



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101861294 A

(43) 申请公布日 2010. 10. 13

(21) 申请号 200880116256. 1

代理人 柳冀

(22) 申请日 2008. 11. 11

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

07120666. 8 2007. 11. 14 EP

07122826. 6 2007. 12. 11 EP

C07C 29/12 (2006. 01)

C07C 31/20 (2006. 01)

C07D 301/32 (2006. 01)

C07D 317/38 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 05. 14

C07C 29/10 (2006. 01)

C07C 29/74 (2006. 01)

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/065323 2008. 11. 11

(87) PCT申请的公布数据

W02009/062933 EN 2009. 05. 22

(71) 申请人 国际壳牌研究有限公司

地址 荷兰海牙

(72) 发明人 E·M·G·A·梵克鲁特恩

M·J·P·斯拉帕克

(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

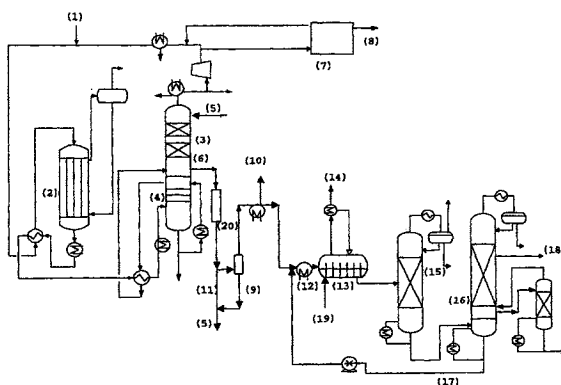
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 6 页

(54) 发明名称

亚烷基二醇的制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种从烯烃制备亚烷基二醇的方法。来自环氧烷烃反应器的气体组合物与贫吸收剂在环氧烷烃吸收装置中在一种或多种促进羧基化的催化剂存在下接触。贫吸收剂包含至少 50 重量%碳酸亚烷酯和小于 10 重量%水,和在高于 60°C 的温度下被供应至环氧烷烃吸收装置。环氧烷烃与二氧化碳在吸收装置中反应,形成碳酸亚烷酯,和从吸收装置中提取包含碳酸亚烷酯的富吸收剂。一部分富吸收剂被供应至一个或多个水解反应器,其中碳酸亚烷酯与水在一种或多种水解催化剂存在下反应。来自水解反应器的产物物流被脱水 and 纯化。



1. 一种从烯烃制备亚烷基二醇的方法,其包括以下步骤:
 - (a) 使烯烃与氧在催化剂存在下于反应器中反应以制备包含环氧烷烃、烯烃、氧、二氧化碳和水蒸气的气体组合物;
 - (b) 从气体组合物中移除水;
 - (c) 将来自(b)的该气体组合物供应至环氧烷烃吸收装置,将贫吸收剂供应至环氧烷烃吸收装置,使气体组合物与贫吸收剂在环氧烷烃吸收装置中于一种或多种促进羧基化的催化剂的存在下接触,以及从吸收装置提取富吸收剂,其中,贫吸收剂包含至少 50 重量%碳酸亚烃酯且包含少于 10 重量%水,且其中贫吸收剂在高于 60°C 的温度下进行供应;
 - (d) 将一部分来自步骤(c)的富吸收剂供应至一个或多个水解反应器,将水供应至该一个或多个水解反应器,使富吸收剂与水在一种或多种水解催化剂存在下于一个或多个水解反应器中接触,和自一个或多个水解反应器提取产物物流;
 - (e) 将来自步骤(d)的产物物流供应至脱水器,移除水以及提供经脱水的产物物流;和
 - (f) 纯化来自步骤(e)的经脱水产物物流和提供经纯化的亚烷基二醇产物物流。
2. 权利要求 1 的方法,其中在步骤(b)中,水通过以下移除:急冷,其中气体组合物与循环含水溶液接触;和/或使用换热器冷却气体组合物。
3. 权利要求 1 或 2 的方法,其中环氧烷烃吸收装置包括垂直叠置塔板的塔或填料塔。
4. 前述权利要求任一项的方法,其中环氧烷烃吸收装置内的温度控制在大于 80°C 且小于 250°C 的范围。
5. 前述权利要求任一项的方法,包括将来自二氧化碳回收单元和/或来自外部来源的二氧化碳供应至环氧烷烃吸收装置。
6. 前述权利要求任一项的方法,包括在步骤(d)中将富吸收剂供应至一个或多个水解反应器之前将来自步骤(c)的一部分或全部富吸收剂供应至一个或多个精制反应器。
7. 前述权利要求任一项的方法,包括将来自步骤(c)以及任何额外的精制反应器的 1 至 50 重量%富吸收剂供应至水解反应器,和将剩余的 50 至 99 重量%富吸收剂作为全部或部分的贫吸收剂循环至环氧烷烃吸收装置。
8. 前述权利要求任一项的方法,包括将来自步骤(c)以及任何额外的精制反应器的富吸收剂供应至闪蒸容器,使用闪蒸容器移除轻馏分,和将轻馏分循环至环氧烷烃吸收装置。
9. 前述权利要求任一项的方法,其中贫吸收剂包含均相羧基化催化剂,所述方法包括将来自步骤(c)以及任何额外的精制反应器的富吸收剂供应至闪蒸容器,从闪蒸容器提取包含均相羧基化催化剂和碳酸亚烃酯的混合物,和将混合物作为贫吸收剂的组份循环至环氧烷烃吸收装置。
10. 前述权利要求任一项的方法,包括将均相水解催化剂供应至水解反应器,将来自步骤(d)的产物物流或来自步骤(e)的经脱水产物物流供应至闪蒸容器,从闪蒸容器提取包含均相水解催化剂和亚烷基二醇的混合物,和将混合物循环至水解反应器。
11. 权利要求 1-8 任一项的方法,其中贫吸收剂包含均相羧基化催化剂和均相水解催化剂,所述方法包括将来自步骤(d)的产物物流或来自步骤(e)的经脱水产物物流供应至闪蒸容器以分离均相催化剂,和将催化剂循环至环氧烷烃吸收装置。
12. 权利要求 1-8 任一项的方法,其中环氧烷烃吸收装置内一种或多种促进羧基化的催化剂是非均相的,和所述非均相催化剂包含于垂直迭层塔板中或填料塔的填料中。

13. 前述权利要求任一项的方法,其中至少 60%进入环氧烷烃吸收装置的环氧烷烃在环氧烷烃吸收装置中被转化成为碳酸亚烃酯。

亚烷基二醇的制备方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种自烯烃制备亚烷基二醇的方法。

背景技术

[0002] 单乙二醇被用作聚酯纤维、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 塑料和树脂的生产中的原料。它也被掺入汽车防冻液中。

[0003] 单乙二醇通常由环氧乙烷制得,环氧乙烷由乙烯制得。通常在 10-30bar 的压力和 200-300℃ 的温度下,使乙烯和氧通过氧化银催化剂,产生包含环氧乙烷、二氧化碳、乙烯、氧和水的产物物流。产物物流中的环氧乙烷量通常为约 0.5-10 重量%。将产物物流供应至环氧乙烷吸收装置,和环氧乙烷被主要含有水的循环溶剂物流吸收。将贫含环氧乙烷的物流部分或全部供应至二氧化碳吸收塔,在二氧化碳吸收塔中通过循环吸收剂物流至少部分吸收二氧化碳。使不被循环吸收剂物流吸收的气体与旁通二氧化碳吸收塔的任意气体再组合,和循环至环氧乙烷反应器。

[0004] 离开环氧乙烷吸收装置的溶剂物流称为富吸收剂。将富吸收剂供应至环氧乙烷汽提塔,其中作为蒸气物流从富吸收剂中去除环氧乙烷。将贫含环氧乙烷的溶剂物流称为贫吸收剂,和循环至环氧乙烷吸收装置以进一步吸收环氧乙烷。

[0005] 可以将从环氧乙烷汽提塔获得的环氧乙烷进行纯化以储存和销售、或可以进一步反应以提供乙二醇。在一个周知的方法中,在非催化过程中使环氧乙烷与大量过量的水反应。该反应通常产生几乎由 90 重量%的单乙二醇组成的二醇产物物流,剩余部分主要是二乙二醇、一些三乙二醇和少量的更高同系物。在另一个周知的方法中,使环氧乙烷与二氧化碳催化反应生产碳酸乙烯酯。随后使碳酸乙烯酯水解以提供乙二醇。经过碳酸乙烯酯的反应明显改进了环氧乙烷转化成单乙二醇的选择性。

