

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 27/02



[12] 发明专利说明书

C07C 31/20 C07C 29/00

C07C 69/96 C07C 68/06

[21] ZL 专利号 01103039.9

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1138736C

[22] 申请日 2001.1.19 [21] 申请号 01103039.9

[30] 优先权

[32] 2000. 1. 19 [33] JP [31] 009865/2000

[71] 专利权人 三菱化学株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 川边一毅

审查员 韩 平

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 沙永生

权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 2 页

[54] 发明名称 同时制备乙二醇和碳酸酯的方法

[57] 摘要

一种同时制备乙二醇和碳酸酯的方法，该方法包括如下用于制备乙二醇的步骤(a) - (c)、用于制备碳酸酯的步骤(d) - (e)和用于提纯碳酸亚乙酯的步骤(f)，插入步骤(f)，以结合乙二醇的生产方法和碳酸酯的生产方法：(a) EC 形成步骤、(b) 水解步骤、(c) EG 提纯步骤、(d) 酯交换步骤、(e) 碳酸酯提纯步骤、和(f) EC 提纯步骤。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种同时制备乙二醇和碳酸酯的方法，该方法包括如下用于制备乙二醇的步骤(a)-(c)、用于制备碳酸酯的步骤(d)-(e)和用于提纯碳酸亚乙酯的步骤(f)，其特征在于插入步骤(f)，以结合乙二醇的生产方法和碳酸酯的生产方法：
- 5 步骤(f)：
- (a) 使环氧乙烷和二氧化碳反应形成含有碳酸亚乙酯的反应溶液的碳酸亚乙酯形成步骤，
- (b)使含有碳酸亚乙酯的反应溶液与水反应产生含有乙二醇的水溶液的水解步骤，
- 10 步骤(f)：
- (c) 从主要在步骤(b)中制得的含有乙二醇的水溶液中提纯和收集乙二醇的乙二醇提纯步骤，
- (d) 使碳酸亚乙酯与含羟基化合物发生酯交换形成相应碳酸酯和乙二醇的酯交换步骤，
- 15 步骤(f)：
- (e) 从步骤(d)中所得的溶液中分离碳酸酯的碳酸酯提纯步骤，和
- (f) 碳酸亚乙酯提纯步骤，该步骤通过蒸馏从步骤(a)中获得的至少一部分反应溶液和步骤(e)中分离碳酸亚乙酯后留下的残余物中分离碳酸亚乙酯，把所得的碳酸亚乙酯加入步骤(d)，并把残余物加入步骤(b)。
2. 一种同时制备乙二醇和碳酸酯的方法，该方法包括如下用于制备乙二醇的步骤(a)-(c)、用于制备碳酸酯的步骤(d)-(e)和用于提纯碳酸亚乙酯的步骤(f)，其特征在于插入步骤(f)，以结合乙二醇的生产方法和碳酸酯的生产方法：
- 20 步骤(f)：
- (a) 使环氧乙烷和二氧化碳反应形成含有碳酸亚乙酯的反应溶液的碳酸亚乙酯形成步骤，
- (b)使含有碳酸亚乙酯的反应溶液与水反应产生含有乙二醇的水溶液的水解步骤，
- 25 步骤(f)：
- (c) 从主要在步骤(b)中制得的含有乙二醇的水溶液中提纯和收集乙二醇的乙二醇提纯步骤，
- (d) 使碳酸亚乙酯与含羟基化合物发生酯交换形成相应碳酸酯和乙二醇的酯交换步骤，
- 30 步骤(f)：
- (e) 从步骤(d)中所得的溶液中分离碳酸酯的碳酸酯提纯步骤，和

(f) 碳酸亚乙酯提纯步骤，从步骤(e)中分离掉碳酸酯后留下的残余物中分离出含有碳酸亚乙酯的乙二醇作为顶馏分，然后不通过步骤(f)加入步骤(b)中，并把残余物作为底馏分返回步骤(d)中。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的同时制备乙二醇和碳酸酯的方法，其特征在
5 于所述含羟基化合物是单元醇或二元醇。

