



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101663288 B

(45) 授权公告日 2013. 08. 21

(21) 申请号 200880013161. 7

(22) 申请日 2008. 04. 17

(30) 优先权数据

07106712. 8 2007. 04. 23 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 10. 22

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/054659 2008. 04. 17

(87) PCT申请的公布数据

W02008/128956 EN 2008. 10. 30

(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 T·M·尼斯贝特 G·G·瓦波尔切扬

(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 夏正东

(51) Int. Cl.

C07D 317/36 (2006. 01)

(56) 对比文件

WO 00/20407 A1, 2000. 04. 13, 权利要求 1, 图 1.

CN 1816540 A, 2006. 08. 09, 实施例 1, 说明书第 1-5 页.

US 2773070, 1956. 12. 04, 实施例 1, 说明书第 1-3 栏.

马延凤等. 由二氧化碳与环氧丙烷合成碳酸亚丙酯的研究进展. 《精细石油化工》. 1995, (第 5 期), 第 62 — 66 页.

审查员 李敏

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

制备 1, 2- 亚烷基碳酸酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于制备 1, 2- 亚烷基碳酸酯的方法, 其包括: i) 使二氧化碳、1, 2- 环氧烷烃和碳酸化催化剂在反应器中接触以制备包含二氧化碳、轻组分、1, 2- 亚烷基碳酸酯、和催化剂的粗反应器流出物; ii) 从粗反应器流出物中分离二氧化碳和轻组分以形成包含 1, 2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的底部物流; iii) 蒸馏在步骤 (ii) 中形成的底部物流以形成包含 1, 2- 亚烷基碳酸酯的第一蒸馏塔顶馏出物流和包含催化剂的第一蒸馏底部物流, 并且将至少一部分第一蒸馏底部物流再循环到反应器中, 以及 iv) 蒸馏第一蒸馏塔顶馏出物流以形成第二蒸馏塔顶馏出物流和含有 1, 2- 亚烷基碳酸酯的第二蒸馏底部物流, 并且将至少一部分第二蒸馏塔顶馏出物流再循环到反应器中。

1. 用于制备 1,2- 亚烷基碳酸酯的方法,其包括:

(i) 使二氧化碳、1,2- 环氧烷烃和碳酸化催化剂在反应器中接触以制备包含二氧化碳、轻组分、1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的粗反应器流出物;

(ii) 从粗反应器流出物中分离二氧化碳和轻组分以形成包含 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的底部物流;

(iii) 蒸馏在步骤 (ii) 中形成的底部物流以形成包含 1,2- 亚烷基碳酸酯的第一蒸馏塔顶馏出物流和包含催化剂的第一蒸馏底部物流,并且将至少一部分第一蒸馏底部物流再循环到反应器中;以及

(iv) 蒸馏第一蒸馏塔顶馏出物流以形成第二蒸馏塔顶馏出物流和含有 1,2- 亚烷基碳酸酯的第二蒸馏底部物流,并且将至少一部分第二蒸馏塔顶馏出物流再循环到反应器中。

2. 根据权利要求 1 的方法,其中将 1,2- 亚烷基二醇用作用于碳酸化催化剂的溶剂。

3. 根据权利要求 2 的方法,其中第一和第二蒸馏塔顶馏出物流含有 1,2- 亚烷基二醇。

4. 根据权利要求 3 的方法,其中至少一部分第一蒸馏底部物流和至少一部分第二蒸馏塔顶馏出物流在再循环到步骤 (i) 之前混合。

5. 根据前述权利要求任一项的方法,其中至少一部分在步骤 (ii) 中分离的轻组分和/或二氧化碳再循环到反应器中。

6. 根据权利要求 1 的方法,其中将 1,2- 亚烷基碳酸酯用作用于碳酸化催化剂的溶剂。

7. 根据权利要求 6 的方法,其中第一蒸馏底部物流含有一部分 1,2- 亚烷基碳酸酯。

8. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中碳酸化催化剂包含溴化四烷基磷。

9. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中 1,2- 环氧烷烃是环氧乙烷和/或环氧丙烷。

10. 根据权利要求 2 的方法,其中 1,2- 亚烷基二醇为单乙二醇和/或单丙二醇。

11. 根据权利要求 2 到 4 任一项的方法,其中 1,2- 环氧烷烃为环氧乙烷且 1,2- 亚烷基二醇为单乙二醇。

12. 根据权利要求 2 到 4 任一项的方法,其中 1,2- 环氧烷烃为环氧丙烷且 1,2- 亚烷基二醇是单丙二醇。

13. 用于制备 1,2- 亚烷基二醇和碳酸二烷基酯的方法,其包括

在根据权利要求 1-12 任一项包括步骤 (i)、(ii)、(iii) 和 (iv) 的方法中制备 1,2- 亚烷基碳酸酯;

