

## 气液鼓泡床反应器、反应系统以及合成碳酸酯的方法

### 技术领域

本发明涉及一种气液鼓泡床反应器，更具体而言涉及用于合成碳酸酯的气液鼓泡床反应器、反应系统，以及采用该反应系统合成碳酸酯的方法，更进一步而言涉及一种利用环氧烷烃和二氧化碳来合成碳酸酯的方法。

### 背景技术

10 碳酸酯为碳酸分子中两个羟基(-OH)的氢原子部分或全部被烷基取代后的化合物。遇到强酸会分解为二氧化碳和醇。

碳酸酯可应用于很多方面，碳酸二甲酯可作为甲基化试剂，焦碳酸二甲酯可作为防腐剂，聚碳酸酯可用作高分子材料，碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯可以作为极性溶剂使用。

15 以碳酸酯为例，在现有技术中，其合成的方式主要有三种，分别为光气法、酯交换法以及环氧烷烃与二氧化碳加成法。

光气法是指用醇或酚类与光气反应来制备碳酸酯的方法，这是以前常用的制取碳酸酯的方法，但是由于光气毒性很强并会对环境造成严重的污染，该方法在发达国家已被禁止使用，故此该方法正逐渐被  
20 其他污染较少的方法所替代。

酯交换法是指碳酸二烷基酯和烷二醇的酯交换反应而制备碳酸酯的方法，该方法的关键是需要找到合适的催化剂。但是该方法原材料价格较为昂贵，催化剂的效率较低。

环氧烷烃和二氧化碳加成法是指环氧烷烃与二氧化碳在催化剂的  
25 作用下进行反应生成碳酸酯。该反应是放热、体积缩小的反应，低温、高压有利于反应的进行。该反应的体系主要有均相催化体系和多相催化体系，催化剂的选用也是该反应能否顺利进行的关键。

现如今能源危机的加重，对二氧化碳的合理利用有利于节约能源的可持续发展。碳酸酯合成反应中，将二氧化碳作为反应原料，有着  
30 很好的实用意义。采用环氧烷烃与二氧化碳反应制备碳酸酯有两种体系，分别为均相体系和非均相体系。均相体系有着产物难分离、催化剂用量大等问题，其发展受到一定的限制，非均相法因有利于反应产

物和催化剂的分离，催化剂再生简便并能够多次循环使用，有较好的工业价值。

CN106588862A 公开了一种碳酸乙烯酯提纯工艺及提纯系统，分别采用了连续精馏塔和间歇精馏塔。首先将粗产品通入连续精馏塔中，  
5 顶部脱除轻组分，底部脱除重组分，侧线采出提纯品，将提纯品通入间歇精馏塔，顶部脱除轻组分，侧线采出碳酸乙烯酯产品，该工艺生产过程中，脱除的轻组分中的碳酸乙烯酯并没有进行回收，产品收率低。

CN102675276A 公开了一种碳酸乙烯酯自控平稳连续生产工艺，其  
10 控制中心通过数据回馈线路收集感应器测得的流速、流量、浓度、压力、温度等数据，综合后通过指令输出线路传递到效应器，控制高压计量泵的开启、流速、流量，以达到平衡连续生产的目的。但该生产工艺使用了均相催化剂，有较大的局限性。

通过现有的气液反应器制备碳酸酯时，仍然存在原料反应不充分、  
15 转化效率低的问题。另外，由于二氧化碳作为反应物需要引入到反应器中，二氧化碳的引入又会导致泵的气缚。进而，由于气液反应中气体的引入，导致液位波动大，采用传统的液位计很难准确判断反应器的实际液位，极易造成“满罐”状态，从而对反应的运行造成不良影响。这些都会影响反应物的转化率，进而影响最终合成的碳酸酯的收率、  
20 纯度等。

