



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107820444 A

(43)申请公布日 2018.03.20

(21)申请号 201680026395.X

(22)申请日 2016.03.23

(30)优先权数据

0849/DEL/2015 2015.03.27 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2017.11.13

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IN2016/050094 2016.03.23

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/157218 EN 2016.10.06

(71)申请人 科学和工业研究理事会

地址 印度新德里

(72)发明人 威沃克·威纳约克·阮纳德

阿舒托什·阿南特·科尔卡

维拉斯·哈里·拉内

阿尼尔·基桑·基内奇

萨维塔·基兰·申戈特

拉里塔·桑吉布·罗伊

达南杰·拉文德拉·摩特

(74)专利代理机构 北京尚伦律师事务所 11477

代理人 聂宁乐

(51)Int.Cl.

B01J 23/10(2006.01)

B01J 23/92(2006.01)

B01J 38/66(2006.01)

B01J 38/68(2006.01)

C07C 69/96(2006.01)

C07C 68/00(2006.01)

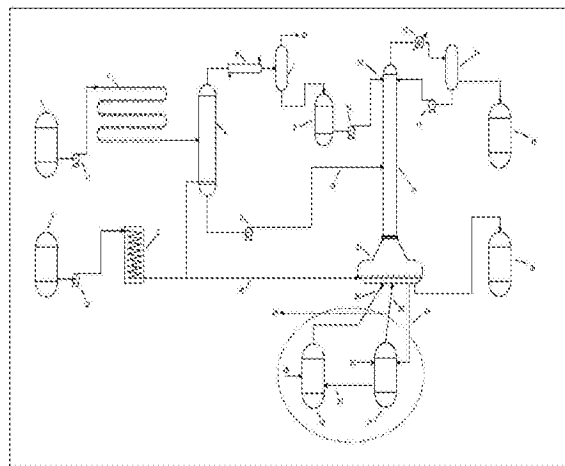
权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

碳酸二烷基酯合成用失活催化剂的恢复和再生的工艺

(57)摘要

本发明公开了一种用作催化剂的稀土金属或其盐的恢复和再生的工艺,该工艺方便集成在碳酸二烷基酯的整体制造流程图内。将烷基氨基甲酸酯、醇和从镧系中选择出的作为催化剂的稀土金属盐添加在反应器中以产出碳酸二烷基酯。作为催化剂的所述稀土金属盐的稀土金属选自钐、铈、镧、铈、铈、铈和钐。将氨添加至反应混合物的一部分以使催化剂沉淀,且将分离的失活催化剂溶解在酸中以产出再生催化剂,例如,在三氟甲烷磺酸钐作为催化剂的情况下,溶解在三氟甲烷磺酸中。



1. 一种碳酸二烷基酯合成用催化剂的恢复和再生工艺,所述工艺包括以下步骤:
 - a) 将烷基氨基甲酸酯、醇和从镧系中选择出的作为催化剂的稀土金属盐添加在反应器中,以产出相应的碳酸二烷基酯和具有失活催化剂的反应混合物;
 - b) 从所述反应器的底部中去除步骤a的反应混合物的一部分;
 - c) 将失活催化剂的残留与步骤b的反应混合物分离且溶解在与所述稀土金属盐对应的酸中,以产出再生催化剂。
2. 如权利要求1所述的工艺,其中,所述工艺可选地包括:在1至25巴的压力范围和从60至200℃的温度范围中,将氨添加至步骤b的反应混合物的所述一部分,以使催化剂沉淀。
3. 如权利要求1所述的工艺,其中,所述碳酸二烷基酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯。
4. 如权利要求1所述的工艺,其中,作为催化剂的所述稀土金属盐的稀土金属选自钐(Sm)、铈(Ce)、镧(La)、钕(Nd)、镱(Yb)、铕(Eu)和钆(Gd)。
5. 如权利要求1所述的工艺,其中,作为催化剂的所述稀土金属盐选自甲烷磺酸盐、三氟甲烷磺酸盐、硝酸盐、氯化物和对甲苯磺酸盐。
6. 如权利要求1所述的工艺,其中,所述碳酸二烷基酯是碳酸二甲酯,且作为催化剂的所述稀土金属盐是三氟甲烷磺酸钐。
7. 如权利要求1所述的工艺,其中,用于再溶解沉淀物的所述酸选自甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸、硝酸、对甲苯磺酸和盐酸。

碳酸二烷基酯合成用失活催化剂的恢复和再生的工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于失活催化剂的恢复和再生的工艺。更特别地,本发明涉及一种用作碳酸二烷基酯合成用催化剂的稀土金属或其盐的恢复和再生的工艺。

背景技术

[0002] 碳酸二甲酯(DMC)是重要的中间物且广泛地用于工业。由于其低毒性,碳酸二甲酯被认为是具有光明的发展前景的“绿色”化工产品。对其越来越多的关注主要是由于它具有低生物累积性以及低毒性,还具有生物可降解能力。正在开展大量的工作以开发用于合成DMC的在环境方面更安全的途径。除了碳酸二乙酯以外,也发现如碳酸二乙酯、碳酸二丙酯和碳酸二丁酯等其它碳酸二烷基酯的数种应用。