4. 如权利要求 1 或 2 所述的同时制备乙二醇和碳酸酯的方法，其特征在
于所述含羟基化合物是甲醇，所述碳酸酯是碳酸二甲酯。

5. 如权利要求 1 或 2 所述的同时制备乙二醇和碳酸酯的方法，其特征在
于通过氧化乙烯获得加入步骤(a)中的环氧乙烷原料，所述二氧化碳原料是氧
10 化乙烯的副产物。

同时制备乙二醇和碳酸酯的方法

5 本发明涉及一种同时制备乙二醇和碳酸酯的有效方法。它们是工业原料，特别是乙二醇为制造聚酯树脂的重要原料，碳酸酯(如碳酸二甲酯)可用作制备聚碳酸酯树脂的原料。

经碳酸亚乙酯(下文中有时简称为“EC”)制备乙二醇(下文中有时简称为“EG”)的方法的优点是与通过环氧乙烷的直接水解比较，能高选择性地产生
10 乙二醇，很少形成二聚物和三聚物，如二甘醇和三甘醇。对这种方法已进行了广泛研究。经碳酸亚乙酯制备乙二醇的方法包括环氧乙烷和二氧化碳的反应，并随后水解形成的碳酸亚乙酯。

另外，通过碳酸亚乙酯与含羟基化合物(如甲醇)的酯交换反应制备碳酸酯的方法也是众所周知的。

15 然而，这些制造方法通常在分离的设备中独立进行。

在这两个方法中用于制备碳酸亚乙酯的共同原料环氧乙烷和二氧化碳之间的反应是一个慢反应。而且已知，加入水有利于加快反应。由于加入水同时也使碳酸亚乙酯水解成乙二醇，因此必须在将其用作制备碳酸酯的原料之前对反应产物进行提纯。然而，完全分离共沸的碳酸亚乙酯和乙二醇是很困难的。

20 另一方面，在制造乙二醇的方法中，加入水对于制备乙二醇是不成问题的。然而，由于用作制备碳酸亚乙酯的前体并例如通过燃烧烃类物质(如重油)制得的二氧化碳不能被固定在产物中，而是在水解后从体系中释放出来，所以在制备乙二醇时会按比例地把二氧化碳大量释放到环境中会带来问题。

另外，由于制备碳酸酯时涉及的酯交换反应是一个平衡反应，反应后形成的
25 的反应溶液含有未反应的碳酸亚乙酯。从分离了形成的所需碳酸酯后留下的残余物中回收碳酸亚乙酯需要涉及蒸馏的分离方法。然而，由于反应溶液中存在乙二醇，所以上述的共沸性也会引起问题。

本发明的目的是提供一种简化上述两种方法并减少向环境释放二氧化碳的方法。上述两种方法需要复杂的操作，且在分别进行时从体系中释放出大量
30 二氧化碳。

为了解决上述问题，本发明人在深入研究后发现，上述问题可通过结合上

述两种方法并在中间加上提纯碳酸亚乙酯的步骤加以解决，从而完成了本发明。

这就是说，本发明提供了一种同时制备乙二醇和碳酸酯的方法。该方法包括如下用于制备乙二醇的步骤(a)-(c)、用于制备碳酸酯的步骤(d)-(e)和用于
5 提纯碳酸亚乙酯的步骤(f)，插入步骤(f)，以结合乙二醇的生产方法和碳酸酯的生产方法：