## 发明内容

本发明的发明人经过深入地研究，结果发现，通过使用本发明的气液鼓泡床反应器，可以解决上述现有技术中存在的技术问题，进而，  
25 通过使用本发明的反应系统，可以解决上述现有技术中存在的技术问题。进而，本发明的发明人还发现了一种制备碳酸酯的方法。

具体而言，本发明提供以下技术方案。

根据本发明的一个方面，提供了一种气液鼓泡床反应器，其包括液体分布器、位于液体分布器下方的气体分布器、催化剂床层和催化  
30 剂支撑板以及任选的拦截滤网，所述反应器的顶部设有气体出口；反应器上设有与液体分布器相连的进料口，与气体分布器相连的气体入口，在底部设有出料口，优选所述催化剂床担载有非均相催化剂。

根据本发明的一个方面，提供了一种反应系统，其包括本发明的气液鼓泡床反应器和副反应器，所述副反应器的进料口连接于气液鼓泡床反应器的出料口，优选的是所述副反应器为固定床反应器，优选所述气液鼓泡床反应器和所述副反应器的气相空间相通。

- 5 根据本发明的一个方面，提供了一种合成碳酸酯的方法，其采用上述本发明的所述的气液鼓泡床反应器，其包括如下步骤：使环氧烷烃和第一股二氧化碳气体与来自反应器的循环物流混合，经由进料口进入反应器的液体分布器；使第二股二氧化碳气体经由气体入口进入反应器的气体分布器；所述第二股二氧化碳气体向上与向下的物流混合在催化剂存在下进行反应，得到含碳酸酯的液体物流，优选所述催
- 10 化剂为非均相催化剂。

- 根据本发明的一个方面，提供了一种合成碳酸酯的方法，其采用本发明上述的反应系统，其包括如下步骤：将所述含碳酸酯的液体物流经冷却器降温后分为第一物流和第二物流；使第一物流作为循环物
- 15 流，依次经过循环泵、混合器和溶解器进入气液鼓泡床反应器的进料口；将环氧烷烃引入到混合器内，使其与所述循环物流混合；将第一股二氧化碳气体引入到溶解器内，使其与所述循环物流混合；使第二股二氧化碳气体进入气液鼓泡床反应器的气体分布器；所述第二股二氧化碳气体向上与向下的液相物流混合在催化剂存在下进行反应，得
- 20 到含碳酸酯的液体物流，优选所述催化剂为非均相催化剂；使第二物流进入副反应器继续反应，得到碳酸酯。

### 发明效果

- 通过本发明的气液鼓泡床反应器和使用气液鼓泡床反应器合成碳
- 25 酸酯的方法，可以使二氧化碳气体在循环物流中充分溶解，从而减少了或避免了二氧化碳在反应器内的溶解时间，可以提高二氧化碳和环氧烷烃的转化效率，在缩短反应时间的同时，提高碳酸酯的产率，由此可以高效且高收率地制备碳酸酯，可以以高纯度得到碳酸酯产物。
- 并且，本发明的气液鼓泡床反应器还可以避免二氧化碳气体对于循环
- 30 泵造成的气缚。

通过本发明的反应系统和使用反应系统合成碳酸酯的合成方法，在具有上述本发明气液反应器的优异效果的同时，可以有效地防止二

氧化碳对于循环泵造成的气缚，并且，可以解决鼓泡床反应器中溢流导致的对生产率的影响、并且可以提高碳酸酯的收率。另外，通过本发明的反应体系，可以解决在气液鼓泡床中的反应过程存在返混问题，使得环氧烷烃物料得到充分地转化，提高碳酸酯的产率。

- 5       另外，通过本发明的反应系统和使用反应系统合成碳酸酯的合成方法，可以使碳酸酯粗产物经过2塔(脱轻塔和脱重塔)进行连续精馏，从脱重塔顶部侧线得到大部分电子级产品，轻组分和重组分再经过间歇塔进一步提纯，由此，不但提高碳酸酯的收率，而且可以提高各级别的碳酸酯的纯度。