[0003] 本发明人持有使用稀土金属盐(硝酸盐、磺酸甲酯、三氟甲基磺酸、氯化物等)作为均相催化剂来合成碳酸二甲酯和其它碳酸二烷基酯的专利申请。该均相催化剂给出对于期望的碳酸二烷基酯的极好的活性度和选择性。然而,该催化剂中的一部分在反应的过程中可能沉淀。催化剂的沉淀导致对于碳酸二烷基酯的活性度和选择性的下降。为了开发用于制造碳酸二烷基酯的稳定工艺,必须解决和处理催化剂沉淀的问题。一种方法是开发本发明公开的催化剂的恢复/再生工艺。

[0004] 催化剂的恢复或再生也有助于工艺的经济性。能够提供像纯净或新鲜的催化剂一样表现的催化剂的催化剂恢复或再生工艺对于工艺的经济性只有额外的益处。

[0005] 发表在Journal of Molecular Catalysis A:Chemical,2002,184(1-2),pp 465-468上的作者为M Fuming等的题目为《A novel catalyst for transesterification of dimethyl carbonate with phenol to diphenyl carbonate:samarium trifluoromethanesulfonate》的文章报道了一种用于通过碳酸二甲酯(DMC)与苯酚的酯交换来进行碳酸二苯酯(DPC)的合成的新型催化剂。该催化剂可以在水介质中和在空气中工作,并且证明可重复使用。根据结果的数据,发现:恢复的催化剂的催化活性与新鲜的催化剂的催化活性几乎相同。

[0006] 第5132259号美国专利公开了一种支持用于前述的羧基化反应的异相催化剂的活性恢复方法。再生方法包括:使用卤化氢的气体流来干燥和接触催化剂一定时间段,该时间段足以将任何形式存在的金属都转换成相应的金属卤化物。该再生工艺出乎意料地使羧基化催化剂在强酸条件下得到处理,而不会不利地影响催化剂的性能和选择性。

[0007] 第2013130170号PCT申请公开了一种以集成化工艺来制备碳酸二烷基酯和二醇产品的方法,该方法包括:

[0008] (a)在第一反应区中,在存在含卤均相碳化催化剂的情况下,使烯化氧和二氧化碳进行反应以形成粗制环状碳酸酯产品,该粗制环状碳酸酯产品含有大量的碳化催化剂;

[0009] (b)将来自第一反应区的粗制环状碳酸酯产品与脂肪族一元醇一起引入至第二反应区,第二反应区含有由离子交换树脂构成的酯交换催化剂,并且第二反应区使环状碳酸酯产品和一元醇在反应条件下进行反应以形成碳酸二烷基酯和二醇产品直至离子交换树

脂催化剂已经失活到选择出的程度；且

[0010] (c) 在继续步骤(b)前,通过使用水来洗涤离子交换树脂且使用含有再生离子的再生溶液来接触洗涤过的离子交换树脂,以再生第二反应区的失活的离子交换树脂。

[0011] 第20110045965号美国专利申请公开了一种用过的固态醇解催化剂的活性恢复工艺,该工艺包括:去除沉积在催化剂上的聚合材料;且将催化活性金属重新沉积在固体催化剂上,其中,在酯交换反应器中原位进行去除和重新沉积。

[0012] 第2000037416号PCT申请公开了一种从来自碳酸二芳酯生产物混合物的含金属水提取流中再生金属催化剂种类的方法,该方法包括:使用对来自提取物的至少一个第一金属催化剂种类的沉淀有效的沉淀剂的第一部分来处理来自碳酸二芳酯的生产物的混合物的含金属水提取流,其中,沉淀剂选自于由乙酰丙酮、草酸、乙酰丙酮盐和草酸盐组成的组中。

[0013] 第3149149号美国专利申请公开了一种通过乙炔和氰化氢的催化反应进行的丙烯腈的生产工艺。此外,它们公开了对用于该反应的催化剂的恢复的改进。还更特别地,它涉及一种从失活的或用过的用于反应的催化剂溶液中再生铜值的方法。

[0014] 第3806589号美国专利申请公开了一种从已经用于使用氟化氢进行卤代烃的氟化工艺中的用过的卤化铈催化剂中恢复作为大致纯净铈(III)氯化物的卤化铈的工艺,该催化剂本质上通常由铈(III)和铈(V)氯化物的混合物组成,且该催化剂包括游离以产生氟离子的化合物和游离以产生重金属离子的化合物。

[0015] 发表在Applied Catalysis A:General,2003,238(1),pp 131-139上的作者为J Ruixia等的题目为《The effects of promoters on catalytic properties and deactivation-regeneration of the catalyst in the synthesis of dimethyl carbonate》的文章报道了PdCl₂-CuCl₂/活性炭(a.c.)催化剂中的不同碱金属助剂对通过甲醇的气相氧化羰基化来合成碳酸二甲酯(DMC)这一反应的性能的效果。再生两次后的催化活性仍然能够恢复到新鲜催化剂的93%。催化剂的运行时间多达300小时(h)。