[0006] 被供应至环氧乙烷吸收装置的贫吸收剂通常为含水的,但是在 EP24 628 中所公开的方法中,贫吸收剂为碳酸乙烯酯。包含溶于碳酸乙烯酯中的环氧乙烷和二氧化碳的富吸收剂被送至汽提器,其中环氧乙烷和二氧化碳被汽提,且碳酸乙烯酯作为贫吸收剂返回环氧乙烷吸收装置。经汽提的环氧乙烷和二氧化碳被供应至碳酸乙烯酯反应器并在作为羧基化催化剂的阴离子交换树脂存在下反应成为碳酸乙烯酯。

[0007] EP 776 890 公开了类似方法。被供应至环氧乙烷吸收装置的贫吸收剂主要包含碳酸乙烯酯以及乙二醇。包含溶于碳酸乙烯酯及乙二醇中的环氧乙烷和二氧化碳的富吸收剂被直接供应至碳酸乙烯酯反应器,其中环氧乙烷和二氧化碳在催化剂存在下反应。吸收装置在低温下操作,和在其中的条件促进羧基化的后续反应器中发生羧基化。

[0008] GB 2 107 712 公开了一种替代性方法,其中来自环氧乙烷反应器的气体被直接供应至反应器,在该反应器中,在羧基化催化剂存在下,环氧乙烷被转化成为碳酸乙烯酯。

[0009] 本发明人已经试图进一步改进从烯烃生产亚烷基二醇,和特别地,本发明人已经试图提供一种降低装置复杂性(和降低成本)的方法,同时确保高的选择性。

发明内容

[0010] 因此,本发明提供一种从烯烃制备亚烷基二醇的方法,其包括以下步骤:

[0011] (a) 使烯烃与氧在催化剂存在下于反应器中反应以制备包含环氧烷烃、烯烃、氧、二氧化碳和水蒸气的气体组合物;

[0012] (b) 从气体组合物中移除水;

[0013] (c) 将来自 (b) 的气体组合物供应至环氧烷烃吸收装置,将贫吸收剂供应至环氧烷烃吸收装置,使气体组合物与贫吸收剂在环氧烷烃吸收装置中于一种或多种促进羧基化的催化剂的存在下接触,以及从吸收装置提取富吸收剂,其中贫吸收剂包含至少 50 重量% 碳酸亚烷基酯且包含少于 10 重量% 水,且其中贫吸收剂在高于 60°C 的温度下进行供应;

[0014] (d) 将一部分来自步骤 (c) 的富吸收剂供应至一个或多个水解反应器,将水供应至一个或多个水解反应器,使富吸收剂与水在一种或多种水解催化剂存在下于一个或多个水解反应器中接触,和自一个或多个水解反应器提取产物物流;

[0015] (e) 将来自步骤 (d) 的产物物流供应至脱水器,移除水以及提供经脱水的产物物流;和

[0016] (f) 纯化来自步骤 (e) 的经脱水产物物流和提供经纯化的亚烷基二醇产物物流。

[0017] 在本发明方法中,环氧烷烃吸收装置同时作为吸收装置自气体组合物中吸收环氧烷烃和作为反应器将环氧烷烃转化成为碳酸亚烷基酯。在至少 60°C 的温度下将羧基化催化剂和贫吸收剂供应至环氧烷烃吸收装置,促进了在环氧烷烃吸收装置中的羧基化,且在吸收装置中环氧烷烃显著转化成为碳酸亚烷基酯。在将气体组合物供应至环氧烷烃吸收装置之前从中移除水,和贫吸收剂包含至少 50 重量% 碳酸亚烷基酯以及小于 10 重量% 水。通过限制供应至环氧烷烃吸收装置的水量,自环氧烷烃吸收装置循环至环氧烷烃反应器的任何气体中移除水的需求降低,且有更多机会在基本不含水的环境中使用发挥最有效功能的羧基化催化剂。

附图说明

[0018] 图 1 为显示根据本发明实施方案的方法的示意图。

[0019] 图 2 为显示根据本发明另一个实施方案的方法的示意图。

[0020] 图 3 为显示根据本发明另一个实施方案的方法的示意图。

[0021] 图 4 为显示根据本发明另一个实施方案的方法的示意图。

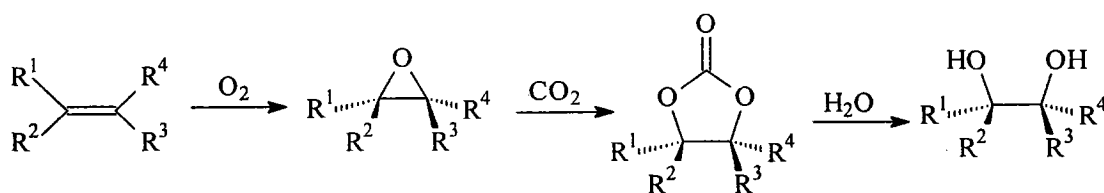
[0022] 图 5 为显示根据本发明另一个实施方案的方法的示意图。

[0023] 图 6 为显示环氧烷烃吸收塔底部实施方案的示意图。

具体实施方式

[0024] 本发明提供一种自烯烃、经由环氧烷烃和碳酸亚烷基酯、制备亚烷基二醇的方法:

[0025]



[0026] R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 优选选自氢或具有 1-6 个碳原子、更优选 1-3 个碳原子的任取代烷基。作为取代基,可以存在例如羟基的部分。优选地, R^1 、 R^2 和 R^3 表示氢原子,和 R^4 表示氢或未取代 C_1 - C_3 烷基,和更优选地, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 都表示氢原子。

[0027] 合适的烯烃的实例因此包括乙烯和丙烯。在本发明中,最优选的烯烃为乙烯。

[0028] 在催化剂存在下,在反应器中使烯烃与氧反应,产生包含环氧烷烃、烯烃、氧、二氧化碳和水蒸气的气体组合物。氧可以作为氧或空气供应,但优选作为氧供应。通常供应惰性物气体例如甲烷或氮,以允许在不产生可燃混合物的条件下在高氧浓度下进行操作。可以供应减速剂例如一氯乙烷或二氯乙烷,以控制环氧乙烷催化剂性能。烯烃、氧、惰性物气体和减速剂优选供应至由环氧烷烃吸收装置供至环氧烷烃反应器(任选经过二氧化碳吸收塔)的循环气体。

[0029] 环氧烷烃反应器通常是多管式固定床反应器。催化剂优选是载体材料例如氧化铝上的细分散银和任选的促进剂金属。反应优选在大于 1MPa 和小于 3MPa 的压力以及大于 200°C 和小于 300°C 的温度下进行。来自环氧烷烃反应器的气体组合物优选在一个或多个冷却塔中冷却,优选同时产生在一个或多个温度水平下的蒸汽。

[0030] 在将气体组合物供应至环氧烷烃吸收装置之前,从气体组合物中移除水。此外,在将气体组合物供应至环氧烷烃吸收装置之前,优选从气体组合物中移除污染物。可能的污染物包括酸、酯、醛、缩醛和有机卤化物。

[0031] 移除水和任选的污染物的优选方法是急冷,优选通过使气体组合物与循环含水溶液接触进行,所述循环含水溶液优选冷却或急冷至例如小于 20°C。降低急冷温度将会减少至环氧烷烃吸收装置的气体进料中的水含量。急冷优选在与环氧烷烃吸收装置相同的容器中进行。可以作为排放物流从急冷区中提取一部分循环含水溶液,和可以通过常规方法回收排放物流中的任意环氧烷烃。在一个实施方案中,例如碱如氢氧化钠的物质被加入循环含水溶液中以增进污染物的移除。在急冷之后,气体组合物可以在被供应至环氧烷烃吸收装置之前再次加热,优选通过与自环氧烷烃反应器排出的热气体组合物热联合而进行。

[0032] 另一种移除水和任选的污染物的方法是使用换热器冷却气体物流,造成水的冷凝,然后可进行移除。最优选地,同时使用急冷和换热器冷却移除水和任选的污染物。如果至环氧烷烃吸收装置的气体中的水含量依然很高,可任选通过将水解催化剂供应至环氧烷烃吸收装置(和/或至任何精制反应器)而减少吸收装置中的水含量,从而促进与环氧烷烃一起存在的任何水的反应而形成亚烷基二醇。

[0033] 来自步骤 (b) 的气体组合物被供应至环氧烷烃吸收装置。环氧烷烃吸收装置优选包括垂直叠置塔板的塔或填料塔。塔板或填料塔提供用于吸收剂和气体组合物接触的表面积,促进两相间的传质。此外,塔板提供相当大的液体体积,其中可以发生液相反应。在其中环氧烷烃吸收装置包括一连串垂直叠置塔板的实施方案中,气体可以向上通过塔板和液体可以向下从一个塔板流至另一个塔板。优选塔包括至少 20 块塔板、更优选至少 30 块塔板。优选塔包括小于 70 块塔板。更多塔板增大了塔的吸收能力和反应体积,但是增加另外的塔板增大了开支。在其中环氧烷烃吸收装置包括填料塔的实施方案中,可以使用常规填料例如整装填料、散堆填料和催化蒸馏内构件。