(v) 使步骤 (iv) 中形成的至少一部分第二蒸馏底部物流与烷醇接触以获得含有 1,2- 亚烷基二醇和碳酸二烷基酯的反应混合物,以及

(vi) 回收 1,2- 亚烷基二醇和碳酸二烷基酯。

14. 根据权利要求 13 的方法,其中步骤 (v) 在非均相酯交换反应催化剂的存在下进行。

15. 根据权利要求 13 或 14 的方法,其中烷醇为甲醇、乙醇或异丙醇。

制备 1,2- 亚烷基碳酸酯的方法

[0001] 本发明涉及一种用于制备 1,2- 亚烷基碳酸酯的方法。

[0002] 用于制备 1,2- 亚烷基碳酸酯的方法是已知的。WO-A 2005/003113 公开了一种方法,其中二氧化碳与环氧烷烃在合适的碳酸化催化剂的存在下接触。该公开的催化剂是四烷基磷化合物。这一说明书公开了使用的催化剂是再循环的。该说明书进一步公开了如果催化剂在醇中,特别是在单丙二醇中(1,2- 丙二醇)再循环到亚烷基碳酸酯的制备中,催化剂的行为是非常稳定的。US-A 4,434,105 也公开了用于制备 1,2- 亚烷基碳酸酯的方法。公开了多种催化剂。该文件还描述了反应完成后可以再使用该催化剂。

[0003] 在连续的方法中,包含 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的反应产物进行逐步处理。这种逐步处理通常包括一个或几个蒸馏步骤以便将催化剂和其他组分与 1,2- 亚烷基碳酸酯分离开。WO 00/20407 公开了这种逐步处理。根据 WO 00/20407 的第一个实施方案,粗碳酸化反应器流出物进行如下处理:

[0004] (a) 在可以是转膜蒸发器或降膜塔的蒸发器 20 中,使粗反应器流出物进行低温蒸发以形成含有亚烷基碳酸酯的第一蒸发器塔顶馏出物和含有催化剂的蒸发器底部物流,并将蒸发器底部物流再循环到反应器中;

[0005] (b) 除去存在于第一蒸发器塔顶馏出物中的轻组分以形成第二蒸发器塔顶馏出物,并且将轻组分再循环到反应器中;

[0006] (c) 在蒸馏塔 30 中,蒸馏第二蒸发器塔顶馏出物以形成第一蒸馏塔顶馏出物流和包含亚烷基碳酸酯的第一蒸馏底部物流,并且将第一蒸馏塔顶馏出物流再循环到反应器中;

[0007] (d) 在蒸馏塔 40 中,蒸馏第一蒸馏底部物流以形成包含亚烷基碳酸酯的第二蒸馏塔顶馏出物流和第二蒸馏底部物流,并且将第二蒸馏底部物流再循环到反应器中;

[0008] (e) 蒸馏第二蒸馏塔顶馏出物流以形成第三蒸馏塔顶馏出物流和包含亚烷基碳酸酯的第三蒸馏底部物流,并且将第三蒸馏塔顶馏出物流再循环到反应器中;以及

[0009] (f) 蒸馏第三蒸馏底部物流以形成含有纯净亚烷基碳酸酯的第四蒸馏塔顶馏出物流和第四蒸馏底部物流,并且将第四蒸馏底部物流再循环到反应器中。

[0010] 因此根据 WO 00/20407 第一个实施方案的逐步处理包括由至少四个蒸馏步骤组成的蒸馏序列。在第一个蒸馏步骤之前,碳酸化催化剂和亚烷基碳酸酯分别作为底部物流和塔顶馏出物流分离。其后,将亚烷基碳酸酯在第一个蒸馏步骤中作为底部物流分离,在第二个蒸馏步骤中作为塔顶馏出物流分离,在第三个蒸馏步骤中作为底部物流分离,并且最后在第四个步骤中作为塔顶馏出物流分离。因此 WO 00/20407 教导了将纯净的亚烷基碳酸酯作为蒸馏塔顶馏出物回收,也就是说,作为顶部产品或蒸馏产物而不是作为蒸馏底部物流。

[0011] 本发明的目的在于提供一种由二氧化碳和 1,2- 环氧烷烃、使用碳酸化催化剂制备 1,2- 亚烷基碳酸酯的方法,其中反应器流出物以这种方法进行处理:最后的 1,2- 亚烷基碳酸酯产物不包含或实质不包含污染物并且仅需要有限数目的分离步骤以获得这种纯净的 1,2- 亚烷基碳酸酯。

[0012] 已经发现以上目的可以通过包含以下步骤的制备 1,2- 亚烷基碳酸酯的方法实现：

[0013] (i) 使二氧化碳、1,2- 环氧烷烃和碳酸化催化剂在反应器中接触以制备包含二氧化碳、轻组分、1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的粗反应器流出物；

[0014] (ii) 从粗反应器流出物中分离二氧化碳和轻组分以形成包含 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的底部物流；

[0015] (iii) 蒸馏在步骤 (ii) 中形成的底部物流以形成包含 1,2- 亚烷基碳酸酯的第一蒸馏塔顶馏出物流和包含催化剂的第一蒸馏底部物流，并且将至少一部分第一蒸馏底部物流再循环到反应器中，以及

[0016] (iv) 蒸馏第一蒸馏塔顶馏出物流以形成第二蒸馏塔顶馏出物流和含有 1,2- 亚烷基碳酸酯的第二蒸馏底部物流，并且将至少一部分第二蒸馏塔顶馏出物流再循环到反应器中。