(a) 使环氧乙烷和二氧化碳反应形成含有碳酸亚乙酯的反应溶液的 EC 形成步骤，

(b) 使含有碳酸亚乙酯的反应溶液与水反应产生含乙二醇的水溶液的水解
10 步骤，

(c) 从主要在步骤(b)中制得的含乙二醇的水溶液中提纯和收集乙二醇的 EG 提纯步骤，

(d) 使碳酸亚乙酯与含羟基化合物发生酯交换形成相应碳酸酯和乙二醇的酯交换步骤，

(e) 从步骤(d)中所得的溶液中分离碳酸酯的碳酸酯提纯步骤，和
15

(f) EC 提纯步骤，该步骤通过蒸馏从步骤(a)中获得的至少一部分反应溶液和步骤(e)中分离碳酸酯后留下的残余物中分离碳酸亚乙酯，把所得的碳酸亚乙酯加入步骤(d)，并把残余物加入步骤(b)。

按照本发明的另一方面，本发明也提供上述同时制备乙二醇和碳酸酯的方法，其中从步骤(e)中分离掉碳酸酯后留下的残余物中分离出含有碳酸亚乙酯的乙二醇作用顶馏分，然后不通过步骤(f)加入步骤(b)中，并把残余物当作底馏分返回步骤(d)中。
20

另外，按照本发明的第三方面，本发明也提供上述同时制造乙二醇和碳酸酯的方法，其中含羟基化合物是单元醇或二元醇，特别是甲醇。

按照本发明的第四方面，本发明也提供上述同时制造乙二醇和碳酸酯的方法，其中通过氧化乙烯获得加入步骤(a)中的环氧乙烷原料，二氧化碳原料是氧化乙烯的副产物。
25

图 1 是本发明一个实施方式的示意流程图。

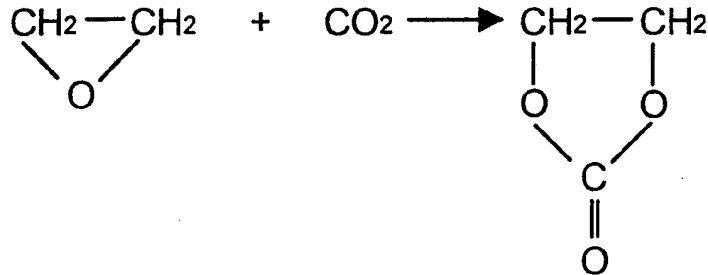
图 2 是本发明一个实施例的工艺流程图。

现在参照一个实例的示意流程图详细说明本发明，其中如图 1 中含羟基化合物是甲醇，碳酸酯是碳酸二甲酯。
30

(1) 步骤(a)-(c): 用 EC 方法制备 EG 的方法

步骤(a) (形成 EC)

5 步骤(a)中环氧乙烷和二氧化碳的反应通常在催化剂的存在下进行, 并产生含有碳酸亚乙酯的反应溶液。



环氧乙烷原料通常通过部分氧化乙烯获得。二氧化碳可以通过燃烧烃类物质得到, 但利用用于制备环氧乙烷的乙烯燃烧时获得的副产物则更经济。

10 由于具有高的活性和可循环性, 磷铈盐是优选的反应催化剂。较好将碱金属碳酸盐用作促进剂。另外, 较好在体系中加入水, 因为加入水可加快反应。

对本反应的反应器类型没有特别的限制, 但较好使用泡罩塔反应器, 从该反应器的底部加入环氧乙烷、二氧化碳、水和催化剂, 而从顶部排出含有碳酸亚乙酯和未反应二氧化碳的反应溶液。

15 反应进行时的温度通常为 70-100℃, 较好为 100-170℃, 反应压力通常为 5-50 kg/cm²·G(表压), 较好为 10-30 kg/cm²·G。二氧化碳和水与环氧乙烷的加料比(摩尔比)通常分别为 0.1-5 和 0.1-10, 较好分别为 0.5-3 和 0.5-5。