[0034] 来自步骤 (b) 的气体组合物优选在环氧烷烃吸收装置底部进行供应。如果环氧烷烃吸收装置包括具有垂直叠置塔板的塔,则气体组合物优选在所述塔中的底部塔板之下进

行供应。如果环氧烷烃吸收装置包括填料塔,则气体组合物优选在填料之下进行供应。

[0035] 将贫吸收剂供应至环氧烷烃吸收装置和在环氧烷烃吸收装置中与气体组合物接触,和从环氧烷烃吸收装置中提取富吸收剂(包含从含有碳酸亚烃酯的气体组合物中吸收的组分)。在一个实施方案中,贫吸收剂在环氧烷烃吸收装置顶部进行供应。如果环氧烷烃吸收装置包括具有垂直叠置塔板的塔,则贫吸收剂优选供应至吸收塔中的最上的塔板。如果环氧烷烃吸收装置包括填料塔,则贫吸收剂优选在填料之上进行供应。在另一个实施方案中,贫吸收剂的供应方式使得在将贫吸收剂供应至环氧烷烃吸收装置的点之上存在塔板或填料。在该实施方案中,已经冷却后的附加贫吸收剂可以在环氧烷烃吸收装置顶部进行供应,从而吸收环氧烷烃吸收装置顶部中的环氧烷烃或污染物。

[0036] 贫吸收剂包含至少 50 重量%碳酸亚烃酯且包含小于 10 重量%水。如果本发明方法是用于制备乙二醇,优选的碳酸亚烃酯为碳酸乙烯酯。如果本发明方法是用于制备丙二醇,优选的碳酸亚烃酯为碳酸丙烯酯。贫吸收剂优选包含至少 60 重量%碳酸亚烃酯,且更优选包含至少 70 重量%碳酸亚烃酯。贫吸收剂优选包含小于 3 重量%水,且更优选包含小于 2 重量%水。如果羧基化催化剂对水敏感,则使水量最小化特别重要。贫吸收剂也可包含亚烷基二醇。

[0037] 气体组合物与环氧烷烃吸收装置内的贫吸收剂在一种或多种促进羧基化的催化剂存在下接触。在本发明一个实施方案中,一种或多种促进羧基化的催化剂是均相的,且贫吸收剂包含一种或多种催化剂。已知在基本不含水的介质中促进羧基化的均相催化剂包括以下的组合:卤化锌(特别是碘化锌和溴化锌)与季铵或卤化磷鎓(例如正丁基卤化铵)、离子性液体例如咪唑鎓盐、吡啶衍生物、卤化铟、卤化铅和聚氧金属化物。为本领域技术人员已知的其它均相羧基化催化剂包括碱金属卤化物,例如碘化钾和溴化钾,以及卤化有机磷鎓或铵盐例如三丁基甲基碘化磷鎓,四丁基碘化磷鎓,三苯基甲基碘化磷鎓,三苯基-丙基溴化磷鎓,三苯基苯甲基氯化磷鎓,四乙基溴化铵,四甲基溴化铵,苯甲基三乙基溴化铵,四丁基溴化铵,以及三丁基甲基碘化铵。在本发明另一个实施方案中,一种或多种促进羧基化的催化剂是非均相的。非均相催化剂优选被包含于垂直叠置塔板中或填料塔的填料中。促进羧基化的非均相催化剂优选基于固体载体上,例如离子交换树脂,二氧化硅,聚硅氧烷,聚乙烯基吡啶或聚苯乙烯。优选地,固体载体例如离子交换树脂是与季铵或卤化磷鎓一起发挥作用且与金属盐助催化剂例如卤化锌组合使用。或者,季铵和季磷鎓卤化物可被固定于二氧化硅上或粘合于不溶性聚苯乙烯粒料。或者,金属盐例如卤化锌可载带在固体载体上例如聚乙烯基吡啶、聚乙烯基吡咯烷和甲壳糖。非均相催化剂优选被整合于使用反应性蒸馏填料的吸收装置中,所述填料例如为 M-Series™ 填料(来自 CDTech), Katapak™ SP 填料(来自 Sulzer Chemtech), Katamax™ 填料(来自 Koch)或 Multipak™ 填料(来自 Montz)。

[0038] 当存在于主要由碳酸亚烃酯组成且包含非常少量水的反应介质中,最优选的催化剂将具有对羧基化反应的高活性。催化剂优选在反应期间是稳定的且不易于因为杂质而浸析或劣化。

[0039] 贫吸收剂以高于 60°C 的温度被供应至环氧烷烃吸收装置。以高于 60°C 的温度供应贫吸收剂促进在吸收装置内的羧基化,并确保所制备的碳酸亚烃酯不会固化。固化是熔点为 34°C 的碳酸乙烯酯常见的问题。优选地,贫吸收剂是以高于 65°C、更优选高于 70°C、又

更优选高于 80°C、以及最优选在 90°C 和 250°C 之间的温度被供应。

[0040] 来自 (a) 的气体组合物优选以高于 60°C 的温度被供应至环氧烷烃吸收装置。优选地, 气体组合物是以高于 65°C、更优选高于 70°C、又更优选高于 80°C、以及最优选在 90°C 和 200°C 之间的温度被供应。

[0041] 环氧烷烃吸收装置内的温度受到供应至环氧烷烃吸收装置的气体组合物和贫吸收剂的温度的影响。此外, 因为羧基化反应是放热的, 优选通过自塔提取吸收剂、冷却和使吸收剂返回塔, 从而控制环氧烷烃吸收装置内的温度。优选控制环氧烷烃吸收装置内的温度使得其高于 80°C, 更优选高于 90°C 以及优选小于 250°C。此温度促进羧基化反应且确保所制备的碳酸亚烃酯不会固化。

[0042] 环氧烷烃吸收装置中的压力为 1-4MPa, 优选 2-3MPa。优选的压力是在需要不那么昂贵的设备 (例如具有较薄的壁的设备) 的较低压力以及增强吸收和降低气体的体积流量、从而减小设备和管道系统尺寸的较高压力之间的中间压力。

[0043] 来自步骤 (b) 的气体组合物中的环氧烷烃和二氧化碳被吸收入吸收剂中。羧基化催化剂促进羧基化且优选至少 60% 进入环氧烷烃吸收装置的环氧烷烃在环氧烷烃吸收装置中被转化成为碳酸亚烃酯。更优选地, 至少 80% 进入环氧烷烃吸收装置的环氧烷烃在环氧烷烃吸收装置中被转化。

[0044] 来自步骤 (b) 的被供应至环氧烷烃吸收装置的气体组合物包含二氧化碳。气体组合物可能包含不足以达到所希望羧基化水平的二氧化碳是可能的。当在步骤 (a) 中使用新鲜批次催化剂时, 很可能就是如此。额外的二氧化碳来源优选被供应至环氧烷烃吸收装置, 例如, 来自二氧化碳回收装置的二氧化碳, 或者在开车时来自外部来源的二氧化碳。被供应至环氧烷烃吸收装置的二氧化碳总量与被供应至环氧烷烃吸收装置的环氧烷烃量的摩尔比优选在 5 : 1 和 1 : 3 之间, 更优选在 3 : 1 和 4 : 5 之间。较高数量的二氧化碳增大至碳酸亚烃酯的转化率。然而, 较高数量的二氧化碳也需要方法中额外移除二氧化碳的容量 (可能提高成本), 或者需要在更高二氧化碳浓度下操作环氧烷烃催化剂而对环氧烷烃催化剂的性能造成负面效应。

[0045] 环氧烷烃吸收装置中未吸收的气体优选部分或全部供应至二氧化碳吸收塔, 其中二氧化碳至少部分被循环吸收剂物流吸收。未被循环吸收剂物流吸收的气体优选与旁通二氧化碳吸收塔的任意气体再组合, 和循环至环氧烷烃反应器。因为本发明方法在环氧烷烃吸收装置内达到环氧烷烃与二氧化碳的显著反应, 二氧化碳被有效地捕集于环氧烷烃吸收装置中, 以致于离开环氧烷烃吸收装置的气体中的二氧化碳数量是低的, 降低对移除二氧化碳装置的需求。在本发明一个实施方案中, 在气体物流中离开环氧烷烃吸收装置的二氧化碳量充分低, 从而不需要用于回收二氧化碳的二氧化碳吸收塔。