[0017] 根据本发明的方法，其可以连续的进行，在从粗反应器流出物中除去二氧化碳和轻组分之后仅必须进行两个蒸馏。正如以下实例中证明的，通过在第一个蒸馏步骤中将 1,2- 亚烷基碳酸酯作为塔顶馏出物流蒸馏并且在第二个蒸馏步骤中除去作为底部物流的最后 1,2- 亚烷基碳酸酯产品，而不是在第二个蒸馏步骤中蒸馏作为塔顶馏出物流的最后 1,2- 亚烷基碳酸酯产品，没有或实质上没有污染物包含在所述最后的产品中。正如以上讨论的，在 WO 00/20407 的第一个实施方案的蒸馏序列中，1,2- 亚烷基碳酸酯作为第一个蒸馏步骤中的底部物流除去，由此 1,2- 亚烷基碳酸酯在第二个蒸馏步骤中作为塔顶馏出物流蒸馏。此外，根据所述已知的实施方案，为了获得实质上纯净的 1,2- 亚烷基碳酸酯，需要进行两个额外的蒸馏。

[0018] 更特别的，已经发现采用本方法可以在反应期间作为副产物形成的任何卤化物化合物（例如溴代醇 (bromohydrin)）从最后的 1,2- 亚烷基碳酸酯产物中除去并且不会妨碍任何后续的工艺步骤。此外，已经发现通过将卤化物副产品与催化剂一起再循环到碳酸化反应器中，体系的催化行为得到增强。

[0019] 除了在最后的产物中没有或实质上没有污染物，其他的优点在于在本方法中首先在步骤 (ii) 中将二氧化碳和轻组分从步骤 (i) 形成的粗反应器流出物中分离出来。这导致相对低的本发明方法用于下一个分离步骤 (iii) 的蒸汽负载，其中蒸馏步骤 (ii) 中形成的底部物流。作为结果，其中进行所述步骤 (iii) 的蒸馏塔的尺寸可以有显著地减小。但是 WO 00/20407 的第一个实施方案的用于分离单元的蒸汽负载相对较高，这是因为亚烷基碳酸酯与二氧化碳和轻组分在第一分离步骤中一起从塔顶馏出。

[0020] 图 1 示意性的显示了本发明的方法。以下更详细的描述了本发明 方法步骤 (i) 到 (iv) 的每一步。

[0021] 在本方法的步骤 (i) 中，使二氧化碳、1,2- 环氧烷烃和碳酸化催化剂在反应器中接触。如图 1 中所示，所述三种组分通过管线 11 引入反应器 10 中。选择性的，它们可以通过不同的管线进料。例如，1,2- 环氧烷烃可以通过单独的管线进料到反应器 10 的上部；二氧化碳通过单独的管线进料到所述反应器的中部；且催化剂通过单独的管线进料到所述反应器的下部。

[0022] 用于本发明的碳酸化催化剂通常是均相催化剂，虽然也可以使用非均相催化剂。

已知适合的具体催化剂是均相含磷催化剂。在催化剂中该磷通常并不以它的元素形式存在。碳酸化催化剂可以是磷化合物。这种催化剂是已知的,例如来自 US-A 5, 153, 333、US-A 2, 994, 705、US-A 4, 434, 105、WO-A 99/57108、EP-A 776, 890 和 WO-A 2005/003113。优选地,催化剂是式为 $R_4P\text{Hal}$ 的卤化磷,其中 Hal 表示卤根且每个 R 可以相同或不同,并且可以选自烷基,烯基,环状脂肪族或芳香族基团。优选地,碳酸化催化剂包含四烷基溴化磷。合适的基团 R 包含 1 到 12 个碳原子。R 为 C1-8 的烷基时会获得良好的结果。最优选 R 基团选自甲基,乙基,正丙基,异丙基,正丁基,异丁基和叔丁基。优选地,卤化物离子是溴化物或碘化物。最优选的磷催化剂是四(正丁基)溴化磷。

[0023] 催化剂可以作为固体再循环到反应器中,特别是其中催化剂是磷催化剂。还可能将催化剂转化为熔体并且将熔融的催化剂再循环到反应器中。但是,由于溶剂的存在对催化剂显示出稳定的效果,优选在溶剂的存在下将催化剂再循环到反应器中。溶剂可以是含羰基的化合物,特别是醛,正如 WO-A 2005/051939 中所公开的。更优选地,溶剂是醇。可以选择许多种醇用于增强催化剂的稳定性,特别是磷催化剂。醇可以是单价的、二价的或多价的。醇可以包含由一个或多个羟基取代的脂肪族 C_{1-12} 链。也可以使用芳香族醇或烷基芳香醇,适合的该醇具有 6 到 12 个碳原子。还可以使用多亚烷基二醇或它们的但烷基醚。也可以使用混合物。

[0024] 优选地,使用的醇选自 C_{1-6} 单烷醇, C_{2-6} 烷烃二醇, C_{3-6} 烷烃多元醇,包括丙三醇,酚, C_{1-6} 烷基取代的酚, C_{6-12} 脂环族醇和它们的混合物。非常合适的是 C_{2-6} 烷烃多元醇,特别是 1,2-乙二醇,1,2-丙二醇,山梨醇和它们的混合物。当亚烷基碳酸酯转化为亚烷基二醇(烷烃二醇),且将亚烷基二醇用作用于催化剂的溶剂时,使用乙二醇或丙二醇具有进一步的优点。山梨醇为磷催化剂提供了优良的稳定性。有利的是使用 1,2-乙二醇或 1,2-丙二醇和山梨醇的组合。