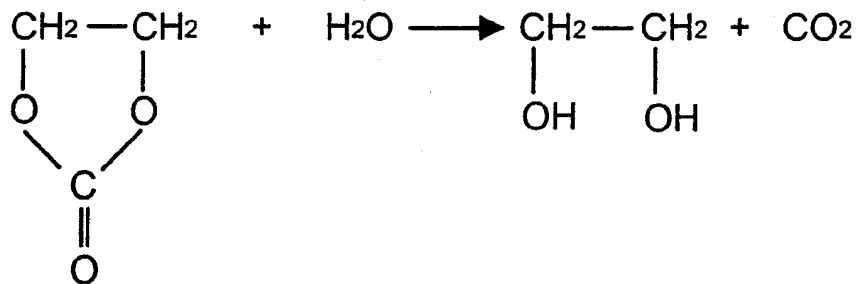
由于该步骤中的反应是放热的, 较好用外部循环冷却系统控制反应温度。通过该系统排出部分反应溶液, 用热交换器冷却, 然后返回系统。

20 步骤(a)中获得的反应混合物通常不仅含有碳酸亚乙酯, 而且还含有未反应的二氧化碳、水、乙二醇、催化剂和痕量的未反应环氧乙烷。由于环氧乙烷是一种有害的气体, 且可能在水解步骤中形成二甘醇之类的副产物, 所以较好通过使用附加的管状反应器或其类似物促进反应, 直到环氧乙烷含量接近于零(直到转化率几乎等于 100%)。

25 步骤(b) (水解)

在步骤(b)中, 用水处理含有碳酸亚乙酯的液体(如步骤(a)获得的含有碳

酸亚乙酯的反应混合物、上述步骤(f)中分离碳酸亚乙酯后获得的残余物、任选地和上述步骤(e)中分离碳酸酯后留下的残余物), 按如下通式形成乙二醇。



5 水解反应通常在 100-180℃ 进行, 因为虽然高的温度在动力学上是有利的, 但太高的温度会降解用于形成 EC 的催化剂, 并降低乙二醇的质量, 引起变色等问题。较低的压力虽然有利于促进反应, 但比反应溶液的饱和蒸汽压低得多的压力会减慢反应的速度, 或引起产物的损耗, 因为反应溶液沸腾时会汽化水或乙二醇。反应压力通常为大气压至 20 kg/cm²·G, 所选的压力应使反应溶液不沸腾。进行水解时为了促进该反应, 较好将该步骤分成几个阶段, 并逐渐
10 升高温度, 或降低压力。

该步骤产生含有 EC 形成催化剂的乙二醇水溶液, 并将二氧化碳作为挥发性组分释放到气相中。

步骤(c) (EG 提纯)

15 步骤(c)从步骤(b)中得到的乙二醇水溶液中提纯和分离乙二醇产物。

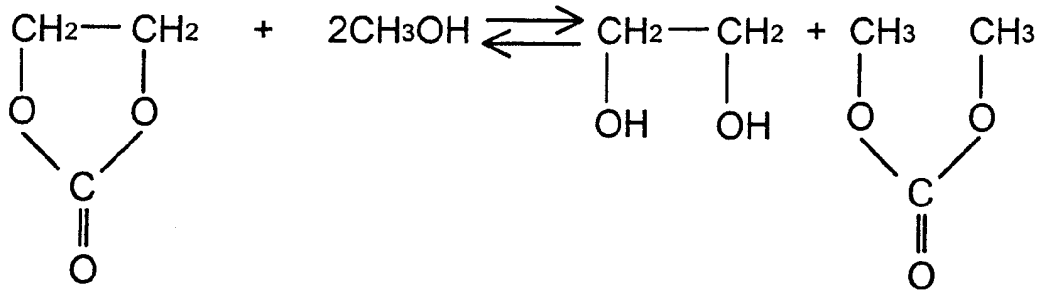
该步骤通常需要蒸馏, 较好需要结合从顶部除去水的脱水蒸馏和从高沸点组分(如二甘醇和催化剂)中分离出 EG 的 EG 精馏。

