通常在第一酯交换塔(K1)中,碳酸亚烷基酯和烷基醇依靠反应性精馏

的酯交换步骤,和在第一(K2)和第二(K3)蒸馏塔中,依靠萃取性蒸馏,对于在酯交换塔顶部所获得的包含碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物进行的后处理,优选给出的是使用碳酸亚烷基酯作为萃取剂。

[0104] 图4描述了通常在第一酯交换塔(K1)中,碳酸亚烷基酯和烷基醇依靠反应性精馏的酯交换步骤,和在蒸馏塔(K2)中,依靠蒸馏和蒸汽渗透,对于在酯交换塔顶部所获得的包含碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物进行的后处理。

[0105] 图5描述了通常在第一酯交换塔(K1)中,碳酸亚烷基酯和烷基醇依靠反应性精馏的酯交换步骤,和在蒸馏塔(K2)中,依靠蒸馏和全蒸发,对于在酯交换塔顶部所获得的包含碳酸二烷基酯和烷基醇的混合物进行的后处理。

[0106] 下面的用于说明本发明的实施例是举例目的,并且不应当解释为限制。

[0107] 本领域技术人员将理解可以对上述实施方案进行改变,而不脱离其主旨。所以,应当理解本发明不限于所公开的具体的实施方案,而是它的目的是覆盖附加的权利要求所定义的本发明的主旨和范围。

[0108] 上述全部参考文献以它们的整体引入,作为用于全部有用目的之参考。

实施例

[0109] 现在使用实施例来详细表示进行本发明方法的优选的模式。实施例1表示了运行碳酸二烷基酯净化塔的优选的模式。这个实施例决不能解释为对本发明的限制。

[0110] 在下文中,借助于两个对比例来显示本发明方法的优点,即,通过合适的建立反应物在净化塔内液相中的停留时间,来减少不想要的副产物例如烷氧基醇和脂肪族碳酸酯醚的形成。

[0111] 在实施例1和对比例二者中,作为碳酸二烷基酯的碳酸二甲酯和乙二醇是由碳酸亚乙基酯和甲醇之间的反应来形成的。在这种情况下甲氧基乙醇是烷氧基醇,和甲基甲氧基乙基碳酸酯(MMEC)是脂肪族碳酸酯醚。

[0112] 实施例1

[0113] 反应性蒸馏塔由具有9个理论塔板的精馏段、具有25个反应塔盘的反应区(滞留量/塔盘:0.6m³)和具有4个理论塔板的汽提段组成。该塔以400mbar(绝对)的塔顶部的压力和0.585的质量基回流率(return ratio)运行。

[0114] 在上部塔区域中,紧邻第一反应塔盘上面,连续计量加入9000kg/h的碳酸亚乙基酯(其环氧乙烷含量为100ppm)和174 kg/h的含有33.3重量%的KOH和66.7重量%的乙二醇的混合物。在第8和第9反应塔盘之间,以蒸汽形式和21371 kg/h的质量流量供给该碳酸二烷基酯净化塔的回蒸馏物流。另外,在该反应区的下端,供给7124 kg/h的包含99.5重量%的甲醇,0.4重量%的乙二醇和少量碳酸二甲酯和其他物质的蒸汽混合物。

[0115] 底部蒸发器是在102℃下运行的,并且获得了7018 kg/h的主要包含乙二醇的液体底部产物。

[0116] 部分冷凝器冷凝了在40℃下的塔顶部的蒸汽流。结果,抽出了6 kg/h的蒸汽蒸馏物。将具有30645 kg/h的质量流量的该液体蒸馏物供给到另外的蒸馏塔,用于进一步的净化。

[0117] 用于净化在该酯交换反应中形成的碳酸二烷基酯的蒸馏塔由具有28个理论塔板

的精馏段和具有11个理论塔板的汽提段组成,该塔以10bar(绝对)的塔顶部的压力和1.0的质量基回流率运行。

[0118] 在该塔的下部区域中,在第27和第28的理论塔板之间,连续计量加入30645 kg/h的包含碳酸二烷基酯的醇混合物,其包含59重量%的甲醇和41重量%的碳酸二甲酯。

[0119] 部分冷凝器冷凝了在137℃下的塔顶部的蒸汽流。这提供了21 kg/h的组成为82.9重量%的甲醇、14.4重量%的碳酸二甲酯、0.3重量%的环氧乙烷和2.4重量%的CO₂的蒸汽蒸馏物和21380kg/h的组成为84重量%的甲醇和16重量%的碳酸二甲酯的液体蒸馏物二者。为了避免富含低沸点成分,从该蒸馏物流中提取9 kg/h的净化流和将21371 kg/h再循环到该酯交换塔。