[0016] 没有关于DMC或其它碳酸二烷基酯合成用的用过的均相催化剂的活性恢复和再生的报道。此外,没有关于恢复/再生由氨基甲酸甲酯合成DMC用的基于稀土金属盐的均相催化剂的报道。因此,需要开发一种用于碳酸二烷基酯合成的基于稀土金属盐的催化剂的恢复和再生工艺。

[0017] 本发明的目的

[0018] 本发明的主要目的是提出一种在碳酸二烷基酯的合成工艺中用作催化剂的稀土金属或其盐的恢复和再生的工艺。

[0019] 本发明的另一个目的是提出一种用作碳酸二甲酯的合成工艺的催化剂的稀土金属或其盐的恢复和再生的工艺。

发明内容

[0020] 因此,本发明提出一种碳酸二烷基酯的合成用催化剂的恢复和再生的工艺,该工艺包括以下步骤:

[0021] a) 将烷基氨基甲酸酯、醇和从镧系中选择出的作为催化剂的稀土金属盐添加在反应器中,以产出相应的碳酸二烷基酯和具有失活催化剂的反应混合物;

[0022] b) 从反应器的底部中去除步骤 (a) 的反应混合物的一部分；

[0023] c) 将失活催化剂的残留与步骤 (b) 的反应混合物分离且溶解在与稀土金属盐对应的酸中,以产出再生催化剂。

[0024] 在一个实施例中,所述工艺可选地包括:在1至25巴 (bar) 的压力范围和从60至200 °C 的温度范围中,将氨添加至步骤 (b) 的反应混合物的这一部分,以使催化剂沉淀。

[0025] 在优选实施例中,所述碳酸二烷基酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯以及诸如此类的物质。

[0026] 在另一个优选实施例中,所述稀土金属选自钐 (Sm)、铈 (Ce)、镧 (La)、钕 (Nd)、镱 (Yb)、铕 (Eu) 和钆 (Gd)。

[0027] 在又一个优选实施例中,所述稀土金属盐选自甲烷磺酸盐、三氟甲烷磺酸盐、硝酸盐、氯化物和对甲苯磺酸盐。

[0028] 在又一个优选实施例中,所述碳酸二烷基酯是碳酸二甲酯,且作为催化剂的所述稀土金属盐是三氟甲烷磺酸钐。

[0029] 在又一个优选实施例中,用于再溶解沉淀物的所述酸选自甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸、硝酸、对甲苯磺酸和盐酸。

附图说明

[0030] 图1示意了碳酸二烷基酯的合成工艺。虚线环绕的部分示意了恢复/再生催化剂的反应器的部分。

[0031] [尿素+醇供给罐 (1), 泵 (9,10,14,31), 管状反应器 (3), 醇存储罐 (2), 加热器 (5), 过热醇 (流20), 气提塔 (4), 碳酸二烷基酯反应器 (11), 冷却器 (6), 液相形成罐 (7), 产品存储罐 (16), 冷凝器 (12), 闪蒸罐 (13), 存储罐 (15), 反应器成分流 (流24), 氨流 (流25), 过滤/沉淀罐 (17), 液相流 (流26), 固相浆体 (流27), 再生罐 (18), 酸流 (流28), 再生催化剂流 (流30), 液相清洗流 (流29)]

具体实施方式

[0032] 现在将结合一定的优选和可选的实施例来说明本发明,使得更全面地理解和认识本发明的各种方面。

[0033] 鉴于上述内容,本发明提出了一种用作碳酸二烷基酯的合成工艺的催化剂的稀土金属或其盐的恢复和再生工艺。

[0034] 公开了一种新型工艺,其用来使沉淀的催化剂再溶解以恢复对于期望产品的活性度和选择性。表明:再溶解的催化剂实现了与原始的新鲜催化剂类似的活性度。

[0035] 在实施例中,本发明提出了一种碳酸二烷基酯合成用催化剂的恢复和再生工艺,该工艺包括以下步骤:

[0036] a) 将烷基氨基甲酸酯、醇和从镧系中选择出的作为催化剂的稀土金属盐添加在反应器中,以产出相应的碳酸二烷基酯和具有失活催化剂的反应混合物;

[0037] b) 从反应器的底部中去除步骤 (a) 的反应混合物的一部分;

[0038] c) 将失活催化剂的残留与步骤 (b) 的反应混合物分离且溶解在与稀土金属盐对应的酸中,以产出再生催化剂。

[0039] 在一个实施例中,所述工艺可选地包括:在1至25巴(bar)的压力范围和从60至200℃的温度范围中,将氨添加至步骤(b)的反应混合物的这一部分,以使催化剂沉淀。