[0046] 富吸收剂自环氧烷烃吸收装置被提取, 优选是通过自环氧烷烃吸收装置底部提取液体进行。

[0047] 在本发明一个实施方案中, 在步骤 (d) 中被供应至一个或多个水解反应器之前, 一部分或全部来自步骤 (c) 的富吸收剂被供应至一个或多个精制反应器。如果显著数量 (例如至少 1%) 被供应至环氧烷烃吸收装置的环氧烷烃未在环氧烷烃吸收装置中被转化成为碳酸亚烃酯, 则优选供应至一个或多个精制反应器。相反的, 如果大部分 (例如, 大于 90%) 供应至环氧烷烃吸收装置的环氧烷烃在环氧烷烃吸收装置中被转化成为碳酸亚烃

酯,则可能不需要一个或多个精制反应器,从而减少此方法所用的设备。(在 90 至 99% 被供应至环氧烷烃吸收装置的环氧烷烃在环氧烷烃吸收装置中被转化成为碳酸亚烷酯的区域中,决定是否使用一个或多个精制反应器是最困难的。在此范围内,在考虑是否使用一个或多个精制反应器时,本领域技术人员可能考虑多个不同因素,包括成本和产品质量要求)。为使在环氧烷烃吸收装置内的环氧烷烃转化率达到最大,可在环氧烷烃吸收装置的底部区域中使用喷嘴,以分散二氧化碳和促进羧基化。该一个或多个精制反应器优选包括平推流反应器。在一个或多个精制反应器中,发生另外的环氧烷烃羧基化,且优选至少 50 重量%进入精制反应器的环氧烷烃在精制反应器中被转化成为碳酸亚烷酯,更优选为至少 90 重量%,最优选至少 95%。精制反应器包含羧基化催化剂。如果均相催化剂被用于环氧烷烃吸收装置中,则富吸收剂将包含羧基化催化剂且不需要添加额外的催化剂至精制反应器。然而,在其中非均相催化剂被用于环氧烷烃吸收装置中的实施方案中,优选将非均相催化剂床并入精制反应器中,最优选地,是与吸收装置中使用的相同催化剂。优选地,在将富吸收剂从环氧烷烃吸收装置中提取出来之后和在供应至精制反应器之前,将额外的二氧化碳供应至精制反应器或富吸收剂。

[0048] 来自步骤 (c) 和来自任何额外精制反应器的一部分富吸收剂被供应至一个或多个水解反应器。优选地,1 至 50 重量%富吸收剂被供应至水解反应器,最优选 2 至 20 重量%被供应至水解反应器。优选地,富吸收剂的剩余部分被作为贫吸收剂循环至环氧烷烃吸收装置。如果存在一个以上的水解反应器,优选水解反应器以串联联结,即富吸收剂部分必须顺序通过每一个水解反应器。

[0049] 来自步骤 (c) 和来自任何额外精制反应器的富吸收剂必须在步骤 (d) 中将任何富吸收剂供应至一个或多个水解反应器之前被分成至少两个部分。此外,富吸收剂在被供应至一个或多个水解反应器之前可进行移除轻馏分和 / 或移除均相羧基化催化剂(轻馏分为气体例如烯烃以及惰性物气体例如甲烷,所述气体存在于来自 (a) 的气体组合物中且在步骤 (c) 中被吸收于吸收剂中,因此存在于富吸收剂中)。

[0050] 在可被用于完成将富吸收剂分流为两个部分、移除轻馏分及移除均相羧基化催化剂的优选方法中,富吸收剂被供应至闪蒸容器。该闪蒸容器的压力可为自 0.01 至 2MPa,优选自 0.1 至 1MPa,最优选自 0.1 至 0.5MPa。使用闪蒸容器被移除的轻馏分优选被循环至环氧烷烃吸收装置,且可供应至环氧烷烃吸收装置的底部。将轻馏分循环至环氧烷烃吸收装置会提高方法的效率,因为当在二氧化碳排放物流中从方法中移除二氧化碳时,轻馏分包括烯烃被回收而没有损失。富吸收剂内一部分碳酸亚烷酯经闪蒸,接着冷凝且被供应至一个或多个水解反应器。其余的可能包含均相羧基化催化剂的富吸收剂,优选作为贫吸收剂被循环至环氧烷烃吸收装置。

[0051] 在可被用于完成将富吸收剂分流成为待供应至一个或多个水解反应器的一部分以及另一部分(其优选被循环至环氧烷烃吸收装置)的替代方法中,富吸收剂进行液相分流。使用此方法,随着催化剂的分离并未移除轻馏分,因此轻馏分作为富吸收剂的一部分被送至水解反应器。在此方法中,轻馏分优选自水解反应器中移除且被循环至环氧烷烃吸收装置。

[0052] 在另一方法中,将轻馏分使用闪蒸容器移除和优选进行循环,和剩余的富吸收剂随后进行液相分流。

[0053] 将水供应至一个或多个水解反应器。进入反应器的水对碳酸亚烃酯的摩尔比优选为 2 : 1 至 1 : 2、最优选为约 1 : 1。如果有一个以上的水解反应器,可仅将水直接供应至第一水解反应器(因此水经由第一水解反应器被供应至后续的水解反应器),或者,可将水直接供应至第一水解反应器以及至一个或多个后续的水解反应器。水优选作为蒸汽供应。

[0054] 富吸收剂与水在一种或多种水解催化剂存在之下接触。在一个实施方案中,一种或多种水解催化剂为均相催化剂,其被供应至一个或多个水解反应器。已知促进水解的均相催化剂包括碱性碱金属盐例如碳酸钾,氢氧化钾以及碳酸氢钾,或碱金属金属化物,例如钼酸钾。在另一个实施方案中,一种或多种水解催化剂为非均相催化剂,且优选被包含于一个或多个水解反应器中的固定床中。促进水解的非均相催化剂包括固定于固体载体上的金属化物,例如固定于包含季铵或季磷鎓基团的离子交换树脂上的钼酸盐、钒酸盐或钨酸盐,或者固定于固体载体之上的碱性阴离子例如碳酸氢根离子,例如固定于包含季铵或季磷鎓基团的离子交换树脂上的碳酸氢根。

[0055] 在本发明的一个实施方案中,一个或多个水解反应器中的至少一个是挡板式反应器,其中挡板式反应器具有至少 4 个室,所述室通过内挡板形成,和内挡板提供反应流体通过反应器的蜿蜒路径。任选将蒸汽注入挡板式反应器中。

[0056] 二氧化碳将会于一个或多个水解反应器中产生,和当离开一个或多个水解反应器时,优选自产物物流中分离,且其中至少部分循环至环氧烷烃吸收装置和 / 或一个或多个精制反应器。

[0057] 一个或多个水解反应器中的温度一般是自 80 至 200℃、优选自 100 至 180℃。一个或多个水解反应器中的压力一般是自 0.1 至 3MPa。较高的压力能将二氧化碳循环至吸收塔及精制反应器而不需要压缩。

[0058] 来自步骤 (d) 的产物物流被供应至脱水器。被供应至脱水的物流优选包含非常少量的环氧烷烃或碳酸亚烃酯,即大部分环氧烷烃或碳酸亚烃酯在被供应至脱水塔之前,已经被转化成亚烷基二醇。优选地,在被供应至脱水塔的物流中亚烷基二醇对环氧烷烃以及碳酸亚烃酯(组合)的摩尔比是大于 90 : 10,更优选大于 95 : 5,最优选大于 99 : 1。脱水器优选为一个或多个塔,包括至少一个真空塔,优选在小于 0.05MPa、更优选在小于 0.025MPa 以及最优选在约 0.0125MPa 的压力之下操作。

[0059] 如果一种或多种均相水解催化剂被用于一个或多个水解反应器中,或者如果一种或多种均相羧基化催化剂被用于环氧烷烃吸收装置中且在供应至一个或多个水解反应器之前未与富吸收剂分离,则均相催化剂可从来自步骤 (d) 的产物物流中移除或者从来自步骤 (e) 的经脱水产物物流中移除。在一个实施方案中,来自步骤 (d) 的产物物流被供应至闪蒸容器以分离均相催化剂(其优选被循环至环氧烷烃吸收装置或至一个或多个水解反应器)且后续被供应至脱水器。在另一个实施方案中,来自步骤 (e) 的经脱水产物物流被供应至闪蒸容器以分离均相催化剂(其优选被循环至环氧烷烃吸收装置或至一个或多个水解反应器),然后被纯化以移除杂质。