[0120] 第1到第39级(stages)每个具有0.06m³的液体滞留量。该塔的底部具有16.5m³的液体滞留量。在塔的底部的液体的温度是183℃。该滞留液体的平均密度是860kg/m³。平均停留时间是1.6 h。

[0121] 这提供了9244 kg/h的液体底部产物,其包含99.5重量%的碳酸二甲酯。除了甲醇之外,还存在11ppm的甲氧基乙醇和5ppm的MMEC。

[0122] 对比例1

[0123] 使用了与实施例1所述相同的塔构造。用于净化碳酸二烷基酯的塔以10bar(绝对)的塔顶部的压力和1.0的质量基回流率运行。

[0124] 在该净化碳酸二烷基酯的塔的下部区域中,在第27和第28的理论塔板之间,连续计量加入30645 kg/h的包含碳酸二烷基酯的醇混合物,其包含59重量%的MeOH和41重量%的碳酸二甲酯。

[0125] 部分冷凝器冷凝了在137℃下的塔顶的蒸汽流。这提供了21 kg/h的组成为83.3重量%的甲醇、14.6重量%的碳酸二甲酯、0.3重量%的环氧乙烷和1.8重量%的CO₂的蒸汽蒸馏物和21380kg/h的组成为84重量%的甲醇和16重量%的碳酸二甲酯的液体蒸馏物二者。为了避免富含低沸点成分,将9 kg/h的净化流从该蒸馏物流中提取和将21371 kg/h再循环到该酯交换塔。

[0126] 第1到第39级每个具有0.3m³的液体滞留量。该塔的底部的液体滞留量是25m³。塔底部的液体的温度是183℃。该滞留液体的平均密度是860kg/m³。平均停留时间是2.6 h。

[0127] 这提供了9244 kg/h的液体底部产物,其包含99.5重量%的碳酸二甲酯。除了甲醇之外,还存在38ppm的甲氧基乙醇和24ppm的MMEC。

[0128] 对比例2

[0129] 使用了与实施例1所述相同的塔构造。用于净化碳酸二烷基酯的塔以20bar(绝对)的塔顶的压力和1.0的质量基回流率运行。

[0130] 该碳酸二烷基酯净化塔运行压力的升高和甲醇/碳酸二甲酯共沸物的组成与压力的相关性导致了该酯交换塔中改变的运行条件,其在下面详述。

[0131] 该酯交换塔以400mbar(绝对)的塔顶的压力和0.585的质量基回流率运行。在该塔的上部区域中,紧邻第一反应塔盘上面,连续计量加入9000kg/h的碳酸亚乙基酯(其环氧乙烷含量为100ppm)和174 kg/h的含有33.3重量%的KOH和66.7重量%的乙二醇的混合物。在第8和第9反应塔盘之间,仅仅以蒸汽形式和21371 kg/h的质量流量以及90.5重量%甲醇和9.5重量%碳酸二甲酯的组成供给该碳酸二烷基酯净化塔的再循环蒸馏物流。另外,将7124 kg/

h的包含99.5重量%的甲醇,0.4重量%的乙二醇和少量碳酸二甲酯和其他物质的蒸汽混合物供给到该反应区的下端。该底部蒸发器在102℃下运行,并且获得了7018 kg/h的主要含有乙二醇的液体底部产物。部分冷凝器冷凝了在40℃下的塔顶的蒸汽流。结果,抽出了6 kg/h的蒸汽蒸馏物。将质量流量为30645 kg/h的液体蒸馏物供给到该碳酸二烷基酯净化塔,用于进一步的净化。

[0132] 类似于实施例1和对比例1,用于净化在该酯交换反应中形成的碳酸二烷基酯的蒸馏塔由具有28个理论塔板的精馏段和具有11个理论塔板的汽提段组成。该净化塔以20bar(绝对)的塔顶部的压力和1.0的质量基回流率运行。

[0133] 在该净化碳酸二烷基酯的塔的下部区域中,在第27和第28的理论塔板之间,连续计量加入30645 kg/h的包含碳酸二烷基酯的醇混合物,其包含63.4重量%的MeOH和36.6重量%的碳酸二甲酯。

[0134] 部分冷凝器冷凝了在167℃下的塔顶部的蒸汽流。这提供了21 kg/h的组成为91.4重量%的甲醇、7.7重量%的碳酸二甲酯、0.7重量%的环氧乙烷和0.2重量%的CO₂的蒸汽蒸馏物和21374 kg/h的组成为90.5重量%的甲醇和9.5重量%的碳酸二甲酯的液体蒸馏物二者。为了避免富含低沸点成分,将3 kg/h的净化流从该蒸馏物流中提取和将21371 kg/h再循环到该酯交换塔。

[0135] 第1到第39级每个具有0.3m³的液体滞留量。该塔的底部的液体滞留量是25m³。塔底部的液体的温度是224℃。该滞留液体的平均密度是750kg/m³。平均停留时间是2.3h。