EG 提纯步骤中留下的高沸点残余物可返回到步骤(a)中, 以将其重新用作催化剂溶液, 如有必要在从体系中部分清洗(purge)后进行。尤其是, 可以且
20 较好通过将 EG 精馏分成两步, 然后仅清洗不含催化剂的高沸点组分来更有效地循环催化剂溶液。

(2) 步骤(d)和(e): 制备碳酸酯的方法

步骤(d) (酯交换)

25 步骤(d)包括碳酸亚乙酯和甲醇在催化剂存在下的酯交换反应, 并按如下反应式产生碳酸二甲酯和乙二醇。



常规的碳酸酯交换催化剂都可用于本反应中的酯交换催化剂，没有任何特别的限制。具体的实例包括均相催化剂，如以三乙胺为代表的胺、以钠为代表的碱金属、以氯乙酸钠和甲基钠为代表的碱金属化合物和铯化合物；以及多相催化剂，如官能团改性的离子交换树脂、用碱金属或碱土金属硅酸盐浸渍的无定形二氧化硅、铵交换的 Y 型沸石以及钴和镍的二氧化物。

在本发明中，除上述的甲醇以外，苯酚、双酚或烷基酚之类的酚；乙醇、异丙醇或环己醇之类的一元醇；丙二醇、丁二醇或己二醇之类的二元醇；或甘油之类的多元醇可用作含羟基化合物，没有任何特别的限制。其中优选的是一元醇或二元醇，特别是甲醇。用甲醇可产生工业特别有用的碳酸酯。

就酯交换反应的条件而言，反应温度通常为 50-180°C，含羟基化合物(如甲醇)与碳酸亚乙酯的加料摩尔比通常为 2-20。如果该摩尔比小于 2，由于缺乏含羟基化合物而使酯交换反应的转化率较低。如果含羟基化合物的加料摩尔比大于 20，体系中有相当部分的原料仍没有反应，从而增加了设备中加热、冷却和循环加料所需的能量。

如上所述，酯交换反应是一种平衡反应。因此，反应体系中总是存在未反应的碳酸亚乙酯。这就是说，步骤(d)中所得的产物溶液不仅含有碳酸二甲酯和乙二醇之类的目标产物，而且还含有碳酸亚乙酯和甲醇之类的原料。

步骤(e)(碳酸酯提纯)

在步骤(e)中，先从步骤(d)中得到的反应溶液中分离出甲醇，然后分离出碳酸二甲酯，如有必要在除去和回收酯交换催化剂后，回收含有碳酸亚乙酯和乙二醇的残余物。

该步骤包括许多技术，如蒸馏。残余物通常送入下述步骤(f)中(EC提纯)，但可进行分馏，以从顶部提取含有碳酸亚乙酯的乙二醇，然后越过步骤(f)将其送入上述步骤(b)中，而从底部提取主要含有碳酸亚乙酯的残余物，并将其返回到步骤(d)中(酯交换步骤)。

(3) 步骤(f): EC 提纯方法

本发明通过插入步骤(f)结合了用 EC 方法制造乙二醇和用酯交换方法制造碳酸二甲酯。

也就是, 步骤(f)处理至少一部分步骤(a)中得到的反应溶液以及步骤(e)中回收甲醇和碳酸二甲酯后留下的残余物或者仅处理步骤(a)中得到的反应溶液和用蒸馏法分离碳酸亚乙酯, 而把分离 EC 后留下的残余物送到步骤(b)中。

如上所述, 由于碳酸亚乙酯和乙二醇是共沸的, 所以为了制得碳酸二甲酯必须将两者充分分离, 虽然不必产生乙二醇。这种分离例如需要理论塔板数大的蒸馏柱或多重蒸馏柱结合体(complex)。然而, 在本发明中, 只要得到步骤(d)中反应所需量的碳酸亚乙酯, 残余的碳酸亚乙酯可以在以碳酸亚乙酯和乙二醇的混合物形式送入步骤(b)中后进行水解。另外, 该步骤可以有效地回收通过平衡反应形成碳酸酯后残余的未反应碳酸亚乙酯, 并在步骤(d)中重新利用和送入水解步骤(b)中, 以制备乙二醇。因此, 该步骤能使设备有效地操作。