[0060] 来自步骤 (e) 的经脱水产物物流被纯化以移除杂质和提供经纯化的亚烷基二醇产物物流。

[0061] 图 1 显示本发明方法的优选实施方案。乙烯、氧、甲烷和减速剂(例如,一氯乙烷)被供应至位于 (1) 的循环气体。在环氧乙烷反应器 (2) 中,乙烯和氧反应,提供包含乙烯、

氧、甲烷、环氧乙烷、减速剂和二氧化碳的气体组合物,其经冷却和在急冷区底部塔板之下供应至急冷(4)。经急冷气体被再加热和在底部塔板以下或填料以下加入环氧乙烷吸收塔(3)。任选地,来自二氧化碳回收区(7)或水解反应器(13)的额外二氧化碳也可被供应至环氧乙烷吸收装置(3)或者可在供应至环氧乙烷吸收装置之前与气体混合。包含大于70重量%碳酸乙烯酯、小于2重量%水和均相羧基化催化剂的贫吸收剂在环氧乙烷吸收塔(3)顶部进行供应(5)。贫吸收剂以90℃的温度被供应。在环氧乙烷吸收装置中,环氧乙烷以及二氧化碳被吸收入贫吸收剂且反应提供碳酸乙烯酯。未在环氧乙烷吸收装置(3)中吸收的气体被部分或全部供应至二氧化碳回收区(7),其中二氧化碳从气体中被移除。经回收的二氧化碳物流(8)可直接或与气体进料混合而被部分或全部循环至环氧乙烷吸收装置(3)。来自环氧乙烷吸收装置(3)的气体、来自二氧化碳回收区(7)的气体以及加入反应器(2)的再组合气体可以进行冷却以减少水含量。从气体物流分离的液体可任选循环至环氧乙烷吸收塔(3)。

[0062] 富吸收剂从环氧乙烷吸收装置底部被提取(6)且被供应至精制反应器(20)。然后,富吸收剂物流被分流(11)且一部分被供应至闪蒸容器(9)。均相羧基化催化剂在闪蒸容器中被分离,从闪蒸容器中抽出,和在作为贫吸收剂(5)被循环至吸收装置之前与未供应至闪蒸容器的富吸收剂部分组合。在闪蒸容器之后,轻馏分物流(10)被抽出,且可直接或通过气体进料混合而循环至环氧乙烷吸收装置(3)。富吸收剂物流被加入换热器(12)和随后被供应至水解反应器(13)。

[0063] 蒸汽(19)和均相水解催化剂(17)被供应至水解反应器(13)。在水解反应器(13)中,碳酸乙烯酯和水反应而制得单乙二醇。释出的二氧化碳气体(14)可直接或者通过与环氧乙烷吸收装置进料混合而循环至环氧乙烷吸收装置(3),或者可完全或部分排出。来自水解反应器(13)的产物物流被供应至脱水器(15),在此移除水。经脱水的产物物流从脱水器(15)中被提取和供应至单乙二醇(MEG)纯化塔(16)。包含溶于二醇中的水解催化剂的溶液(17)从MEG纯化塔(16)底部被提取和循环至水解反应器(13)。单乙二醇产物(18)从MEG纯化塔顶部区域被提取。

[0064] 图2显示本发明方法的替代优选实施方案,其中均相羧基化和水解催化剂二者存在于供应至环氧乙烷吸收装置(3)的贫吸收剂(5)中。来自环氧乙烷吸收装置(3)的富吸收剂物流被供应至最终加工反应器(20),然后至闪蒸容器(9)。在闪蒸容器之后,物流经分流,和一部分加入换热器(12)且随后供应至水解反应器(13)。均相催化剂未于闪蒸容器中分离且留在被供应至水解反应器的富吸收剂中。包含溶于二醇中的羧基化及水解催化剂的溶液(17)从MEG纯化塔(16)底部被抽出,且在与不被供应至精制反应器(11)的吸收剂流混合之后,作为贫吸收剂(5)循环至环氧乙烷吸收装置(3)。

[0065] 图3显示本发明方法的另一优选实施方案,其包括在环氧乙烷吸收塔(3)中的非均相催化剂填料以及在水解反应器(13)中的非均相催化剂床。在此实施方案中,不需要分离或循环催化剂。此实施方案没有使用精制反应器。

[0066] 图4显示使用均相催化剂的实施方案,其中一部分贫吸收剂在换热器(21)中冷却且在高于顶部填料或顶部塔板处被供应至环氧乙烷吸收塔(3),以吸收环氧乙烷吸收装置(3)顶部中剩余的环氧乙烷和/或污染物。此实施方案没有使用精制反应器。

[0067] 图5显示本发明方法的实施方案,其中使用在环氧乙烷吸收塔(3)内的非均相催

化剂填料以及在水解反应器 (13) 内的均相催化剂。在此实施方案中,离开环氧乙烷吸收装置 (3) 的气体 (23) 的二氧化碳含量足够低从而不需要从该气体物流中回收二氧化碳。

[0068] 图 6 描述了环氧乙烷吸收塔底部的实施方案,其中二氧化碳气体 (100) 经由喷嘴 (200) 被供应至液体。将液位 (300) 良好维持在低于底部塔板或低于塔填料 (400) 的底部。富吸收剂 (500) 在底部离开。

[0069] 现在将参考实施例描述本发明,所述实施例不用于限定本发明。

[0070] 实施例

[0071] 基于图 5 中所示的系统,对本发明方法进行模拟。环氧乙烷反应器的生产能力为 1477 千摩尔 / 小时。来自环氧乙烷反应器 (2) 出口的产物气流 (22) 在 3 个步骤中从 245°C 冷却至 50°C 和加入急冷区 (4),其中通过以 1000 吨 / 小时的循环水物流急冷冷却至 25°C 而移除水,从而使环氧乙烷产物气体水含量从环氧乙烷反应器出口中 1.1 摩尔 % 降低至环氧乙烷吸收塔 (3) 的进料中的 0.3 摩尔 %。因此,在急冷区中,420 千摩尔 / 小时水被移除且排出。随着急冷排放物流也排出 13 千摩尔 / 小时的环氧乙烷。急冷区被模拟成为由 2 个理论级组成的吸收区,整合在与环氧乙烷吸收塔 (3) 相同容器的底部。

[0072] 离开急冷区的气体相对环氧乙烷反应器产物气体被再加热至 92°C 的温度。从水解反应器 (13) 循环 (21) 500 千摩尔 / 小时的二氧化碳物流,且与来自急冷的再加热气体组合。来自急冷的再加热气体被加入环氧乙烷吸收塔 (3) 底部。塔填充有催化非均相填料,溴化物形式的 LewatitTMKR 离子交换树脂上的碘化锌。塔在顶部压力为 22.5 巴和压降为 100 毫巴下操作。塔通过 22 个理论级模拟。温度为 90°C 的贫吸收剂 (5) 在顶部进入相同的塔。贫吸收剂物流为 12286 千摩尔 / 小时。

[0073] 在塔中,环氧乙烷 (EO) 和二氧化碳将反应形成碳酸乙烯酯。Arrhenius 型反应速率方程式如下:

$$[0074] \quad d[EO]/dt = -1.81E+10 * \exp\{-9264/T\} * [EO]$$

[0075] 对非均相羧基化催化剂的活性而言,保持水浓度尽可能低是重要的。水解催化剂 (碳酸氢盐形式的 Amberjet 4200 树脂) 与羧基化催化剂以 1 : 10 的比例混合。因此,随着气体进入吸收剂的少量水将与环氧乙烷 (EO) 反应成单乙二醇,根据以下反应式:

$$[0076] \quad d[EO]/dt = -2.0E+11 * \exp\{-9021/T\} * [EO] * [H_2O]$$

[0077] 以下表 1 给出了环氧乙烷吸收塔所得摩尔平衡 (以千摩尔 / 小时表示的摩尔流量):

[0078] 表 1

[0079]

	气体入 (21) +(22)	吸收剂入 (5)	气体出 (23)	吸收剂出 (6)
环氧乙烷	1464	0	0.0039	116
水	171	0	0	10

	气体入 (21) +(22)	吸收剂入 (5)	气体出 (23)	吸收剂出 (6)
单乙二醇	0	1433	5	1594
二乙二醇	0	0	0	0
碳酸乙烯酯	0	10838	9	12034
氫	1789	0	1787	1
氧	3183	0	3181	1
甲烷	33861	2	33734	65
乙烯	12369	8	12235	72
乙烷	503	0	502	1
二氧化碳	1537	5	348	6

[0080] 环氧乙烷羧基化成为碳酸乙烯酯是放热反应。通过塔底部区域中的两个部分侧采出从塔中移除总共 20.6MW 的热量。将采出液体冷却至 95°C 且在稍低于采出点处循环至塔中。