10

### 附图说明

图1为本发明用于合成碳酸酯的系统示意图。

图2为本发明用于合成碳酸酯的分离单元示意图。

- 图中，I为鼓泡床反应器，II为循环泵，III为混合器，IV为溶解  
15 器，V为冷凝器，VI为冷却器，VII为副反应器，XII为分离单元，VIII为闪蒸设备，IX为脱轻塔，X为脱重塔，XI为间歇塔；1为二氧化碳；2为环氧烷烃；3为循环物料；4为二氧化碳；5为循环物料；6为循环物料；7为第二物流；8、20为粗产品；9为含微量环氧烷烃的二氧化碳气体；10为冷凝液；11为闪蒸设备的塔釜液体；12为脱轻塔的轻组分；13为脱轻塔的塔釜液体；14为脱重塔的轻组分；15为碳酸酯和重组分的混合物；16为电子级碳酸酯；17为间歇塔的轻组分或者碳酸酯  
20 优级品或者电子级碳酸酯；18为重组分；19为闪蒸气体。

### 具体实施方式

- 25       下面对本发明的具体实施方式进行详细说明，但是需要指出的是，本发明的保护范围并不受这些具体实施方式的限制，而是由附录的权利要求书来确定。

- 当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时，该词头导出的  
30 对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些，但也包括目前还不常用，却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

在本说明书的上下文中，除了明确说明的内容之外，未提到的任

何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。而且，本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合，由此而形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分，而不应被视为是本文未曾披露或预期过  
5 的新内容，除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。

本发明提供一种气液鼓泡床反应器，其包括液体分布器、位于液体分布器下方的气体分布器、催化剂床层和催化剂支撑板以及任选的拦截滤网，所述反应器的顶部设有气体出口；反应器上设有与液体分布器相连的进料口，与气体分布器相连的气体入口，在底部设有出料  
10 口，优选所述催化剂床层承载有非均相催化剂。

本发明中，气液反应并非限定于起始原料需要为气相和液相，而是指反应以气液方式进行，例如可以是一者的反应物为气相，另一者的反应物存在于液相中。本发明的气液反应器优选用于碳酸酯的制备，特别优选用于通过环氧烷烃和二氧化碳加成法在非均相催化剂的存在  
15 下，制备碳酸酯的反应。

本发明的气液鼓泡床反应器中，设置有催化剂床层，通过鼓泡式反应，可以强化气相、液相和作为催化剂的固相的三相在催化剂床处进行接触，发生反应，使得催化剂床层内部温度均匀，并且，可以提高环氧烷烃的转化率。

20 更具体而言，本发明的气液鼓泡床反应器上，在顶部具有气体出口，反应器上设置有进料口和气体入口，在反应器底部设置出料口，气体入口位于进料口的相对下方。

其中，反应器顶部的气体出口用于反应物流中气态物质的排出。此处反应器顶部并不意味着气体出口就一定位于反应器顶壁上，还包括侧壁上靠近反应器的上部的位置(只要在反应液面以上即可)，例如在  
25 反应器的侧壁上的尽可能靠近反应器顶部的位置。

进料口用于液态物流(例如，原料、反应循环物流)的进料。其可以设置于反应器侧壁上，也可以设置于反应器顶上，优选设置于反应器侧壁上。

30 气体入口用于气态物流(例如，二氧化碳)的进料。通过将气体入口设置在进料口的下方，在气态物流进入反应器后，可以实现气液物流的充分混合。其可以设置于反应器侧壁上，也可以设置于反应器底部，

优选设置于反应器侧壁上并位于相对于进料口下方的位置。

反应器底部的出料口用于出料反应产物流和循环物流。此处，反应器底部并不意味着出料口就一定位于反应器底壁上，还包括侧壁上靠近反应器的下部的位置(只要在反应液面以下即可)，例如在反应器的侧壁上的尽可能靠近反应器底部的位置。