该步骤中优选的设备例如是包含两个蒸馏柱的蒸馏设备。第一个蒸馏柱从顶部蒸馏出水、乙二醇和共沸的碳酸亚乙酯(将它们送入步骤(b)中), 并从底部排出主要含碳酸亚乙酯的高沸点馏分。第二蒸馏柱从顶部蒸馏出纯化的碳酸亚乙酯, 并从底部排出高沸点的馏分。

在上述蒸馏中, 较好控制第一个蒸馏柱的保留时间, 因为可以将乙二醇副产物留在重馏分中, 以及减少顶馏分中与碳酸亚乙酯相伴的二甘醇的量。

本发明的上述方法有效地结合了乙二醇的生产和碳酸酯的生产。

现在, 参照实施例更详细地说明本发明。然而, 应当理解本发明并不局限于这些具体的实施例。

本发明的一个实施方式描述于图 2 中。为了简要起见, 平行地解释乙二醇的生产方法和碳酸酯的生产方法。

(1) 步骤(a) (EC 形成)

EC 在两个直径为 20 厘米, 高为 230 厘米的串联泡罩式反应器进行制备。通过管道 101 加入 65 千克/小时环氧乙烷和 140 千克/小时二氧化碳原料、47 千克/小时水以及溶解在 16.5 千克/小时乙二醇中含 9.3 千克/小时碘化三丁基甲基磷鎓和 0.373 千克/小时碳酸钾的催化剂溶液。该反应在 110°C 和 20 kg/cm²·G 的压力下进行。

在气-液分离器(3)中从通过管道 103 排出的气-液混合物中分离出气相，通过管道 104 将形成的反应溶液送入管式反应器(4)中。该反应器的直径为 6 厘米，长度为 200 厘米，并保护在 110℃和 20 kg/cm²·G 的压力下。该反应进行到环氧乙烷的残余量低于气相色谱分析的检测极限(10 ppm)以下为止。管道 5 105 中的反应溶液含有 51%重量(以后%表示%重量)碳酸亚乙酯、21%水、22%乙二醇和 6%其它物质。这些物质包括催化剂和重物质。

(2)步骤(f)(EC 提纯)

通过管道 105 将步骤(a)中得到的整个反应溶液送入第一蒸馏柱(5)中。柱 10 顶压力为 30 mmHg(绝对压力，下文中相同)，柱顶温度为 36℃，柱底温度为 145℃。

从柱顶部排出 70.3 千克/小时含有水、乙二醇和少量共沸混合的碳酸亚乙酯的液体混合物，并将其通过管道 106 送入水解反应器(11)中，而从底部排出 98.9 千克/小时含有高浓度碳酸亚乙酯的液体，将其送入第二个蒸馏柱(6)中。

15 第二根蒸馏柱(6)的顶部压力为 30 mmHg，顶部温度为 141℃，底部温度为 148.8℃。从顶部得到 58.7 千克/小时纯度至少为 99.9%的碳酸亚乙酯。通过管道 109 将底部的 25.5 千克/小时液体送入水解反应器(11)中。

(3)步骤(d)(酯交换)

20 通过管道 108 将从第二根蒸馏柱(6)排出的纯化碳酸亚乙酯送入酯交换反应器(7)中。同时相应地通过管道 110、管道 112 和管道 118 送入 38.5 千克/小时新鲜甲醇、83.2 千克/小时主要含由甲醇回收柱(8)排出的甲醇的回收甲醇溶液和 67.2 千克/小时由碳酸亚乙酯回收柱回收得到的回收碳酸亚乙酯。该反应在装有二氧化钴-钨催化剂(按 JP-A-8-176071 中实施例 1 制备)的夹套管式 25 反应器(用作酯交换反应器)中进行，该反应器的直径为 28 厘米，长度为 200 厘米。用外部的夹套加热反应器，使反应器内温度保持在 140℃。通过管道 111 排出 247 千克/小时反应溶液。反应器出口处的反应溶液含有 29.5%碳酸亚乙酯、15.2%乙二醇、30.4%甲醇和 24.9%碳酸二甲酯。

