

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610104944.9

[51] Int. Cl.

C07C 69/96 (2006.01)

C07C 68/04 (2006.01)

B01J 31/02 (2006.01)

B01J 31/22 (2006.01)

B01J 31/30 (2006.01)

[43] 公开日 2007年5月16日

[11] 公开号 CN 1962602A

[22] 申请日 2006.11.22

[21] 申请号 200610104944.9

[71] 申请人 陕西师范大学

地址 710062 陕西省西安市长安南路 199 号

[72] 发明人 董文生 周先树 刘春玲

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

甲醇与一氧化碳、氧反应制取碳酸二甲酯的方法

[57] 摘要

本发明属于化工技术领域，涉及甲醇液相氧化羰化合成碳酸二甲酯的方法。其特征是采用离子液体为溶剂，金属铜盐为催化剂，在甲醇与离子液体质量比为 1 : 4 ~ 10 : 1，催化剂与甲醇的质量比为 1 : 100 ~ 1 : 10，反应温度为 80 至 180℃，CO 和 O₂ 初始总压为 0.5 ~ 6.0MPa 条件下，CO 和 O₂ 摩尔数比为 100 : 1 ~ 2 : 1 条件下，反应时间为 1 ~ 6 小时，实现甲醇与 CO、O₂ 羰化合成碳酸二甲酯，甲醇单程转化率为 10 ~ 20%，目标产物选择性 ≥ 95%，碳酸二甲酯时空产率。该方法的主要特点是催化剂活性高，操作简便，产物、反应物与催化剂分离、回收容易，室温离子液体催化剂构成相对简单，且可重复使用。

1. 一种甲醇与一氧化碳、氧气反应制取碳酸二甲酯的方法，其特征在于使用离子液体作为甲醇液相氧化羰化反应的溶剂，使用金属铜盐作为催化剂；其中所用的离子液体为 N-甲基吡啶四氟硼酸盐、N-乙基吡啶四氟硼酸盐、N-丁基吡啶四氟硼酸盐、N-己基吡啶四氟硼酸盐、N-辛基吡啶四氟硼酸盐、3-甲基-N-丁基吡啶四氟硼酸盐、4-甲基-N-丁基吡啶四氟硼酸盐、3-乙基-N-丁基吡啶四氟硼酸盐、N-丁基吡啶六氟磷酸盐、N-丁基吡啶氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-2-3-二甲基咪唑四氟硼酸盐中的一种；所使用的铜催化剂为 CuCl, CuBr, CuI, CuBr₂, CuCl₂·2H₂O 中的一种。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于甲醇与离子液体到质量比为 1:4~10:1。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于所使用催化剂与甲醇的质量比为：1:100~1:10。

4. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于反应温度为 80~180°C，CO 和 O₂ 初始总压为 1.0~6.0MPa，CO 和 O₂ 摩尔数比为 100:1~2:1 条件下，反应时间为 1~6 小时。

甲醇与一氧化碳、氧反应制取碳酸二甲酯的方法

技术领域

本发明属于化工技术领域，具体涉及甲醇与一氧化碳、氧进行液相氧化羰化反应制取碳酸二甲酯的方法。

背景技术

碳酸二甲酯 (DMC) 是一种具有高附加值的有机化工原料，可替代剧毒的光气、硫酸二甲酯作为羰基化试剂、甲基化试剂等制造许多有价值的化工产品，广泛用于高性能树脂、医药、农药中间体的合成；可替代各种有毒溶剂作为涂料、油漆的溶剂；因具有高的含氧量，在替代甲基叔丁基醚 (MTBE) 作为汽油添加剂方面也有着十分广阔的应用前景。碳酸二甲酯的制备方法有光气法、甲醇氧化羰化法 (包括液相法和气相法)、酯交换法、尿素醇解法、二氧化碳甲醇直接合成法等。在已工业化的生产技术中，光气法由于使用剧毒光气且存在设备腐蚀、产品质量差等缺点，已逐渐被淘汰。以甲醇、CO、O₂为原料的甲醇氧化羰化法具有原料易得、工艺简单、成本低等优点，在技术经济上最具优势。意大利 Eni chem 公司以氯化亚铜为催化剂，于上世纪八十年代中期率先将甲醇液相氧化羰基化合成碳酸二甲酯的工艺实现了工业化 (Ind. Chim. 21(1),1985)。但由于 CuCl 在反应体系中溶解性差，Eni chem 工艺中必须使用高浓度的 CuCl 以得到足够的反应速度；同时，CuCl 对反应设备有强腐蚀性，必须在反应器内壁上添加玻璃或搪瓷衬里等防腐材料；此外，该工艺存在催化剂与反应物、产物难于分离等问题。中国专利 CN1197792A (1998) 以 CuCl 为主催化剂，氯化镁、氯化钙等为助剂，制备出碱土金属盐修饰的复合型催化剂，一定程度上改善了氯化亚铜在反应液中的溶解性，提高了催化活性，但没有解决对设备的腐蚀问题，也没有解决催化剂与反应物、产物难于分离的问题。中国专利 CN1333086A(2002)公布了以 CuCl 为主催化剂，与含氮的杂环化合物或高分子络合物形成的复合型催化剂，进一步改善了氯化亚铜在反应液中的溶解性，提高了催化剂的活性与选择性，并使反应体系对设备的腐蚀性有所降低，但仍没有解决催化剂与反应物、产物难于分离的问题。