在本发明的气液鼓泡床反应器中，设置有与进料口相连的液体分布器以及与气体入口相连的气体分布器。气体分布器位于液体分布器的下方。气体分布器和液体分布器的设置都是为了实现气态物流和液态物流的充分接触。

10 在本发明的一个实施方式中，液体分布器位于反应器上部，在进行反应时，其可以露出在反应液面上，还可以沉没在反应液面以下。

在本发明的一个实施方式中，气体分布器位于反应器中部或下部，在进行反应时，气体分布器沉没在反应液面以下。

在本发明的气液鼓泡床反应器中，还设置有催化剂床层，该催化剂床层用于担载反应用非均相催化剂。在环氧烷烃和二氧化碳的反应中，可以采用均相催化剂或非均相催化剂。优选采用非均相催化剂。

在本发明的一个实施方式中，反应器中，设置有用以担载/支撑催化剂床层的催化剂支撑板。该催化剂支撑板还可以有效地阻止二氧化碳进入循环泵，避免循环泵的气缚。

20 所述催化剂支撑板优选为不锈钢材质，可以为格栅状或丝网状，可设置为平面或非平面。

在本发明的一个实施方式中，在反应器内还可以设置有拦截滤网，拦截滤网设置在反应器上部，高于催化剂床层，防止气体释放过程夹带着固体催化剂，堵塞管道。

25 在本发明的一个实施方式中，在反应器上还设置有液体入口，该液体入口用于回流由气体出口排出的气态物质被冷凝后的反应物流。液体入口可以位于反应器顶部，也可以位于反应器侧壁上。优选位于反应器侧壁上。

在本发明的一个实施方式中，所述气体分布器优选为管状分布器。30 通过使用管状分布器，保证了气体上升及液体下降的通道，减小了床层的压降。

在本发明的一个实施方式中，在气液鼓泡床反应器中可以设置搅

拌装置。在不损害本发明的效果的范围内，该搅拌装置可以是本领域公知的任何搅拌装置。

在本发明的一个实施方式中，气液鼓泡床反应器进一步包括：循环泵，其位于所述反应器的出料口和进料口之间；混合器，其位于所述循环泵和反应器的进料口之间，并设有反应物入口；溶解器，其位于所述混合器和反应器的进料口之间，并设有反应气体入口，所述循环泵、混合器和溶解器依次通过管线连接。

根据本发明的一个实施方式，所述气液鼓泡床反应器进一步包括：冷却器，其位于反应器出料口至进料口的循环物流的管线上。所述冷却器用于反应器中反应体系的降温。优选的是，所述冷却器位于反应器的出料口和循环泵之间的管线上。

在本发明的一个实施方式中，所述循环泵设有进料口和出料口；所述进料口与反应器的出料口相连，所述出料口与混合器的进料口相连。在本发明的一个实施方式中，冷却器位于反应器的出料口和循环泵之间时，所述冷却器设有进料口和出料口，所述进料口与反应器的出料口相连，所述出料口与循环泵的进料口相连。

在本发明的一个实施方式中，所述混合器设有进料口、出料口和反应物入口；所述进料口与循环泵的出料口相连，所述出料口与溶解器的进料口相连，所述反应物入口用于接收反应物原料。

在本发明的一个实施方式中，所述溶解器设有进料口、出料口和反应气体入口；所述进料口与混合器的出料口相连，所述出料口与反应器的进料口相连，所述反应气体入口用于接收反应气体。

在本发明的一个实施方式中，在所述溶解器和混合器内可以采用本领域公知的化工填料的方式来增加扰动混合。

本发明中，通过在循环泵的下游设置溶解器。可以避免由于气体导致的循环泵的气缚，避免反应过程中由气缚导致的操作不稳定的问题。进而，通过将冷却器设置在循环泵之前，可以进一步避免循环泵的气缚。