[0040] 在优选实施例中,所述烷基氨基甲酸酯是氨基甲酸甲酯,且所述醇是甲醇。

[0041] 在优选实施例中,所述碳酸二烷基酯选自碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸二丁酯以及诸如此类的物质。

[0042] 在另一个优选实施例中,所述稀土金属选自钐(Sm)、铈(Ce)、镧(La)、钕(Nd)、镱(Yb)、铕(Eu)和钆(Gd)。

[0043] 在又一个优选实施例中,所述稀土金属盐选自甲烷磺酸盐、三氟甲烷磺酸盐、硝酸盐、氯化物和对甲苯磺酸盐。

[0044] 在又一个优选实施例中,所述碳酸二烷基酯是碳酸二甲酯,且作为催化剂的所述稀土金属盐是三氟甲烷磺酸钐。

[0045] 在又一个优选实施例中,用于再溶解沉淀物的所述酸选自甲烷磺酸、三氟甲烷磺酸、硝酸、对甲苯磺酸和盐酸。

[0046] 在一个实施例中,本发明提出一种用作碳酸二甲酯的合成工艺的催化剂的对甲苯磺酸钐的恢复和再生工艺。

[0047] 在碳酸二烷基酯的合成中用作催化剂的稀土金属盐通过简单的工艺得到恢复,该工艺包括:将沉淀的催化剂溶解在具有酸(与用作催化剂的稀土金属盐对应)的从反应器(图1)中出来的液体流中。当催化活性经过一定时间段而大幅减弱时,通过从反应器中抽出反应物料且使反应物料与氨相互作用规定的时间段(图1)来使催化剂沉淀。分离沉淀物,且使用酸(与用作催化剂的稀土金属盐对应)来再次溶解沉淀物以获得稀土金属盐。由此获得的溶液能够用作催化剂。

[0048] 恢复的催化剂可以被分离出,或可以用在溶液中以进一步催化工艺的周期。

[0049] 如这里公开的催化剂的恢复工艺超过至少两个周期地保留对于合成碳酸二烷基酯的催化活性。

[0050] 发现:从用过的催化剂的溶液制备的催化剂拥有与原始的催化剂大致相等的活性度。再循环的催化剂提供对于相应的碳酸二烷基酯具有高选择性的烷基氨基甲酸酯的转换,这相当于使用新鲜催化剂进行的实验。

[0051] 用于碳酸二烷基酯的合成工艺的催化剂的再生和恢复工艺方便地集成在碳酸二烷基酯的整体制造流程图内。该工艺给出了一种方便的方式,用来建立和维持对于期望的碳酸二烷基酯的一致活性度和选择性。

[0052] 在碳酸二烷基酯的合成工艺中,从反应器中取出反应物料的流,通过本发明公开的步骤(图1,虚线椭圆所示的步骤)来处理该流。从反应器中取出分开的流。它可选地与氨(作为气体或溶解在甲醇中)接触。过滤固体,且将过滤后的固体供给至另外的罐。滤液经过或不经过清洗地再循环回到反应器。固体流与含有适当酸的流接触以再生催化剂。再生的催化剂经过或不经过清洗地再循环回到反应器。

[0053] 根据再循环实验,可以观察到: NH_3 在初始的反应混合物中冒泡后, $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 沉淀。初始通过90℃情况下的 N_2 气提,沉淀物溶解,但是在反应后,沉淀物的性质发生变化。在回流温度的情况下,即使在持续很长时间的 N_2 冒泡后,沉淀物也不可以再溶解。但是一旦添加三氟甲烷磺酸,沉淀物就溶解,就重新获得原始的活性度。这表明:沉淀的催化剂原位具

有活性,而总的钐量分布在溶液中和分布在沉淀的催化剂中,总的Sm成分没有任何损失。

[0054] 现在将参照具体的实例和实施例来说明本发明。它们不应被认为以任何方式限制本发明的范围。

[0055] 实例

[0056] 实例1:催化剂再循环和再生

[0057] 最初,将物料(氨基甲酸甲酯(MC)+MeOH)和Sm(CF₃SO₃)₃催化剂充入反应器,并且使用NH₃使之饱和。打开反应器,且可以观察到从溶液中沉淀出的一部分Sm。获取上层液体的样品以用于ICP分析(表格1)。再次关闭反应器,且使用N₂对反应器进行气提以去除NH₃。此时,打开反应器来检查沉淀物的存在。可以观察到:在去除过多的氨后,沉淀物完全溶解,这表明沉淀物在性质上可逆。根据ICP分析,能够清楚看出:在通NH₃前,初始样品显示Sm为0.682g。在添加NH₃后,Sm在溶液中的量从0.682g减小至0.056g,这表明Sm大量沉淀(表格1,条目2)。在下一个步骤中,当向溶液中吹入N₂以驱赶过多的NH₃时,在此阶段,沉淀物溶解且钐恢复至其在溶液中的原始量,即0.624g(表格1,条目3)。结果清楚表明:沉淀物在性质上可逆。