[0025] 优选地,1,2-亚烷基二醇用作用于碳酸化催化剂的溶剂。在这种情况下,第一和第二蒸馏塔顶馏出物包含 1,2-亚烷基二醇。

[0026] 当 1,2-亚烷基二醇用作用于碳酸化催化剂的溶剂时,1,2-亚烷基二醇优选为单乙二醇和/或单丙二醇。其中使用这种溶剂的情况下,1,2-环氧烷烃可以是环氧乙烷且 1,2-亚烷基二醇可以是单乙二醇,或者 1,2-环氧烷烃可以是环氧丙烷且 1,2-亚烷基二醇可以是单丙二醇。

[0027] 优选地,将 1,2-亚烷基碳酸酯用作用于碳酸化催化剂的溶剂。更优选地,步骤(iii)中的蒸馏在这样的条件下进行使得一部分 1,2-亚烷基碳酸酯包含在第一蒸馏底部物流中,该 1,2-亚烷基碳酸酯然后可以用作用于也包含在所述物流中的催化剂的溶剂。1,2-亚烷基碳酸酯保证了使用的催化剂处于液体形式,这方便了转运,例如再循环。

[0028] 此外,已经发现醇和 1,2-亚烷基碳酸酯的组合对碳酸化催化剂具有稳定化的效果。适合的第二蒸馏塔顶流出物包含醇,例如 1,2-亚烷基二醇,在其中将这种醇用作用于碳酸化催化剂的溶剂的情况下。因此,如果使用这样的醇,第一蒸馏底部物流和第二蒸馏塔顶馏出物流可以适当的合并,以至于催化剂、醇和亚烷基碳酸酯的混合物再循环到反应器中。

[0029] 为了补充任何分解的催化剂,添加补充催化剂可以是有效的。补充催化剂可以在本方法的任何存在催化剂的位置处添加。适当的任何补充催化剂通过直接添加到反应器中

或通过添加到再循环的催化剂物流中加入到过程中。

[0030] 反应器中催化剂的量可以方便的表示为每摩尔 1,2- 环氧烷烃的 摩尔催化剂量。由于较低量的副产物,进行的过程适合在每摩尔 1,2- 环氧烷烃至少 0.0001 摩尔催化剂的存在下进行。优选地,存在的催化剂的量为其在每摩尔 1,2- 环氧烷烃 0.0001 到 0.1 摩尔催化剂的范围内,更优选为 0.001 到 0.05,且最优选为 0.003 到 0.03 摩尔催化剂。

[0031] 在本发明方法中转化的 1,2- 环氧烷烃合适地为 C_{2-4} 环氧烷烃,优选为环氧乙烷和 / 或环氧丙烷,或者是这种 C_{2-4} 环氧烷烃的混合物。

[0032] 二氧化碳与 1,2- 环氧烷烃的反应是可逆的。这意味着形成的 1,2- 亚烷基碳酸酯可以转化变回二氧化碳和 1,2- 环氧烷烃。二氧化碳和 1,2- 环氧烷烃之间的摩尔比可以低至 0.5 : 1,更适合的是 0.75 : 1。考虑到反应的可逆性,优选保证二氧化碳至少略微过量,例如 1.0 : 1 到 10 : 1,更优选为 1.01 : 1 到 2 : 1,最优选为 1.01 : 1 到 1.2 : 1。建立过量二氧化碳的合适方法为在升高的二氧化碳的压力下进行反应并且通过定量给料二氧化碳保持压力恒定。合适的总压力范围为 5 到 200 巴,二氧化碳的分压优选在 5 到 70 的范围内,更优选在 7 到 50,且最优选在 10 到 30 巴。

[0033] 除了提供期望的过量二氧化碳,在上述增加的压力下的操作还允许实质上在液相中进行反应,正如 1,2- 环氧烷烃例如环氧乙烷和环氧丙烷在这种工艺条件下将大量地保留为液体。

[0034] 反应温度可以在宽的范围内选择。合适的温度选自 30 到 300℃。相对高温的优点在于增加反应速率。但是,如果反应温度太高,会发生副反应例如 1,2- 亚烷基碳酸酯分解为二氧化碳和丙醛或丙酮,如果存在的话,1,2- 环氧烷烃与任何 1,2- 烷二醇的不期望的反应,或者可以加速催化剂的不期望的分解。因此,温度适合选自 100 到 220℃。

[0035] 技术人员能够适当的适应其他的反应条件。1,2- 环氧烷烃和二氧化碳在反应器中的停留时间可以在没有不适当的负担下选择。通常停留时间在 5 分钟和 24 小时之间变化,优选在 10 分钟和 10 小时之间。1,2- 环氧烷烃的转化率适当的为至少 95%,更优选为至少 98%。取决于温度和压力,停留时间可以修正。催化剂浓度也可以在宽的范围内变化。合适的浓度包括基于总反应混合物的 1 到 25% wt。基于总的反应混合物,当催化剂具有 2 到 8% wt 的浓度时可以获得良好的结果。

[0036] 至于 1,2- 亚烷基碳酸酯和醇的相对量,后者仅用作于催化剂的溶剂,本领域技术人员可以在宽范围内改变该比值。使用 1 到 100,特别地 2 到 50,更优选为 5 到 25 的 1,2- 亚烷基碳酸酯和醇的重量比可以获得非常好的结果。由于在反应器中 1,2- 环氧烷烃和醇之间不期望的反应的机会,醇的量适合保持在相对低的水平,如 1 到 25% wt,基于反应器中 1,2- 环氧烷烃、二氧化碳、1,2- 亚烷基碳酸酯和醇的量。优选醇的量在 5 到 20% wt 的范围内。