30 (4)步骤(e)(提纯碳酸酯)

通过管道 111 将酯化反应溶液送入甲醇回收柱(8)中。以 400 千克/小时的

速度通过管道 116 将碳酸二甲酯回收柱(9)中的部分底部馏分送入甲醇回收柱(8)中。操作在 760 mmHg 的顶部压力、64℃的顶部温度和 178℃的底部温度下进行。从顶部排出 83.2 千克/小时含有 90% 甲醇和 10% 碳酸亚乙酯的液体混合物, 并通过管道 113 把 564 千克/小时的底部馏分送入碳酸二甲酯回收柱(9)中。

碳酸二甲酯回收柱(9)在 200 mmHg 的顶部压力、53.2℃的顶部温度和 166℃的底部压力下进行操作。在顶部通过管道 115 排出 54 千克/小时纯度至少为 99.99% 的碳酸二甲酯。将部分的底部馏分返回到甲醇回收柱(8)中, 并以 110 千克/小时的速度通过管道 114 将剩余的物质送入碳酸亚乙酯回收柱(10)中。

10 碳酸亚乙酯回收柱(10)在 60 mmHg 的顶部压力、127.7℃的顶部温度和 157.7℃的底部温度下进行操作。从顶部排出酯交换反应中形成的乙二醇以及共沸夹带的碳酸亚乙酯, 并通过管道 117 将其送入水解步骤, 同时通过管道 118 将底部的碳酸亚乙酯返回到酯交换反应器(7)中。

15 (5) 步骤(b) (水解)

通过管道 106、109 和 117 向水解反应器(11)加料。该反应器在 150℃的反应温度和 1.8 kg/cm²-G 的压力下进行操作。内部有用于防止反混的隔板的直径为 32 厘米和长度为 3 米的反应器用作水解反应器。通过用外部的蒸汽加热使反应温度保持不变。

20 出口管道 119 中的碳酸亚乙酯浓度低于气相色谱分析的检测极限(10 ppm)。

(6) 步骤(c) (提纯乙二醇)

25 通过管道 119 向脱水蒸馏柱进行加料。该蒸馏柱在 80 mmHg 的顶部压力和 140℃的底部温度下进行操作, 同时通过管道 120 从顶部除去水。

然后通过管道 121 把底部馏分送入催化剂分离器(13)中。该分离器在 62 mmHg 的压力和 140℃的温度下进行操作, 通过管道 123 排出不含催化剂和高沸点物质的粗乙二醇。

30 在乙二醇提纯柱(14)中提纯粗的乙二醇。该柱在 52 mmHg 的顶部压力和 160℃的底部温度下进行操作。在顶部通过管道 124 排出 96.5 千克/小时的纯化乙二醇。