[0136] 这提供了9250kg/h的液体底部产物,其包含99.5重量%的碳酸二甲酯。除了甲醇之外,还存在53ppm的甲氧基乙醇和111ppm的MMEC。

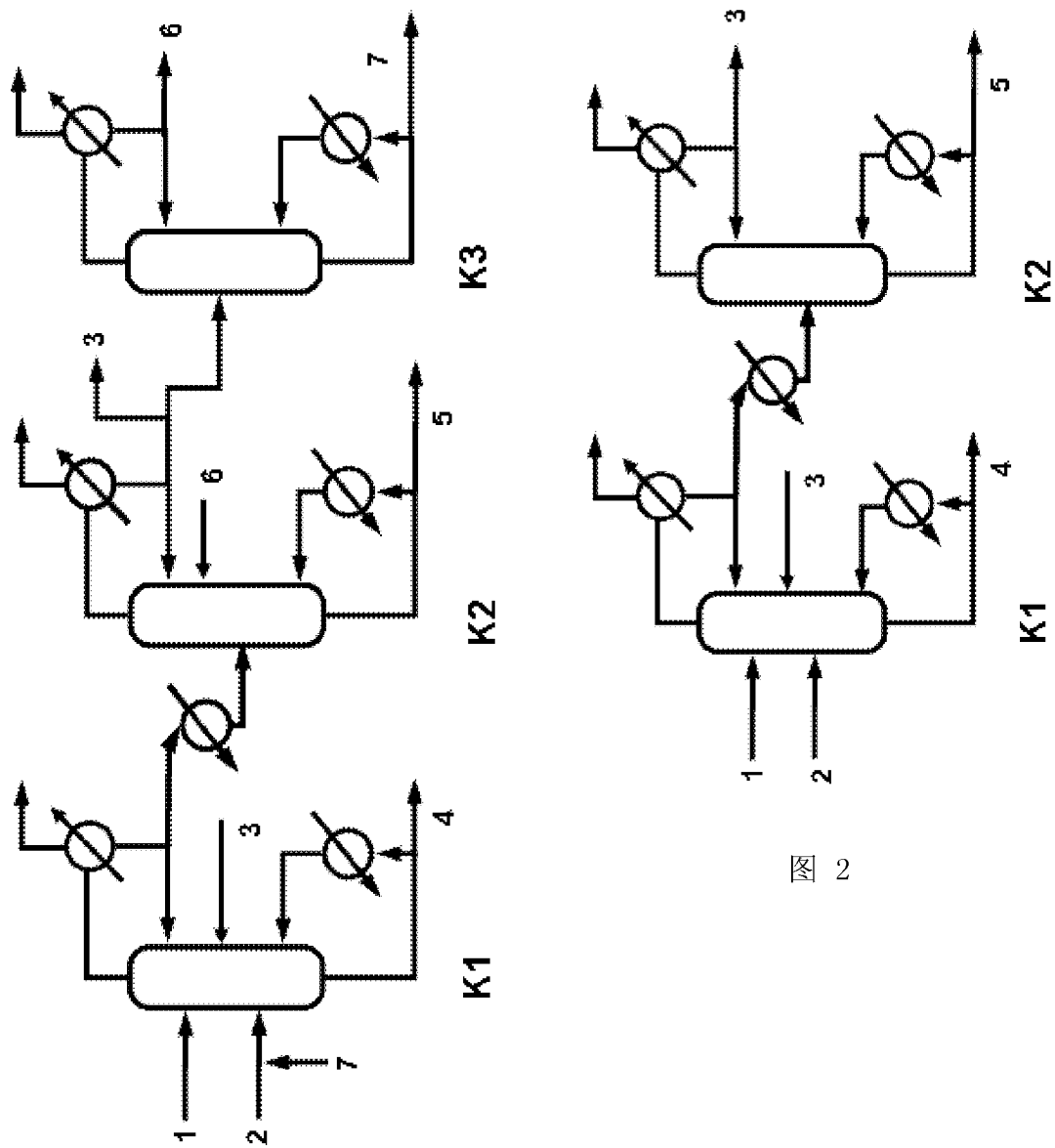