[0037] 在催化剂作为部分溶液再循环到步骤 (i) 的情况中,如果在这种再循环到步骤 (i) 的混合物中的催化剂的含量相对较高是有利的。这就意味着最后的 1,2- 亚烷基碳酸酯产物的产率高而将再循环的成本保持最低。因此,基于总的混合物,催化剂和 1,2- 亚烷基碳酸酯的混合物中催化剂的量优选在 1 到 90% wt 的范围内,更优选在 5 到 75% wt 的范围内。由于已经发现当 1,2- 亚烷基碳酸酯与催化剂的重量比低于 1 时,催化剂的稳定性有稍微的降低,催化剂的量最优选为 10 到 40% wt,剩余物包含 1,2- 亚烷基碳酸酯以及任选包

含醇。

[0038] 在本方法的步骤 (i) 中仅可以使用一个反应器。但是,还切实可行的是步骤 (i) 的反应在两个或多个反应器中进行。在这种情况下,有利的是通过在反应器之间除去或添加二氧化碳,在反应器中提供过量二氧化碳的最佳量。反应器适合在活塞流条件下进行。甚至更优选具有返混反应器,例如连续搅拌釜式反应器 (CSTR),之后为活塞流反应器。这种组合是已知的,例如从 US-A 4,314,945 是已知的。

[0039] 用于本方法中的二氧化碳可以是纯净的二氧化碳或含有其他化合物的二氧化碳。特别适合用于本发明中的二氧化碳为在本发明方法的任何后续步骤中分离的二氧化碳。二氧化碳纯化的程度取决于存在于二氧化碳中的污染物的本质和量。在进料到碳酸化反应器的二氧化碳中可存在少量水。例如水和 1,2- 环氧烷烃可以反应成 1,2- 亚烷基二醇。如果将 1,2- 亚烷基二醇用作于催化剂的溶剂,在这种方法中制备的 1,2- 亚烷基二醇可以简单的从体系中除去,例如通过流出或与 1,2- 亚烷基碳酸酯产物一起,以便保持期望的 1,2- 亚烷基二醇的水平。

[0040] 在本方法的步骤 (ii) 中,二氧化碳和轻组分从粗反应器流出物中分离以形成含有 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的底部物流。如图 1 所示,粗反应器流出物通过管线 12 离开反应器 10 并且之后引入分离器 20 中。在分离器 20 中,二氧化碳和轻组分分离。步骤 (ii) 中形成的底部物流通过管线 21 进料到蒸馏塔 30 中。优选地,至少一部分分离的轻组分和 / 或二氧化碳再循环到反应器 10 (未显示在图 1 中) 中。分离器 20 可以由多个例如两个气液分离器组成。

[0041] 根据本说明书,轻组分是化合物,而不是二氧化碳,它具有低于 1,2- 亚烷基二醇和 1,2- 亚烷基碳酸酯的沸点,更特别为 185°C 或更低,且最特别为 180°C 或更低。来自碳酸化反应器的粗流出物中的这种轻组分的实例可以是未反应的 1,2- 环氧烷烃和任何在碳酸化反应中形成的轻质污染物,例如丙酮,丙醛,烯丙醇和乙醛。

[0042] 此外,根据本说明书,塔顶馏出物流来自分离设备,例如蒸馏塔的顶部或上部。同样的,底部物流来自分离设备,例如蒸馏塔的底部或下部。在将蒸馏塔用作分离设备的情况中,这意味着塔顶馏出物流可以从最高的塔板或位于低于最高塔板的塔板处释放,并且底部物流可以从最低的塔板或由位于高于最低塔板的塔板处释放。

[0043] 在本方法的步骤 (iii) 中,将在步骤 (ii) 中形成的底部物流蒸馏以形成第一蒸馏塔顶馏出物流和第一蒸馏底部物流。第一蒸馏塔顶馏出物流包含 1,2- 亚烷基碳酸酯。第一蒸馏底部物流包含催化剂。至少一部分第一蒸馏底部物流再循环到反应器中。如果本方法连续的操作,泄放物可任选地从步骤 (iii) 到步骤 (i) 的再循环物流取出。替代地,所述再循环物流不取出泄放物且所述物流完全再循环。

[0044] 如图 1 所示,在蒸馏塔 30 中,包含 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的来自分离器 20 的底部物流蒸馏以形成通过管线 31 进料到蒸馏塔 40 的含有 1,2- 亚烷基碳酸酯的第一蒸馏塔顶馏出物流。此外,形成含有催化剂和可能一些 1,2- 亚烷基碳酸酯的第一蒸馏底部物流,其中至少一部分通过管线 32 再循环到反应器 10 中。有可能的是补充催化剂可以加入到管线 32 中或加入到方法中任何其他合适的位置。

[0045] 在其中将醇用作于催化剂的溶剂且这种醇具有比 1,2- 亚烷基碳酸酯更低的沸点的情况中,正如当使用的醇为 1,2 丙二醇且 1,2- 亚烷基碳酸酯为亚丙基碳酸酯时或当使

用的醇为 1,2- 乙二醇且 1,2- 亚烷基碳酸酯为亚乙基碳酸酯时的情况,第一蒸馏塔顶馏出物流除了含有 1,2- 亚烷基碳酸酯外,还含有所述的醇。第一蒸馏塔顶馏出物流还可以包含一些在蒸馏期间在蒸馏塔中形成的轻组分,例如接近所述塔的再沸器。