发明内容

本发明的目的是用离子液体作为反应的溶剂，以金属铜盐为催化剂，实施甲醇与 CO、O₂ 液相羰基化合成碳酸二甲酯，实现催化剂与产物、反应物的简便、有效分离。其特征在于使用离子液体作为反应的溶剂。所用的离子液体为 N-甲基吡啶四氟硼酸盐、N-乙基吡啶四氟硼酸盐、N-丁基吡啶四氟硼酸盐、N-己基吡啶四氟硼酸盐、N-辛基吡啶四氟硼酸盐、3-甲基-N-丁基吡啶四氟硼酸盐、4-甲基-N-丁基吡啶四氟硼酸盐、3-乙基-N-丁基吡啶四氟硼酸盐、N-丁基吡啶六氟磷酸盐、N-丁基吡啶氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐、1-丁基-2-3-二甲基咪唑四氟硼酸盐中的一种；所使用的

铜催化剂为 CuCl, CuBr, CuI, CuBr₂, CuCl₂·2H₂O 中的一种。

一种甲醇液相氧化羰化合成碳酸二甲酯的方法, 其特征在于甲醇与离子液体到质量比为 1:4~10:1。

一种甲醇液相氧化羰化合成碳酸二甲酯的方法, 其特征在于所使用催化剂与甲醇的质量比为: 1:100~1:10。

一种甲醇液相氧化羰化合成碳酸二甲酯的方法, 其特征在于反应温度为 80~180°C, CO 和 O₂ 初始总压为 1.0~6.0MPa, CO 和 O₂ 摩尔数比为 100:1~2:1 条件下, 反应时间为 1~6 小时。

本发明所用的离子液体的制备方法, 可参见文献 (Akihiro Noda, Masayoshi Watanabe, *Electrochimica Acta* 45(2000) 1265-1270)。

本发明与传统催化剂和反应工艺比较具有如下优点:

1. 催化体系相对简单, 除离子液体与铜催化剂外, 不加入其它溶剂和催化剂助剂;
2. 离子液体可显著提高甲醇的转化率和碳酸二甲酯的收率; 碳酸二甲酯的时空产率为 1.0~5.0 gDMC/g·cat·h;
3. 反应物、产物与离子液体、催化剂分离容易, 离子液体和催化剂可循环使用。

具体实施方式:

实施例 1-5

将 4g 甲醇和 2g N-丁基吡啶四氟硼酸盐离子液体及 1mmol CuCl 催化剂加入到 25ml 的不锈钢高压反应器中, 在室温下用氧气和一氧化碳 (O₂ 与 CO 体积比为 1:2) 将反应釜充压至 2.4MPa, 在 120°C 下反应 2h。反应完后, 用冰水浴冷却, 产物用气相色谱仪分析。甲醇转化率为 17.2%, 碳酸二甲酯选择性为 97.8%, DMC 时空产率为 4.6 gDMC/g·cat·h。离子液体催化体系重复使用 4 次 (实施例 2-5)。

表 1 甲醇氧化羰化反应 CuCl/N-丁基吡啶四氟硼酸盐催化体系重复使用

循环次数	1	2	3	4	5
甲醇转化率 (%)	19.6	19.3	18.6	18.5	17.6
碳酸二甲酯选择性 (%)	97.3	97.0	98.3	97.4	97.4

实施例 6

反应釜中未加入离子液体, 其它条件同实施例 1, 甲醇转化率为 9.0%, 碳酸二甲酯选择性为 97.3%, DMC 时空产率为 2.3 gDMC/g·cat·h。

实施例 7

将实施例 1 中的 N-丁基吡啶四氟硼酸盐用 2g N-辛基吡啶四氟硼酸盐离子液体取代, 其它条件同实施例 1, 甲醇转化率为 17.2%, 碳酸二甲酯选择性为 97.8%, DMC 时空产率为 4.6

gDMC/g·cat·h。

实施例 8

将实施例 1 中的 N-丁基吡啶四氟硼酸盐用 2g 1-丁基-2, 3-二甲基咪唑四氟硼酸盐取代, 其它条件同实施例 1, 甲醇转化率为 13.9%, 碳酸二甲酯选择性为 99.2%, DMC 时空产率为 3.8 gDMC/g·cat·h。

实施例 9

在高压釜中加入 1mmol $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 催化剂, 其它条件同实施例 1, 甲醇转化率为 15.4%, 碳酸二甲酯选择性为 93.3%, DMC 时空产率为 2.2 gDMC/g·cat·h。

实施例 10

将 4g 甲醇和 2g N-丁基吡啶四氟硼酸盐离子液体及 1mmol 催化剂 CuBr 加入到 25ml 的不锈钢高压反应器中, 在室温下用氧气和一氧化碳 (O_2 与 CO 体积比为 1:2) 将反应釜充压至 2.4MPa, 在 120°C 下反应 2h。反应完后, 用冰水浴冷却, 产物用气相色谱仪分析。甲醇转化率为 16.9%, 碳酸二甲酯选择性为 96.3%, DMC 时空产率为 3.1 gDMC/g·cat·h。

实施例 11

反应釜中未加入离子液体, 其它条件同实施例 10, 甲醇转化率为 8.7%, 碳酸二甲酯选择性为 96.8%, DMC 时空产率为 1.6 gDMC/g·cat·h。

实施例 12

在高压釜中加入 1mmol CuBr_2 催化剂, 其它条件同实施例 10, 甲醇转化率为 16.5%, 碳酸二甲酯选择性为 97.1%, DMC 时空产率为 1.9 gDMC/g·cat·h。

实施例 13

在高压釜中加入 1mmol CuI 催化剂, 其它条件同实施例 10, 甲醇转化率为 10.6%, 碳酸二甲酯选择性为 96.2%, DMC 时空产率为 1.5 gDMC/g·cat·h。