结合了乙二醇生产方法和碳酸酯生产方法的本发明方法具有如下效果，因此从工业的角度来看具有高的应用价值，并有利于环境：

(1)通过加入水加速了环氧乙烷和二氧化碳制备碳酸亚乙酯的反应，这可用于生产将被酯交换成碳酸酯的 EC。

5 (2)在水解步骤中可处理碳酸亚乙酯和乙二醇的共沸混合物，而无需先进的分离和提纯设备；和

(3)由于用于制备碳酸亚乙酯的二氧化碳被固定在碳酸酯中，所以可以减少泄漏到环境的二氧化碳。

2000年1月19日提出的日本专利申请 No. 2000-009865 的全部公开内容
10 (包括说明书、权利要求书、附图和摘要)参考引用于本申请中。

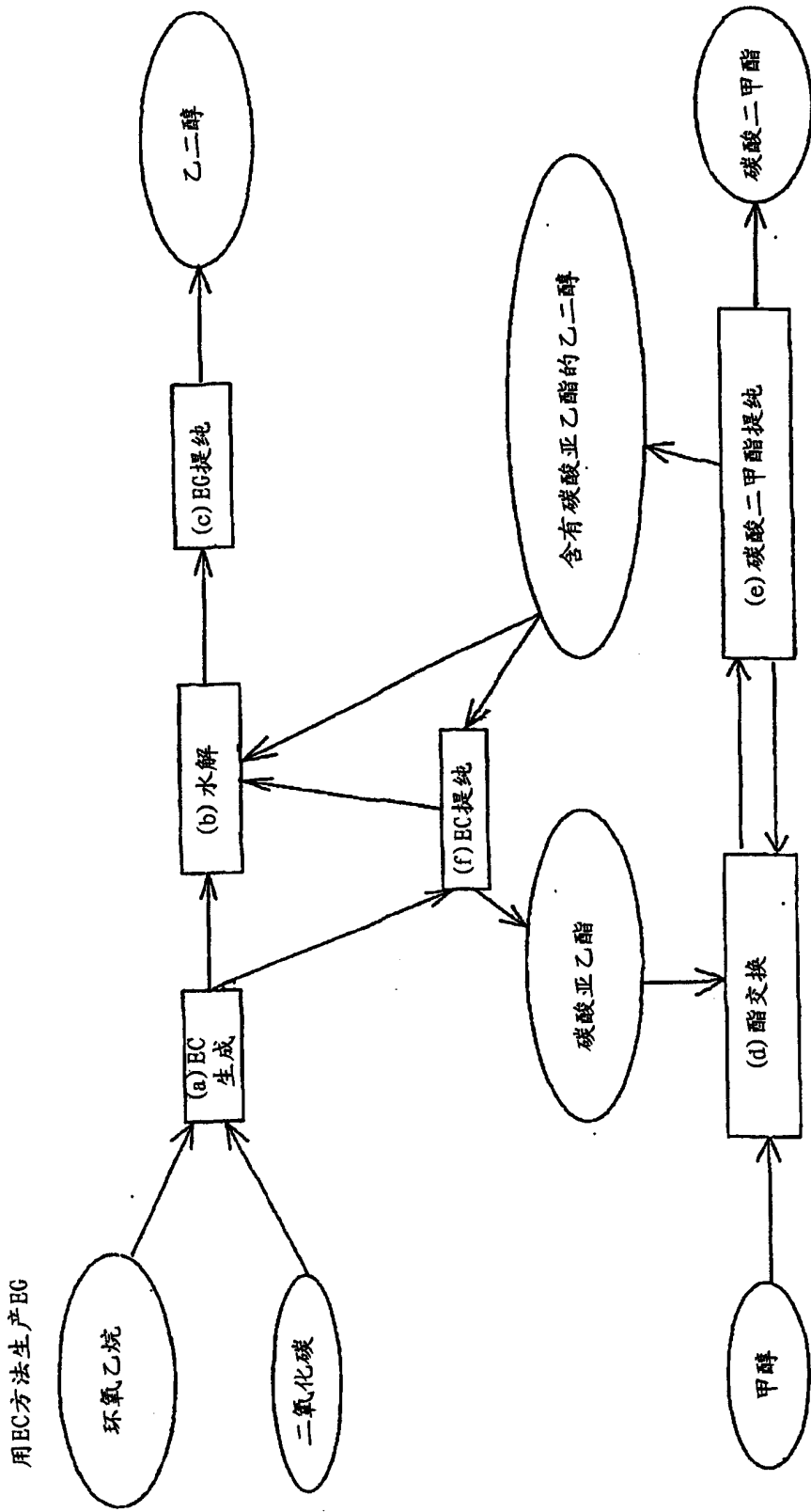


图 1