[0081] 离开环氧乙烷吸收塔 (23) 顶部的气体具有低浓度的二氧化碳和水。因此,此实施例在气体循环至环氧乙烷反应器入口之前不需要进一步处理以移除二氧化碳和水。通过冷却且分离液体,从气体物流中移除单乙二醇。

[0082] 从表 1 第 5 栏,可清楚看出离开塔的吸收剂物流 (6) 仍然包含未被转化的环氧乙烷。加入环氧乙烷吸收塔的环氧乙烷的转化率为 92%。通过在精制反应器 (20) (其是等温平推流反应器,填有相同的非均相催化剂且液体停留时间为 11 秒) 中处理环氧乙烷吸收塔产物,达到环氧乙烷的完全转化。反应器在 110°C 下操作。额外数量 159 千摩尔 / 小时的二氧化碳被加入精制反应器以使得完全将环氧乙烷转化成为碳酸乙烯酯。

[0083] 精制反应器的摩尔平衡 (以千摩尔 / 小时表示的摩尔流量) 如表 2 所示:

[0084] 表 2

[0085]

	吸收剂入 (6)	二氧化碳入 (24)	精制反应器出 (25)
环氧乙烷	116	0	0
水	10	0	0
单乙二醇	1594	0	1604

	吸收剂入 (6)	二氧化碳入 (24)	精制反应器出 (25)
二乙二醇	0	0	0
碳酸乙烯酯	12034	0	12140
氩	1	0	1
氧	1	0	1
甲烷	65	0	65
乙烯	72	0	72
乙烷	1	0	1
二氧化碳	6	159	59

[0086] 液体碳酸乙烯酯从环氧乙烷反应器循环气流中吸收烃气体例如甲烷和乙烯。为了避免随着二氧化碳排出 (14) 损失有价值的烃如乙烯, 闪蒸精制反应器产物。压力从精制反应器出口处的 21.6 barg 降低至在绝热闪蒸容器 (9) 中的 1 barg。表 3 的摩尔平衡 (摩尔流量, 以千摩尔 / 小时表示) 显示大部分乙烯和乙烷从液体吸收剂中移除, 和可以循环至环氧乙烷吸收塔或在压缩之后循环气体:

[0087] 表 3

[0088]

	吸收剂入 (25)	轻馏分出 (10)	液体出 (26)
环氧乙烷	0	0	0
水	0	0	0
单乙二醇	1604	1	1603
二乙二醇	0	0	0
碳酸乙烯酯	12140	3	12137
氩	1	1	0
氧	1	1	0
甲烷	65	62	3
乙烯	72	63	9

	吸收剂入 (25)	轻馏分出 (10)	液体出 (26)
乙烷	1	0	0
二氧化碳	59	54	6

[0089] 在冷却至 95℃后,液体的主要部分作为循环流 (5) 被泵送返回环氧乙烷吸收装置的顶部。

[0090] 小部分的液体从循环物流中分离,混合 1800 千摩尔 / 小时的水以及 200 千摩尔 / 小时碳酸钾溶于 3000 千摩尔 / 小时单乙二醇中的催化剂循环。该溶液被加热至 150℃和加入水解反应器 (13)。水解反应器为档板式容器,模拟为液体停留时间为 6 分钟、在 150℃之下操作的等温平推流反应器。二氧化碳气体被释出且可以部分循环至环氧乙烷反应器产物气体 (21) 物流和精制反应器 (24)。因为水解反应器在 25barg 下操作,所以这可在不需要压缩的条件下完成。剩余的二氧化碳被排放至大气 (14)。

[0091] 模拟中使用的反应速率是:

[0092] 碳酸乙烯酯 + H₂O → 单乙二醇 + CO₂

[0093] $d[EC]/dt = -0.01 * [EC] * [H_2O]$

[0094] 碳酸乙烯酯 + 单乙二醇 → 二乙二醇 + CO₂

[0095] $d[EC]/dt = -0.00001 * [EC] * [MEG]$

[0096] 水解反应器的摩尔平衡 (以千摩尔 / 小时表示的摩尔流量) 在表 4 中给出:

[0097] 表 4

[0098]

	吸收剂入 (17)+(19)	气体出 (14)+(21)+(24)	反应器产物 (27)
环氧乙烷	0	0	0
水	1800	51	455
单乙二醇	3171	8	4453
二乙二醇	0	0.00007	1.38
碳酸乙烯酯	1293	0.0003	0.1
氫	0	0	0
氧	0	0	0
甲烷	0	0	0
乙烯	1	1	0

	吸收剂入 (17)+(19)	气体出 (14)+(21)+(24)	反应器产物 (27)
乙烷	0	0	0
二氧化碳	1	1275	19

[0099] 水解反应器产物利用常规技术脱水, 并将基本不含水的二醇产物送至单乙二醇纯化塔。在单乙二醇纯化塔底部中, 单乙二醇闪蒸至塔的顶部区域进行纯化, 并将 K_2CO_3 在单乙二醇中的溶液 (17) 循环至水解反应器的入口。