图 1

图 2

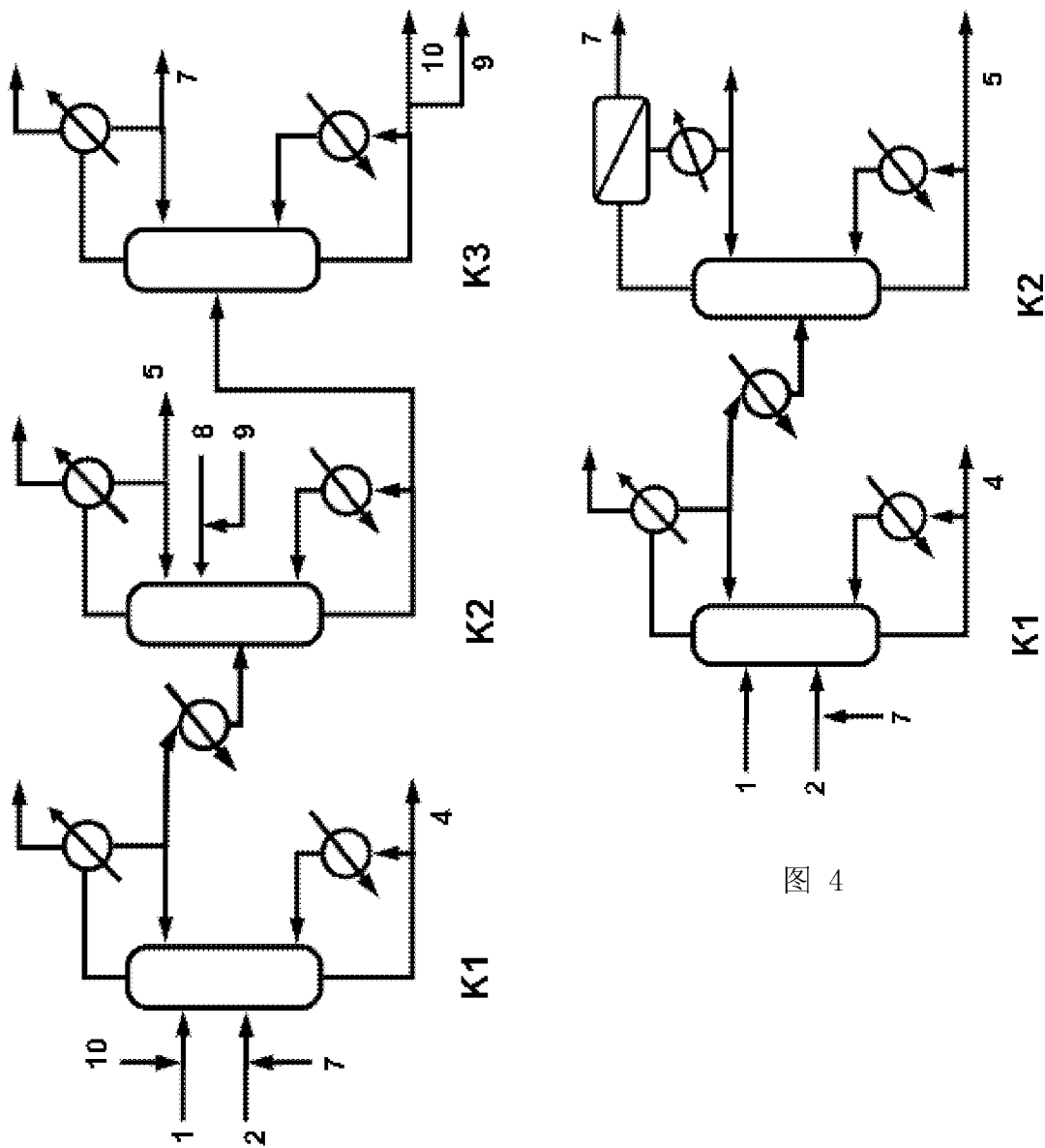


图 3

图 4

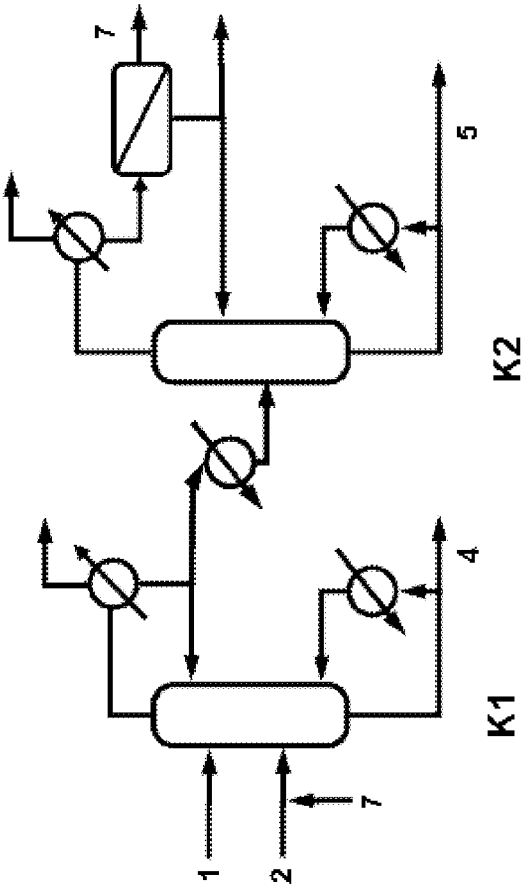


图 5