在本发明的气液鼓泡床反应器用于由二氧化碳和环氧烷烃进行碳酸酯的合成时，在所述混合器的入口引入环氧烷烃；在溶解器的入口用于引入二氧化碳的一部分。

由二氧化碳和环氧烷烃进行碳酸酯的合成时，二氧化碳与环氧烷

烃的反应是溶解反应，溶解过程是整个反应的控制步骤，若单纯的采用鼓泡反应器，反应时间相对较长。另外，二氧化碳在碳酸酯和环氧烷烃中均有溶解，其中在碳酸酯中的溶解度可达 10-20 质量%浓度。另外，在利用本发明的气液鼓泡床反应器进行碳酸酯的制备时，通过溶解器，在二氧化碳进入反应器前，使一部分二氧化碳气体在循环物流中充分溶解，使循环物流中的二氧化碳含量增加，从而减少了或避免了二氧化碳在反应器内的溶解时间，提高了反应转化率，使得反应的转化率可以达到 99%以上。另外，本发明中，通过在混合器的下游设置溶解器。可以提高二氧化碳在溶质(环氧烷烃)中的溶解，提高进入到反应器中的循环物流的二氧化碳浓度，由此，可以进一步提高反应转化率。

根据本发明的一个实施方式，所述气液鼓泡床反应器进一步包括：冷凝器，其与所述反应器的气体出口相连。所述冷凝器用于冷凝来自反应器的气态物质，并将冷凝后的液态物质通过反应器的液体入口回流至鼓泡床反应器中。

在本发明的一个实施方式中，所述冷凝器设有进气口、出气口和出液口；所述进气口与反应器的气体出口相连，所述出液口与所述反应器的液体入口相连。

根据本发明的另一个方面，提供了一种合成碳酸酯的方法，其采用本发明上述的气液鼓泡床反应器，其包括如下步骤：

使环氧烷烃和第一股二氧化碳气体与来自反应器的循环物流混合，经由进料口进入反应器的液体分布器；

使第二股二氧化碳气体经由气体入口进入反应器的气体分布器；

所述第二股二氧化碳气体向上与向下的物流混合在催化剂存在下进行反应，得到含碳酸酯的液体物流。

在本发明的一个实施方式中，从反应器的出料口流出的循环物流流经冷却器、循环泵后，在混合器与从混合器入口引入的环氧烷烃混合后，在溶解器与从溶解器入口引入的第一股二氧化碳混合，经由进料口进入反应器的液体分布器。

在本发明的一个实施方式中，使反应器气体物质进入冷凝器，进行气液分离，得到的液体经由液体入口返回到气液鼓泡床反应器。

在本发明的一个实施方式中，以向反应器导入的二氧化碳的总质

量为基准，所述第一股二氧化碳气体和第二股二氧化碳气体的分配比为(1-50): (50-99)，优选为(10-50): (50-90)。

在本发明的一个实施方式中，在制备碳酸酯初始时，可以使用溶剂，也可以不使用溶剂。作为溶剂可以使用各种碳酸酯，优选该溶剂与所要制备的碳酸酯相同。开始制备后，由于所制备的碳酸酯本身可以作为反应溶剂，因此，在制备过程中，可以另行进一步添加新鲜溶剂，也可以不添加，而直接以所制备的碳酸酯作为反应溶剂。

本发明中，循环物流是指来自于鼓泡床反应器的物流，其中包含反应溶剂、反应原料、反应中间体、反应产物(其可以为反应溶剂)等。本发明中，在主反应器外部使反应物流循环时，由于温度的变化、作为反应物的环氧烷烃和二氧化碳的引入，循环物流的组成会发生变化。本发明中无意限定循环物流的组成。