[0058] 使用Sm(NO₃)₃作为催化剂来重复类似的实验,并且将结果呈现在表格2中。这里,也观察到Sm沉淀物的可逆性(表格2a,条目1,2,3)。使用相同的反应混合物在180°C情况下实施DMC合成反应8h(表格2b)。在反应结束时,通过GC分析来分析样品,且获得MC的转换率为52.5%且DMC的选择性为73%。发现一部分催化剂沉淀在溶液中。使用氮清洗反应混合物21h,然而,沉淀不溶解(表格2b)。这表明:沉淀物的性质是不同的,且不是如在前面的实验中观察到的可逆的。需要开发沉淀物的溶解协议,以产生具有活性的催化剂。

[0059] 表格1:沉淀实验的ICP分析[具有Sm(CF₃SO₃)₃催化剂的2升(L)反应器]

[0060]

条目	Sm (CF ₃ SO ₃) ₃	观察	Sm (g)
1	初始样品 (MC+MeOH+催化剂)	均相混合物	0.682
2	使氨通过初始样品后	沉淀物形成	0.056
3	使 N ₂ 通过沉淀催化剂的溶液来进行气提	沉淀物溶解	0.624
4	反应 8h 后	沉淀物再次形成	0.1418
5	反应 16h 后	沉淀物留存	0.1048
6	反应 24h 后	沉淀物留存	0.087
7	反应 24h 后, 以 g 为单位添加三氟甲烷磺酸	沉淀物溶解	0.663

表格 2a: 在 2L 中, 具有 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 的沉淀实验的 ICP 分析				
条目	说明			通过 ICP 分析 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 中的 Sm
1	初始样品 (MC+MeOH+催化剂) 中的 Sm (g)			0.81
2	NH ₃ 添加至 (MC+MeOH+催化剂) 中后, 溶液中的 Sm (g)			0.22
3	对 (MC+MeOH+催化剂) 进行 N ₂ 气提后, 溶液中的 Sm (g)			0.83
表格 2b: $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 催化剂的活性度				
条目	MC 转换率 (%)	DMC 选择性 (%)	MMC 选择性 (%)	观察
1 (标准运行)	53	77	6	沉淀物形成
2	52.5	73	4.5	N ₂ 气提 21h 后, 形成的沉淀物部分地溶解
反应条件: MC:MeOH 是 1:1.5, 催化剂 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 是 3g, N ₂ 和 MeOH 气提是 7ml/min, 时间是 16h, 温度是 180°C, 2L 的全混流反应器 (CSTR)				

[0061]

[0062] 实例2:再循环实验

[0063] 实例2a:标准运行

[0064] 将228g (304mmol) 的氨基甲酸甲酯 (MC) 和146g (4562mmol) 的甲醇与3g的 $\text{Sm}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 充入2000ml的反应器,该反应器从进气阀连接至氮储存器。该储存器通过设定在400psi的恒压调节器安装至反应器。背压调节器在出气阀处安装至反应器。背压调节器设定在390psi。恒压调节器和背压调节器之间维持10psi的压差以确保氮的正流动。这将有助于进行CH₃OH以及反应期间形成的NH₃的气提。然后,使用位于400psi的氮氛围来加压反应器,且在加热前,将25ml的甲醇添加至反应器。此时,关闭进气阀,同时保持出气阀打开。在非常缓慢的搅拌条件下将成分加热至180°C。在达到该温度后,打开进气阀。反应持续8h。在此时间段内,由于设定的氮的正压力,驱逐甲醇以及NH₃。将甲醇以及溶解的NH₃收集在连接至BPR出口的捕集器(使用冰和盐的混合物来冷却)中。在反应完成后,将反应器冷却至室温。通过气相色谱分析(Gas Chromatography)来分析来自贮藏罐以及来自捕集器的反应混合物。根据GC分析,在反应中观察到(表格3):氨基甲酸甲酯的转换率为59.1%,DMC的选择性为67.1%,且MMC的选择性为4.8%。使反应混合物的一部分经过过滤,且通过ICP来分析这一部分以找出Sm在溶液中的量。反应混合物的ICP分析显示出Sm为0.1418g(表格1,条目4)。

[0065] 实例2b:第1遍再循环

[0066] 实施实验2a持续8h,且打开反应器来确定催化剂的沉淀。根据GC分析反应混合物,且添加额外的MC来组成初始MC浓度(304mmoles)。在达到期望的反应温度(180°C)后,去除过多的甲醇,以便将MC:MeOH的比值调整至1:1.5。开始以7ml/min的速率进行N₂和MeOH气提,且按照2a中提到的程序使用沉淀的催化剂来继续反应另外8h。在8h后,停止反应,将反应器冷却至室温,且通过GC来分析来自贮藏罐以及来自捕集器的反应混合物。GC分析显示出2a的结果具有良好的再现性。根据GC分析,氨基甲酸甲酯的转换率为54.4%,DMC的选择性为66.3%,且MMC的选择性为4.3%(表格3)。过滤过的反应混合物的ICP分析显示出Sm为0.1048g(表格1,条目5)。