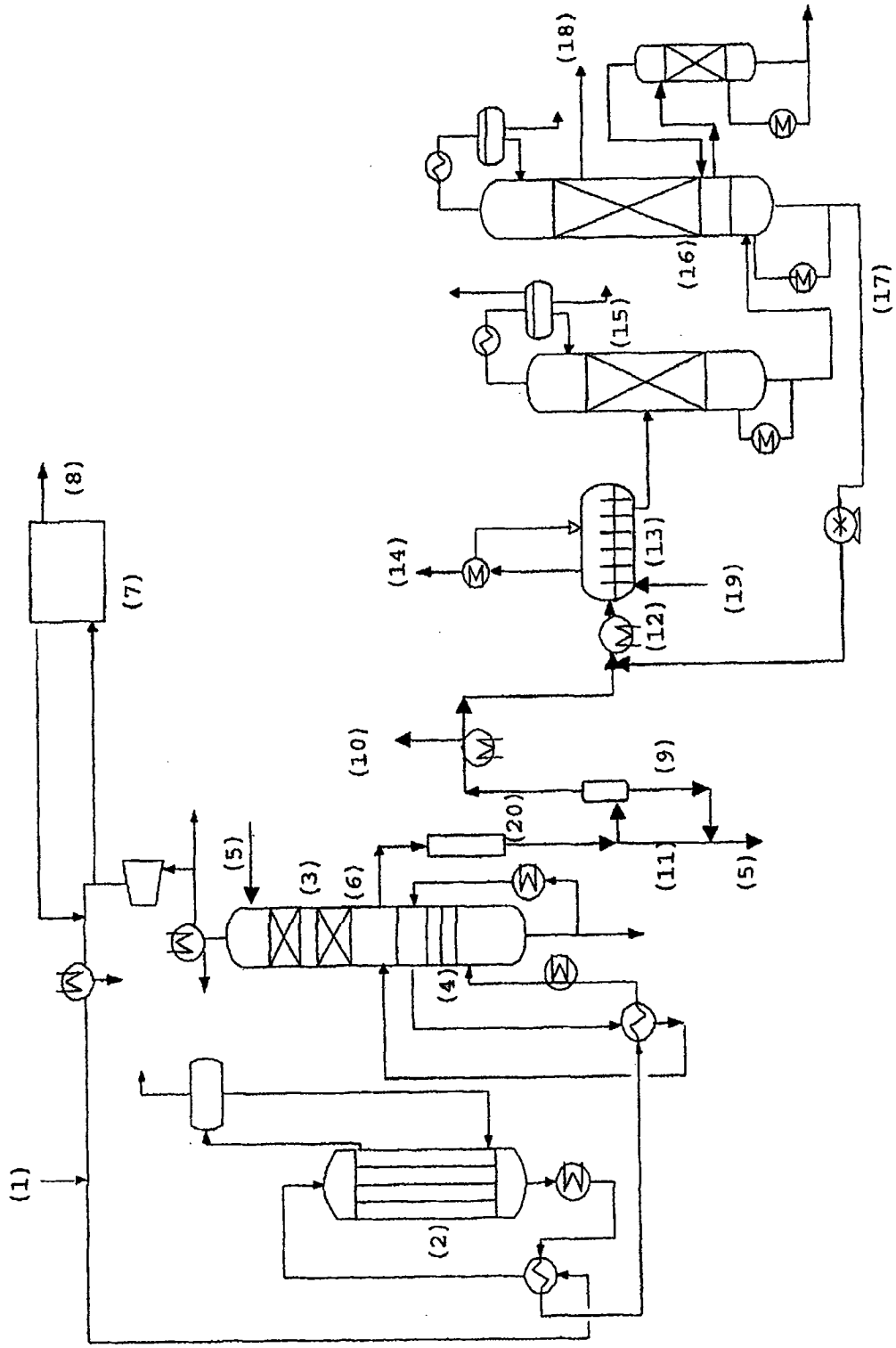


图 1

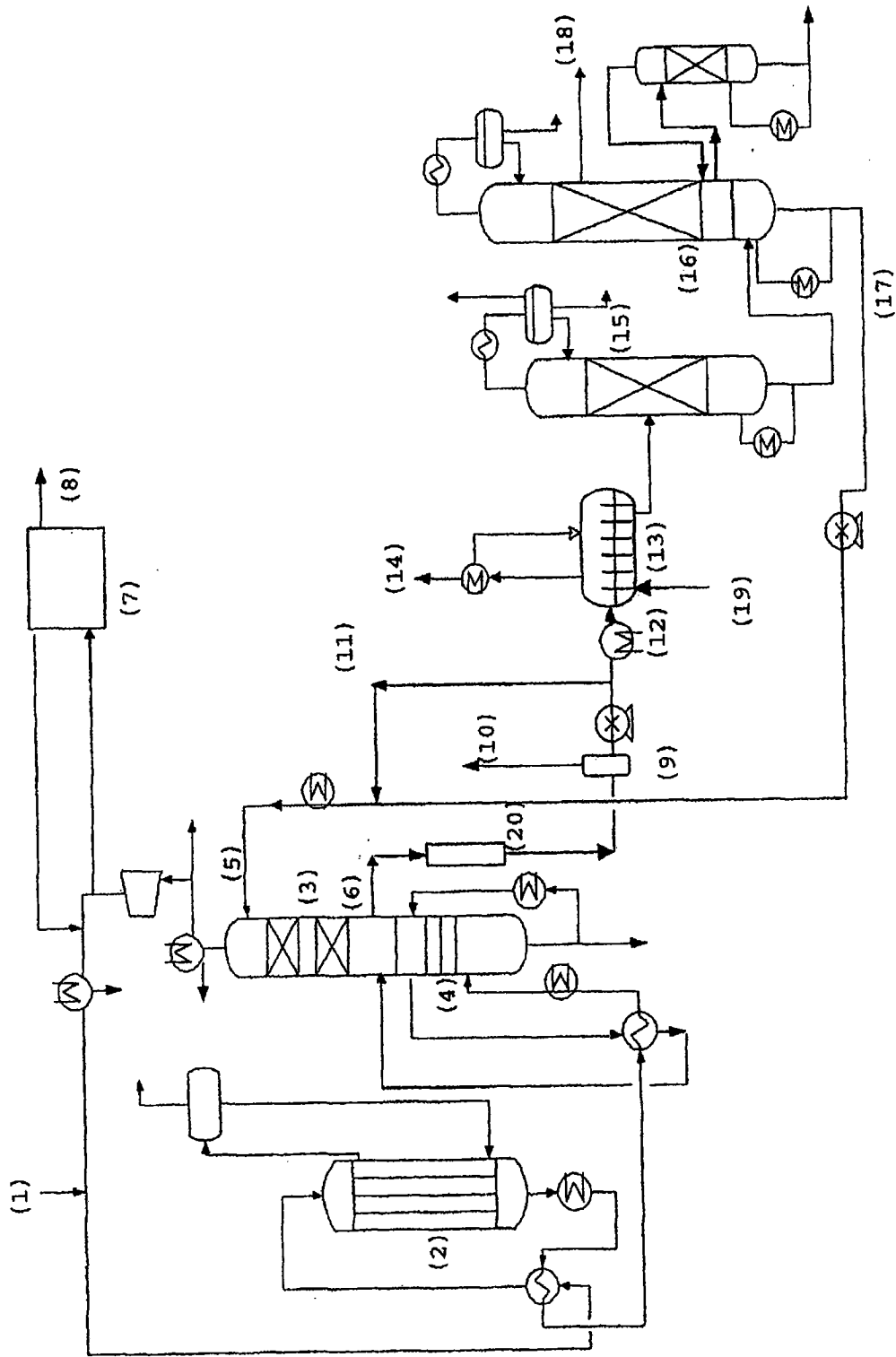


图 2

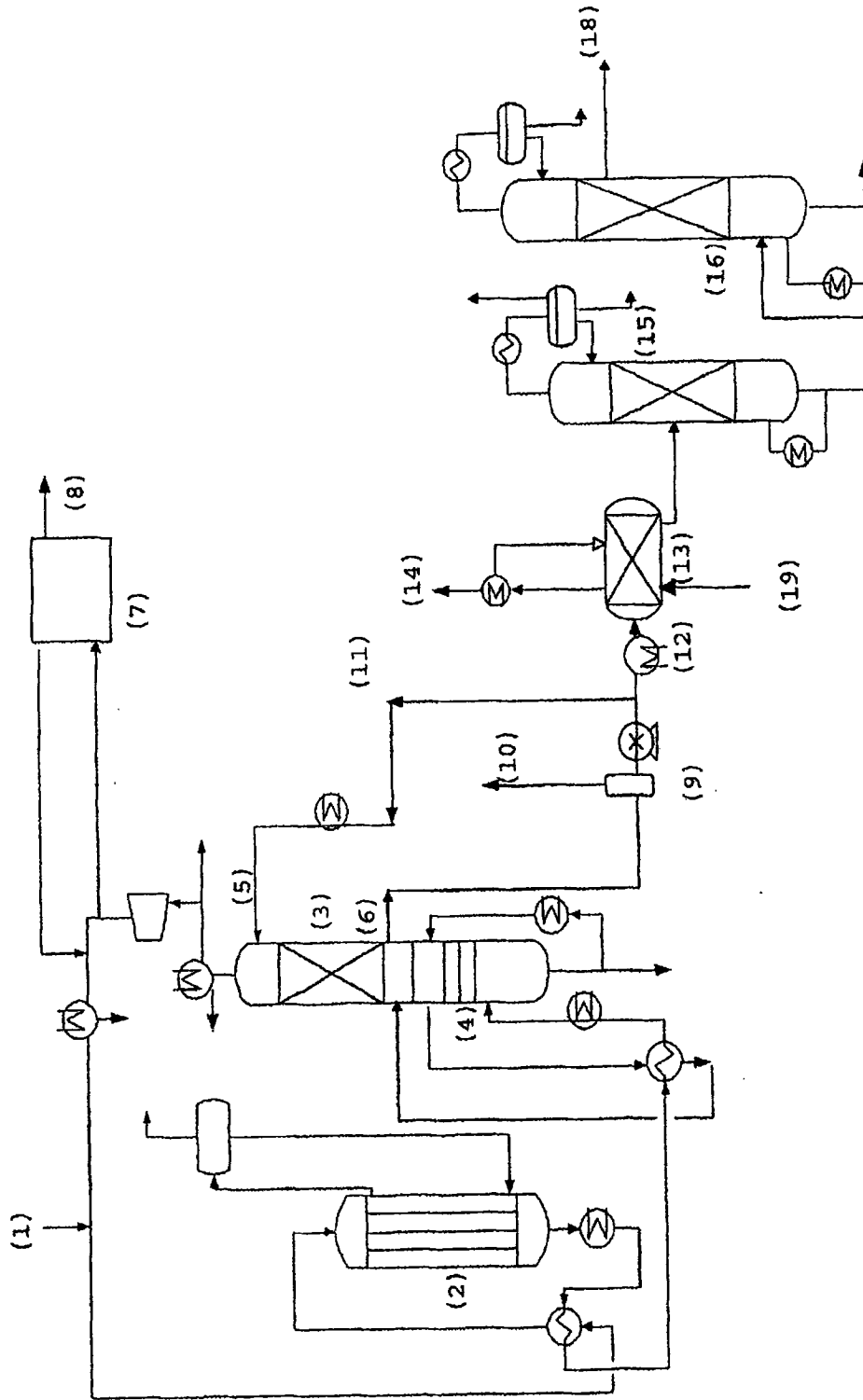


图 3