本发明中，环氧烷烃可以采用环氧乙烷、环氧丙烷、1,3-环氧丙烷、环氧丁烷等。但不限于此。

在本发明的一个实施方式中，在进行上述合成碳酸酯的方法中，所述鼓泡床反应器中使用的催化剂为非均相催化剂，催化剂的密度与反应物(液体环氧烷烃和碳酸酯的混合物)的密度之比为 0.3-2，优选为 0.5-1.5。作为催化剂的种类，可以使用本领域常规使用的那些，例如树脂类催化剂。

催化剂的密度与反应物的密度接近，在气液混合反应过程中呈悬浮状态，有利于反应器内气体的分布；若催化剂的密度过大，气体分布器会被催化剂包裹住，催化反应效果差。

在由环氧烷烃和二氧化碳合成碳酸酯的反应中，目前工业中最常用的催化剂是均相催化剂，因此无论是在循环物流还是反应产物中，均存在催化剂，因此反应后，需要有催化剂的分离回用的过程，增加了工艺的复杂程度和操作的难度。本发明采用非均相催化剂，在反应器内将催化剂与反应物及反应产物直接分离，避免了后续因分离催化剂而增加额外的设备和能耗。并且，本发明的反应器中，催化剂床层的设置可以强化气相、液相和作为催化剂的固相的三相在催化剂床处进行接触，发生反应，使得催化剂床层内部温度均匀，并且，可以提高环氧烷烃的转化率。

在本发明的一个实施方式中，所述鼓泡床反应器通过冷却器采用

外循环撤热的方式进行热量调控，催化剂床层温度由循环泵的循环量控制。以质量计，循环量为环氧烷烃进料量的 10-100 倍。

反应器顶部出来的气体会夹带少量环氧烷烃和碳酸酯，碳酸酯在 40℃ 以下容易结晶析出，造成管道或阀门堵塞。因此，本发明将鼓泡床反应器顶部的气体经过冷凝器冷凝后由气体压力控制器排出气体吸收装置，冷凝温度不小于 40℃。

在本发明的一个实施方式中，所述环氧烷烃和二氧化碳的反应摩尔比为本领域常用的范围，例如二氧化碳与环氧烷烃摩尔比可以为 1:1-10:1，优选为 1:1-2:1。

10 在本发明的一个实施方式中，所述环氧烷烃和二氧化碳的反应温度、压力等可以使用本领域常规的那些。例如反应压力可以为 1-10MPa(表压)，反应温度可以为 80-300℃。

在本发明的另一方面，提供一种反应系统，其包括本发明上述的气液鼓泡床反应器(本发明中有时也称为主反应器)和副反应器，所述副反应器的进料口连接于气液鼓泡床反应器的出料口。

在本发明的一个实施方式中，所述副反应器可以为本领域中常规选择的反应器，只要能完成反应物流中反应物(例如二氧化碳和环氧烷烃)的反应即可。由于可以不用向副反应器中引入气体反应物，因此，所述副反应器可以不具有反应气体入口。在本发明的一个实施方式中，  
20 所述副反应器优选为固定床反应器。

在本发明的一个实施方式中，无需向副反应器引入新鲜的(额外的)反应原料。

在本发明的一个实施方式中，所述副反应器的进料口经由连接管线连接于主反应器出料口和循环泵之间。本发明的一个实施方式中，  
25 所述主反应器具有冷却器的情况下，所述副反应器的进料口经由连接管线连接于主反应器的冷却器和循环泵之间。

在本发明的一个实施方式中，所述副反应器的顶部设有气体出口，副反应器的底部设有出料口，进料口与主反应器的出料口相连。此处副反应器顶部的气体出口并不意味着气体出口就一定位于反应器顶壁上，还包括侧壁上靠近反应器的上部的位置(只要在反应液面以上即可)，例如在反应器的侧壁上的尽可能靠近反应器顶部的位置。副反应器底部的出料口并不意味着出料口就一定位于反应器底壁上，还包括侧  
30