[0046] 至于可以在步骤 (iii) 中进行蒸馏以将催化剂和可能一些 1,2- 亚烷基碳酸酯与 1,2- 亚烷基碳酸酯,用作用于催化剂的溶剂的任何醇和任何轻组分分离的方式,本领域技术人员可以在没有不适当的负担下改变温度和塔板数。

[0047] 在本方法的步骤 (iv) 中,第一蒸馏塔顶馏出物流蒸馏以形成第二蒸馏塔顶馏出物流和第二蒸馏底部物流。第二蒸馏底部物流含有 1,2- 亚烷基碳酸酯,即纯净的最终产物。至少一部分第二蒸馏塔顶馏出物流再循环到反应器中,如果本方法连续操作,泄放物可任选地从步骤 (iv) 到步骤 (i) 的再循环物流取出。替代地,所述再循环物流不取出泄放物且所述物流完全再循环。

[0048] 如图 1 所示,在蒸馏塔 40 中,含有 1,2- 亚烷基碳酸酯的来自蒸馏塔 30 的第一蒸馏塔顶馏出物流蒸馏以形成含有最终的 1,2- 亚烷基碳酸酯产物的第二蒸馏底部物流,其通过管线 41 除去。此外,形成第二蒸馏塔顶馏出物流,其至少一部分通过管线 42 再循环到反应器 10 中。

[0049] 在其中醇用作用于催化剂的溶剂且该醇具有低于 1,2- 亚烷基碳酸酯沸点的情况中,步骤 (iv) 中的蒸馏应当进行使得第二蒸馏塔顶流出物包含所述醇且最终的 1,2- 亚烷基碳酸酯产物不包含或实质不含有醇。第二蒸馏塔顶馏出物流还可以包含一些在蒸馏期间在蒸馏塔内在步骤 (iii) 和 / 或步骤 (iv) 中形成的轻组分,例如接近所述塔 的再沸器处。有可能的,补充醇可以添加到管线 42 中或添加到过程中任何其他合适的位置。来自蒸馏塔 40 的再循环物流可以直接送到反应器中或者可以在分离装置中在进入反应器之前与含有催化剂和可能一些来自蒸馏塔 30 的 1,2- 亚烷基碳酸酯 (图 1 中未显示) 的再循环物流混合。优选地,至少一部分第一蒸馏底部物流和至少一部分第二蒸馏塔顶馏出物流在再循环到步骤 (i) 之前混合。

[0050] 至于可以在步骤 (iv) 中进行蒸馏以将 1,2- 亚烷基碳酸酯与用作用于催化剂的溶剂的醇和任何轻组分分离,本领域技术人员可以在没有不适当的负担下改变温度和塔板数。

[0051] 在本方法中制备的 1,2- 亚烷基碳酸酯适合用于 1,2- 链烷二醇和碳酸二烷基酯的制备。因此,本发明的方法优选包含以下其他的步骤:

[0052] (v) 使步骤 (iv) 中形成的至少一部分第二蒸馏底部物流与烷醇接触以获得含有 1,2- 亚烷基二醇和碳酸二烷基酯的反应混合物,以及

[0053] (vi) 回收 1,2- 亚烷基二醇和碳酸二烷基酯。

[0054] 上述酯交换步骤 (v) 中使用的烷醇适合为 C_{1-4} 醇。优选地,烷醇为甲醇、乙醇或异丙醇。所述步骤 (v) 可以在非均相酯交换催化剂的存在下进行。

[0055] 酯交换反应本身是已知的。在上下文中参考 US-A 4,691,041,其公开了一种通过在非均相催化剂体系上的酯交换反应用于制造乙二醇和碳酸二甲酯的方法,特别是离子交换树脂与叔胺,季胺,硫酸和羧酸官能团,浸渍在二氧化硅中的碱性和碱土硅酸盐,以及铵交换的沸石。US-A 5,359,118 和 US-A 5,231,212 公开了一种连续的在一定范围内催化剂上用于制备碳酸二烷基酯的方法,包括碱金属化合物,特别是碱金属氢氧化物或醇化物,例

如氢氧化钠或甲醇钠, 铯化合物, 含氮的碱, 例如三烷基胺, 磷化氢, 锑化氢, 砷化氢, 硫或硒化合物以及锡、钛或锆盐。根据 WO-A 2005/003113, 亚烷基碳酸酯与烷醇的反应在非均相催化剂上进行, 例如氧化铝。

[0056] 本发明将进一步通过以下实施例的方法说明。

[0057] 对比实施例

[0058] 图 2 示意性的显示了在此对比实施例中进行的过程。在如所述图 2 所示的反应器 10 中, 使二氧化碳、1,2- 环氧烷烃和碳酸化催化剂接触。它们通过管线 11 引入反应器 10 中。粗反应器流出物从反应器 10 通过管线 12 送入分离器 20。在分离器 20 中, 二氧化碳和轻组分从粗反应器流出物中分离出来, 以形成含有 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的底部物流, 将其通过管线 21 进料到第一蒸馏塔 50 中。分离的轻组分和二氧化碳部分的再循环到反应器 10 中 (图 2 中未显示)。