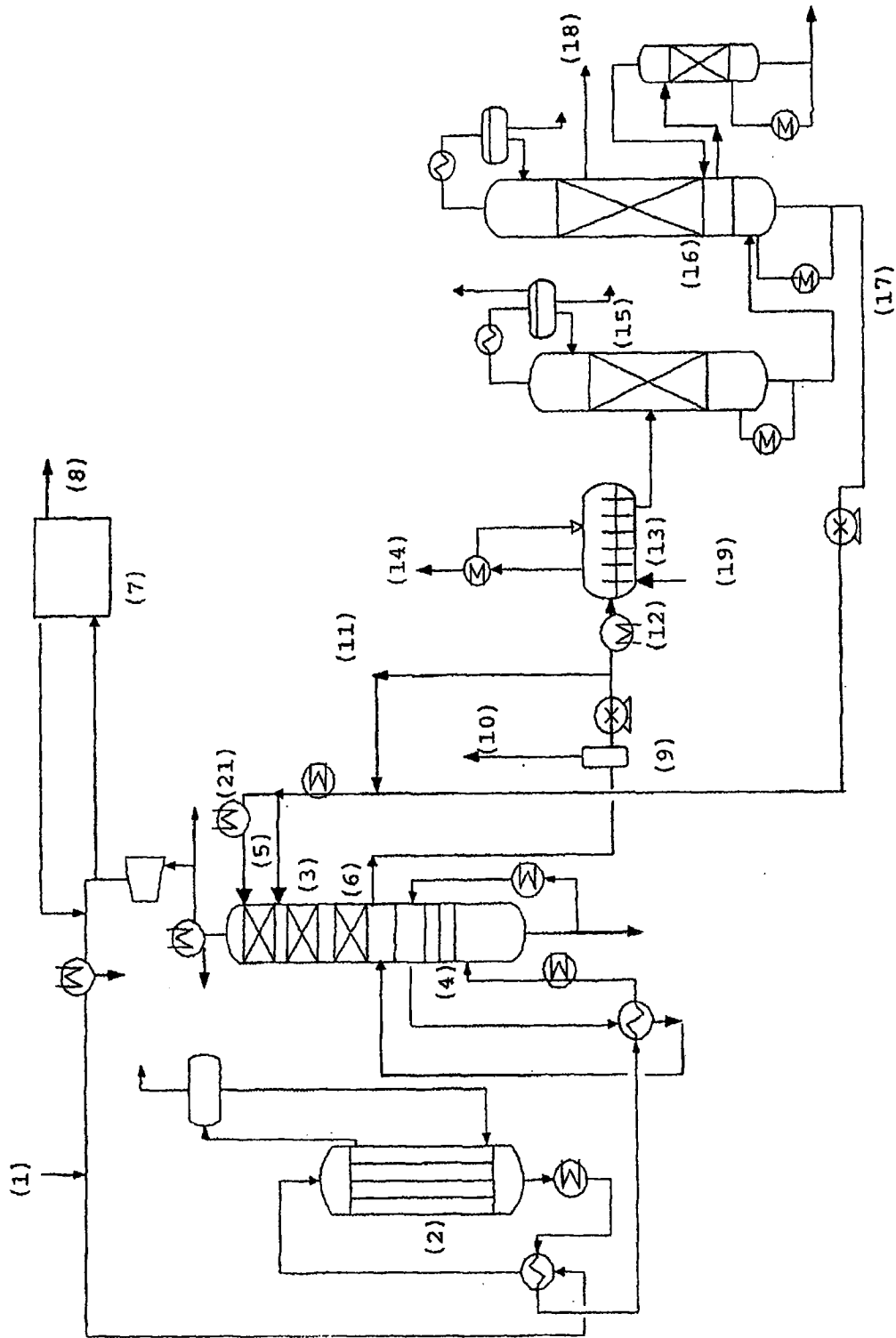


图 4

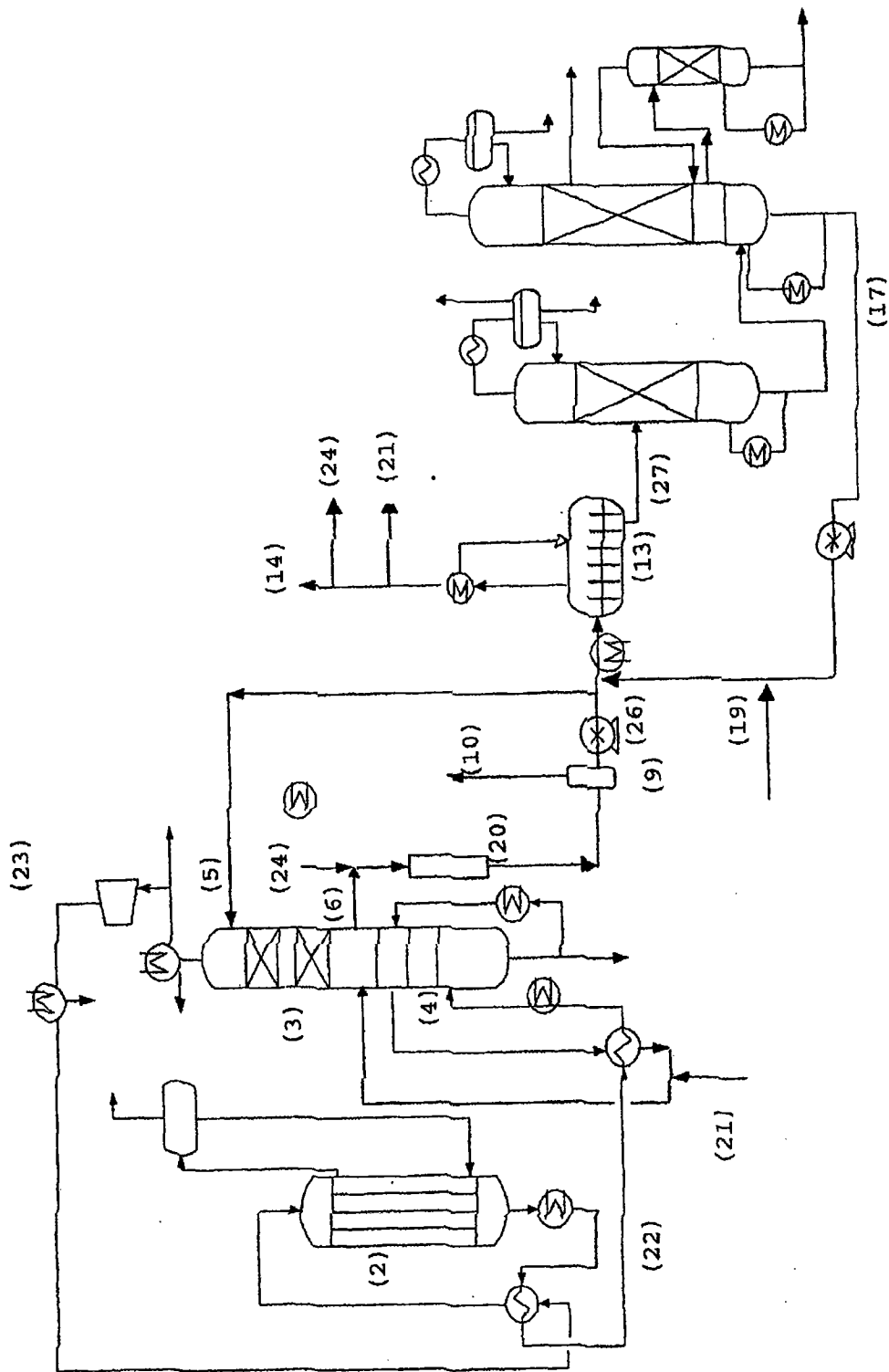


图 5

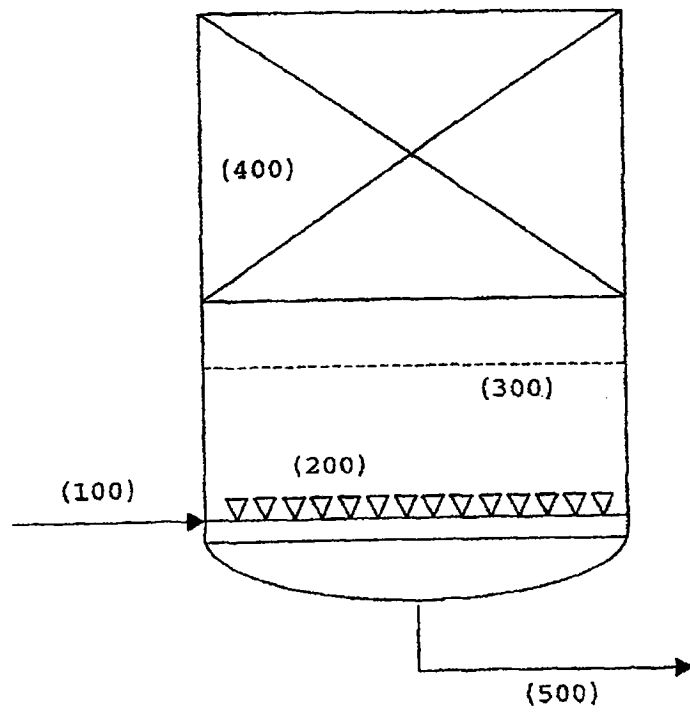


图 6