[0067] 实例2c:第2遍再循环

[0068] 在8h后,停止实验2b,且取出反应混合物以用于GC和ICP分析。此时,沉淀的催化剂仍存在反应混合物中。通过添加MC来继续反应,以便组成初始MC浓度(304mmoles)。接着,在达到期望的反应温度(180°C)后,去除过多的甲醇,以便将MC:MeOH的比值调整至1:1.5。开始以7ml/min的速率进行N₂和MeOH气提,且按照2a中提到的程序使用沉淀的催化剂来继续反应另外8h。在8h后,停止反应,将反应器冷却至室温,且通过GC来分析来自贮藏罐以及来自捕集器的反应混合物。根据GC分析,氨基甲酸甲酯的转换率为47.9%,DMC的选择性为68.4%,且MMC的选择性为2.8%(表格3)。在第2遍再循环后,观察到MC的转换率下降了约11%。过滤过的反应混合物的ICP分析显示出Sm在溶液中为0.087g(表格1,条目6)。

[0069] 实例2d:第3遍再循环

[0070] 在8h后,停止实验2c,且此时发现催化剂以沉淀物形式位于反应混合物中。通过再生催化剂来实施第三遍再循环。通过将3.975g的三氟甲烷磺酸(10%三氟甲烷磺酸甲醇溶液)添加至贮藏器的反应混合物中来实施催化剂再生。在添加三氟甲烷磺酸后,催化剂沉淀物溶解,且观察到清澈的反应混合物。对该反应混合物取样以用于ICP分析,该分析证实:总的Sm恢复至其原始形式。该反应混合物的ICP分析显示出Sm在反应混合物中为0.663g(表格1,条目7),这与反应开始时的Sm的量,即0.682g(表格1,条目1)相同。按照2a中提到的程序使用再生的催化剂来继续反应。在8h后,停止反应,将反应器冷却至室温,且通过GC来分析来自贮藏罐以及来自捕集器的反应混合物。根据GC分析,观察到:氨基甲酸甲酯的转换率为60.9%,DMC的选择性为68.7%,且MMC的选择性为6.6%。这确定了:在添加三氟甲烷磺酸后从Sm(CF₃SO₃)₃的沉淀物形式中再生Sm(CF₃SO₃)₃,且重新获得原始的MC转换率(表格3,条目2d)。

[0071] 实例2e:第4遍再循环

[0072] 在8h后,停止实验2d,且此时发现催化剂以再沉淀形式位于反应混合物中。通过再生催化剂来实施第四遍再循环。通过将3.261g的三氟甲烷磺酸(10%三氟甲烷磺酸甲醇溶液)添加至贮藏器的反应混合物中来实施催化剂再生。在添加三氟甲烷磺酸后,催化剂沉淀物溶解,且观察到清澈的反应混合物。按照2a中提到的程序使用再生的催化剂来继续反应。在8h后,停止反应,将反应器冷却至室温,且通过GC来分析来自贮藏罐以及来自捕集器的反应混合物。根据GC分析,观察到:氨基甲酸甲酯的转换率为63.1%,DMC的选择性为67.3%,且MMC的选择性为4.9%(表格3,条目2e)。

[0073] 表格3:2L的CSTR上的原位沉淀的用于MC至DMC的催化剂的活性度/稳定性研究。

[0074]

运行序号	时间 (h)	温度°C	MC 转 换 率 (%)	DMC 选择性 (%)	MMC 选择性 (%)	重量损 失 (g)	观察
Sm (CF₃SO₃)₃ 催化剂							
2a (标准运行)	8	180	59.18	67.16	4.87	7.27	在 8h 后, 沉淀物形成
2b* (第 1 遍再循环)	8	180	54.45	66.33	4.36	58.31	沉淀物留存在反应混合物中
2c* (第 2 遍再循环)	8	180	47.91	68.41	2.80	23.32	在添加三氟甲烷磺酸 (3.975g) 后, 沉淀物溶解
2d* (第 3 遍再循环)	8	180	60.91	68.72	6.69	48.07	观察到沉淀物, 在添加三氟甲烷磺酸后 (对应于 3.261g 的三氟甲烷磺酸, 逐滴添加 10%

[0075]

							三氟甲烷磺酸甲醇溶液), 该沉淀物溶解
2e* (第 4 遍再循环)	8	180	63.17	67.39	4.92	37.11	沉淀物再次形成
*在每 8h 后, 打开反应器, 根据 GC 来分析反应混合物, 且添加额外的 MC 来组成初始 MC 浓度。在达到期望的反应温度后, 去除过多的甲醇, 以便将 MC:MeOH 的比值调整至 1:1.5。开始 N ₂ 和 MeOH 气提, 且继续反应另外 8h。							