[0059] 所述图 2 中示意性显示的方法与显示了本发明方法的图 1 中的方法在以下两方面不同。

[0060] 首先, 图 2 中在第一蒸馏塔 50 中, 含有 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的来自分离器 20 的底部物流蒸馏以形成包含 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的第一蒸馏底部物流, 将其通过管线 51 进料到蒸馏塔 60 中。此外, 形成第一蒸馏塔顶馏出物流, 将其通过管线 52 完全再循环到反应器 10 中。

[0061] 第二, 在图 2 中的蒸馏塔 60 中, 含有 1,2- 亚烷基碳酸酯和催化剂的来自蒸馏塔 50 的第一蒸馏底部物流蒸馏以形成含有最终的 1,2- 亚烷基碳酸酯产物的第二蒸馏塔顶馏出物流, 其通过管线 61 除去。此外, 形成第二蒸馏底部物流, 其通过管线 62 完全再循环到反应器 10 中。

[0062] 使用的 1,2- 环氧烷烃为环氧丙烷, 其通过与二氧化碳反应生成亚丙基碳酸酯。使用的碳酸化催化剂为均相催化剂, 其名称为四 (正丁基) 溴化磷, 溶解于含有亚丙基碳酸酯、20wt% 所述催化剂和 20wt% 单丙二醇的溶液中。进料到反应器 10 的进料流量为 114g/h 的环氧丙烷, 60 标准升 /h 的二氧化碳 (二氧化碳比环氧丙烷的摩尔数过量) 和 57g/h 的催化剂溶液。碳酸化反应器内部的压力和温度分别为 20 巴表压和 150℃。所述反应器为具有 1 升体积的机械搅拌高压釜。

[0063] 粗反应器流出物中的轻组分和二氧化碳在串联的两个气-液分离器 (图 2 中未显示) 中除去。第一个在 24 巴表压和 60℃ 下操作, 且第二个在 4 巴表压和 60℃ 下操作。来自第一分离器的轻组分和二氧化碳再循环到碳酸化反应器中。来自第二分离器的轻组分和二氧化碳排放到焚烧炉集管。

[0064] 含有亚丙基碳酸酯、单丙二醇和催化剂的来自第二气-液分离器的粗底部物流进料到串联的两个蒸馏塔中的第一个塔中。第一蒸馏塔为由 17 个塔板组成的玻璃 Oldershaw 塔, 进料位置在高于底部再沸器 10 个塔板处。第一蒸馏塔的底部温度为 140℃ 且顶部的绝对压力为 0.030 巴。回流比等于 $R/D = 1.6$ (即回流流体与顶部产物流体的比值)。第一蒸馏塔顶馏出物流含有单丙二醇并且通过催化剂再循环容器 (图 2 中未显示) 全部再循环到碳酸化反应器中。此外, 由于在所述温度和压力下亚丙基碳酸酯与单丙二醇形成共沸混合物, 第一蒸馏塔顶馏出物流还含有一些亚丙基碳酸酯 (大约 15wt%)。尽管全部的过程连续的操作, 从所述再循环物流中也不必进行泄放。含有亚丙基碳酸酯和催化剂的第一蒸馏

底部物流进料到第二蒸馏塔中。

[0065] 第二蒸馏塔为由 5 个塔板组成的玻璃 Oldershaw 塔,其没有低于进料的塔板。第一蒸馏塔底部的温度为 135℃ 且在其顶部压力为 0.030 巴绝压。回流比等于 $R/D = 0.3$ (即回流流体与顶部产物流体的比值)。第二蒸馏底部物流含有溶解在亚丙基碳酸酯中的催化剂,底部产物中的催化剂浓度为大约 25wt%,且通过上述催化剂再循环容器全部再循环到碳酸化反应器中,在该催化剂再循环容器中将它与来自第一蒸馏塔的再循环物流混合。尽管全部的过程连续操作,从所述再循环物流也不必进行泄放。第二蒸馏塔顶馏出物流含有最终亚丙基碳酸酯产物。

实施例

[0066] 图 1 示意性的显示了在根据本发明的实施例中进行的方法。进行的该方法与对比实施例中进行的相同,区别在于第一蒸馏塔与用于对比实施例中的第二蒸馏塔相同,且第二蒸馏塔与用于对比实施例中的第一蒸馏塔相同。

[0067] 进一步的差异是在此实施例中,含有溶解于亚丙基碳酸酯的催化剂的第一蒸馏底部物流和含有单丙二醇 (以及一些亚丙基碳酸酯) 的第二蒸馏塔顶馏出物流通过上述催化剂再循环容器全部再循环到碳酸化反应器中。

[0068] 仍然进一步的差异是在此实施例中,含有 1,2- 亚烷基碳酸酯 (以及单丙二醇) 的第一蒸馏塔顶馏出物流在第二蒸馏塔中蒸馏。此外,在此实施例中,最终的亚丙基碳酸酯产物作为底部物流离开第二蒸馏塔,而在对比实施例中,其作为塔顶馏出物流离开第二蒸馏塔。

[0069] 实施例和对比实施例之间的对比

[0070] 下表提及一些污染物和它们的量,其在实施例和对比实施例中的最终 1,2- 亚烷基碳酸酯产物取得的样品中发现。

[0071] 表

[0072]

	对比实施例	实施例
乙醛 (mg/kg)	6	2
环氧丙烷 (mg/kg)	1390	1
丙醛 (mg/kg)	2	未检测到
烯丙醇 (mg/kg)	6	未检测到
溴代醇 ¹ (mg/kg, 作为溴)	18	未检测到