[0076] 根据再循环实验, 可以观察到: NH₃ 在初始的反应混合物中冒泡后, Sm (CF₃SO₃)₃ 沉淀。初始通过 90 °C 情况下的 N₂ 气提, 该沉淀物可以溶解, 但是在反应后, 沉淀物的性质发生变化。在回流温度的情况下, 即使在持续很长时间的 N₂ 冒泡后, 该沉淀物也不可以再溶解。但是一旦添加三氟甲烷磺酸, 沉淀物就溶解, 且就重新获得原始的活性度。这表明: 沉淀的催化剂原位具有活性, 而总的钆量分布在溶液中和分布在沉淀的催化剂中, 总的 Sm 成分没有任何损失。

[0077] 实例 3: 2L 的 CSTR 上建立和再循环的从小型的气泡塔中进行的催化剂再生

[0078] 在气泡塔中进行 MC 至 DMC 的反应期间, Sm (NO₃)₃ 催化剂沉淀, 且其活性大幅下降。为了使催化剂恢复活性, 从反应器中获取含有沉淀催化剂的液体流, 并且使该液体流减压。然后, 过滤该液体流, 且恢复 4.85g 的固体催化剂。使用 3.23g 的 HNO₃ (69.9% 纯度) 来处理固体催化剂以获得 4.79g 的深棕色固体。使用甲醇来处理该深棕色固体, 并且过滤该深棕色固体

以获得3.55g的固体 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 催化剂。

[0079] 使用该催化剂以通过实施在2L的CSTR上进行的且在下面呈现的标准反应来确认其活性度。表格4中给出结果。

[0080] 实例3

[0081] 将228g (304mmol) 的氨基甲酸甲酯 (MC) 和146g (4562mmol) 的甲醇与3.55g的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (使用气泡塔反应器从在MC至DMC的反应中获得的沉淀物中再生的催化剂) 充入2000ml的反应器, 该反应器从进气阀连接至氮储存器。该储存器通过设定在400psi的恒压调节器安装至反应器。背压调节器在出气阀处安装至反应器。背压调节器设定在390psi。恒压调节器和背压调节器之间维持10psi的压差以确保氮的正流动。这将有助于进行 CH_3OH 以及反应期间形成的 NH_3 的气提。然后, 使用位于400psi的氮氛围来加压反应器, 且在加热前, 将25ml的甲醇添加至反应器。此时, 关闭进气阀, 同时保持出气阀打开。在非常缓慢的搅拌条件下将成分加热至 180°C 。在达到该温度后, 打开进气阀。反应持续8h。在此时间段内, 由于设定的氮的正压力, 驱逐甲醇以及 NH_3 。将甲醇以及溶解的 NH_3 收集在连接至BPR出口的捕集器 (使用冰和盐的混合物来冷却) 中。在反应完成后, 将反应器冷却至室温。通过气相色谱分析来分析来自贮藏罐以及来自捕集器的反应混合物。根据GC分析, 在反应中观察到 (表格4): 氨基甲酸甲酯的转换率为52.2%, DMC的选择性为63.4%, 且MMC的选择性为4.2%。

[0082] 上面实例中再生的催化剂的重新获得的活性度显示出催化剂也能够以不连续的模式再循环。

[0083] 表格4: 使用从沉淀的催化剂中再生的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ 进行DMC合成

[0084]

条目	催化剂	时 间 (h)	温 度 ($^\circ\text{C}$)	MC 转换 率 (%)	DMC 选 择性 (%)	MMC 选 择性 (%)
1	从气泡塔反应器中恢复的沉淀物中再生的 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$	8	180	52.2	63.4	4.2

[0085] 实例4: 管状反应器中的催化剂再循环和再生的详细工艺

[0086] 将尿素在醇中溶解的溶液存储在尿素+醇供给罐 (1) 中, 该溶液通过泵 (31) 被泵送到管状反应器 (3)。将醇存储在罐 (2) 中, 并且在加热器 (5) 中使醇蒸发/过热。过热醇 (流20) 能够用作气提剂。通过使用过热醇/合适的气提剂进行气提来在气提塔 (4) 中去除尿素醇解期间产生的氨, 且借助于泵 (9) 将剩余的溶液 (尿素+烷基氨基甲酸酯+醇, 流19) 发送至碳酸二烷基酯反应器 (11)。然后, 在冷却器 (6) 中使气提塔 (4) 的顶部流冷却下来, 并且在罐 (7) 中对该顶部流进行闪蒸。然后, 能够将含有氨的顶部流 (22) 发送至净化系统。液相形成罐 (7) 暂时存储在罐 (8) 中, 但要通过泵 (10) 作为醇回流 (流23) 被泵送到碳酸二烷基酯反应器 (11)。也将含有过热醇的其它流 (20) 发送至碳酸二烷基酯反应器 (11)。将来自反应器的底部的产品存储在底部产品存储罐 (16) 中, 并且使顶部流通过冷凝器 (12)、闪蒸罐 (13) 以最终存储在顶部产品存储罐 (15) 中。顶部产品的一些部分通过泵 (14) 再循环回到反应器。

[0087] 使用虚线示出催化剂的再生和恢复环路。从反应器中获取含有反应器成分的流(流24),并且在过滤/沉淀罐(17)中可选地使用氨(流25)来处理它。将含有液相的流(流26)发送回反应器,且将主要含有固相浆体的流(流27)发送至再生罐(18)。这里,使用适当的酸(流28)来处理该浆体以再生催化剂,然后将再生的催化剂流(流30)发送回反应器(11)。从液相中取出清洗流(流29)以避免不想要的产物累积在反应器中,该产物得到适当处理。

[0088] 本发明的优势

[0089] • 开发出的工艺的主要优势在于:方法简单,且能够方便地与整体制造工艺集成。

[0090] • 再生催化剂的活性度比得上新鲜催化剂。

[0091] • 用于碳酸二烷基酯的合成工艺中的催化剂的再生和恢复工艺方便地集成在碳酸二烷基酯的整体制造流程图内。

[0092] • 工艺给出了一种方便的方式,用来建立和维持对于期望的碳酸二烷基酯的一致的活性度和选择性。

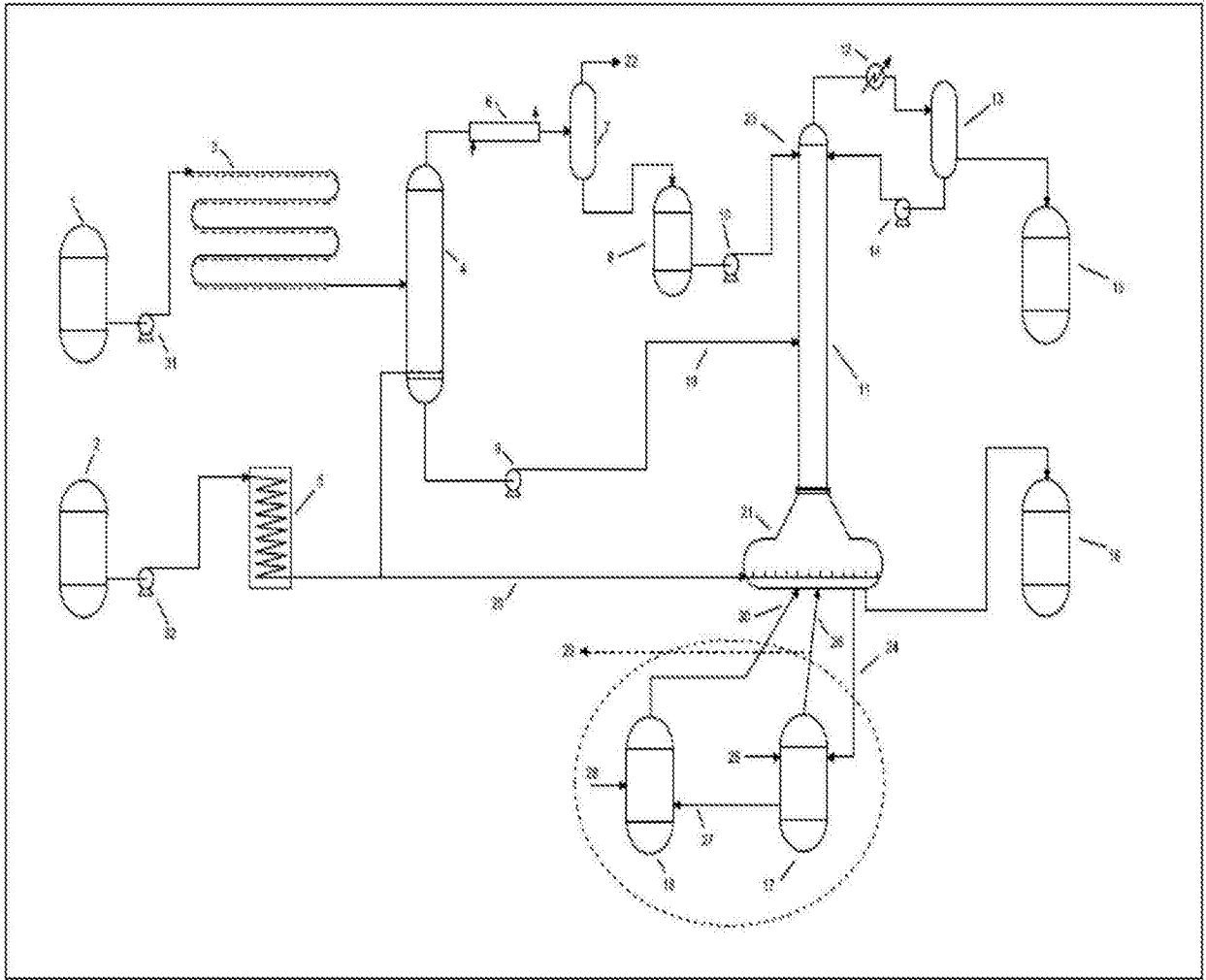


图1