[0073] ¹ 溴代醇为 1- 溴 -2- 羟基 - 丙烷和 2- 溴 -1- 羟基 - 丙烷的混合物

[0074] 上表显示采用本发明,可以实质降低或者甚至完全除去最终亚丙基碳酸酯产物中的一些污染物的量,更特别的是环氧丙烷的那个。环氧丙烷大概是通过在蒸馏塔的再沸器附近亚丙基碳酸酯到环氧丙烷和二氧化碳的催化逆反应形成。其他污染物,例如乙醛,丙醛和烯丙醇大概是通过在蒸馏塔中亚丙基碳酸酯的热分解或催化反应形成的。

[0075] 另一种污染物为溴代醇。它大概是通过四 (正丁基) 溴化磷催化剂的降解和与环氧丙烷的后续反应形成的。在对比实施例中,所有这种溴代醇在最终的亚丙基碳酸酯产物中。在这种方法中,溴代醇可以阻碍任何后续的过程步骤,例如举例来说亚丙基碳酸酯产物与烷醇的反应以便获得 1,2- 丙二醇和碳酸二烷基酯。然后溴代醇还会在最终的碳酸二烷基酯产物中。由于对于其中使用碳酸二烷基酯的许多应用需要无溴的碳酸二烷基酯,这是

不利的。另一方面,在实施例中获得最终亚丙基碳酸酯产物中没有检测到溴代醇。

[0076] 实施例其他的优点在于溴代醇全部从第二蒸馏塔通过它的塔顶馏出物流再循环到碳酸化反应器中。已经发现通过将所述卤化物副产品与催化剂一起再循环到碳酸化反应器中,体系的催化行为得以改进。认为溴代醇能够使任何大概处于 HO-PBu_4 形式的失活催化剂再活化为大概处于 Br-PBu_4 形式的活性催化剂。

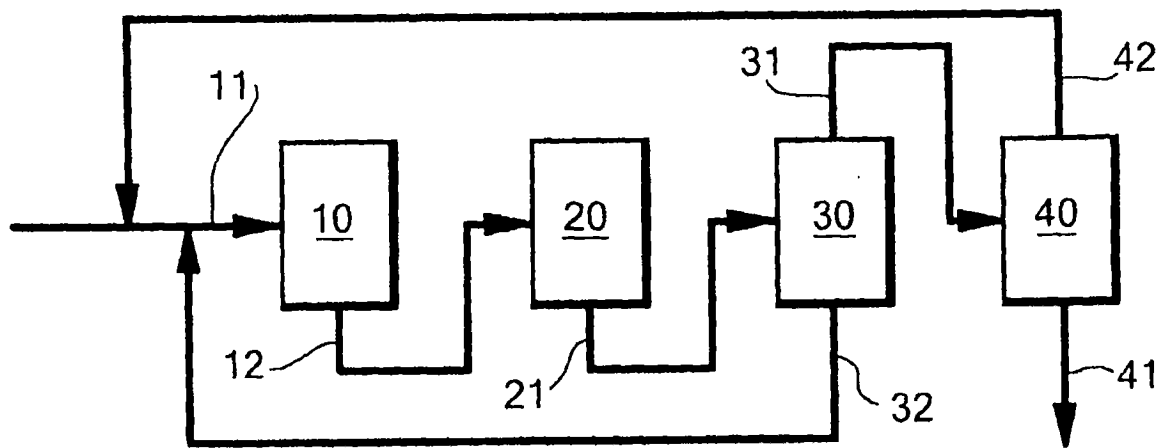


图 1

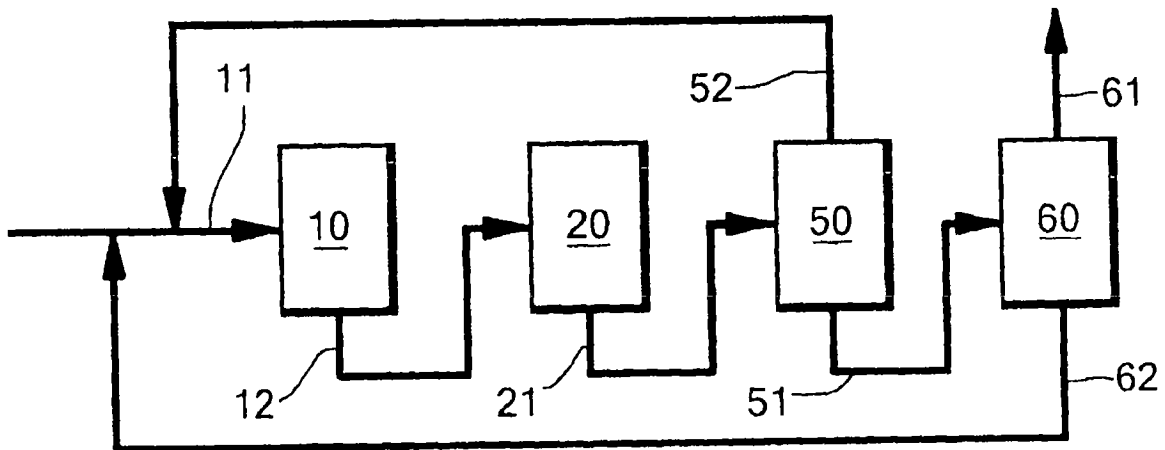


图 2