壁上靠近反应器的下部的位置(只要在反应液面以下即可),例如在反应器的侧壁上的尽可能靠近反应器底部的位置。副反应器的进料口可以设置于反应器侧壁上,也可以设置于反应器顶上,优选设置于反应器侧壁上。

5       主反应器内由于气体和液体逆流接触,反应过程存在返混,导致物料(例如含环氧烷烃的物料)不能完全转化。故本发明在副反应器内无需通入新鲜的(额外的)反应原料(例如二氧化碳、环氧烷烃),而是使来自主反应器的反应产物中饱和溶解的反应物(例如二氧化碳与环氧烷烃)继续反应,类似平推流的方式在副反应器内反应。由此,可以进一步  
10   提高反应物转化率。

另一方面,在利用本发明的反应系统,通过二氧化碳和环氧烷烃合成碳酸酯时,二氧化碳通入反应器后,由于密度差的影响,液位波动大,采用传统的液位计很难准确判断反应器的实际液位,极易造成“满罐”状态,因此在本发明的优选实施方式中,通过使主反应器的出料  
15   口通过管线连接于反应器的进料口,使得主反应器和副反应器串联,且两个反应器的气相空间相通,主反应器的液体通过溢流方式进入副反应器。此时,副反应器的进料口位置不低于主反应器的催化剂床层的装填高度,不高于主反应器液体分布器的高度。

在本发明的一个实施方式中,所述主反应器和所述副反应器串联,  
20   且气相空间相通,主反应器的液体通过溢流方式进入副反应器。在本发明的一个实施方式中,副反应器的进料口位置不低于主反应器的催化剂床层的装填高度,不高于主反应器液体分布器的高度。

在本发明的一个实施方式中,所述副反应器的气体出口连接于上述冷凝器。更具体而言,所述冷凝器用于冷凝来自副反应器的气态物  
25   质,并将冷凝后的液态物质通过主反应器的液体入口回流至主反应器中。

在本发明的一个实施方式中,所述冷凝器的进气口与副反应器的气体出口相连。副反应器顶部出来的气体会夹带少量环氧烷烃和碳酸酯,碳酸酯在 40℃ 以下容易结晶析出,造成管道或阀门堵塞。本发明  
30   将副反应器顶部的气体经过冷凝器冷凝后由气体压力控制器排出气体吸收装置,冷凝温度不小于 40℃。

根据本发明的一个实施方式,所述反应系统还包括:分离单元,

其与所述副反应器的出料口相连。

在本发明的一个实施方式中，所述分离单元包括：

闪蒸设备，其进料口与副反应器的出料口相连；

脱轻塔，其进料口与闪蒸设备的出料口相连；

5 脱重塔，其进料口与脱轻塔の出料口相连；

间歇塔，其进料口与所述脱轻塔和脱重塔的气体出口相连。

在本发明的一个实施方式中，所述闪蒸设备可以使用本领域常规的闪蒸设备，优选选自闪蒸罐、闪蒸塔和薄膜蒸发器，在常压或负压连续操作。所述闪蒸设备优选设置盘管或夹套加热，加热温度为  
10 110-160℃。

在本发明的一个实施方式中，脱轻塔、脱重塔和间歇塔都可以使用本领域常规的脱轻塔、脱重塔和间歇塔。

在本发明的一个实施方式中，所述脱轻塔可以使用本领域常规的脱轻塔，其操作压力为 0-5KPa，塔釜温度小于 160℃，优选小于 150  
15 ℃，连续操作。

在本发明的一个实施方式中，所述脱重塔可以使用本领域常规的脱重塔，其操作压力为 0-5KPa，塔釜温度小于 160℃，优选小于 150℃，连续操作。本发明的一个实施方式中，可以根据需要从脱重塔侧线取出产品。

20 在本发明的一个实施方式中，脱轻塔和脱重塔得到的轻组分、脱重塔塔釜液分别进入间歇塔进一步分离，塔顶得到轻组分，塔釜得到重组分。所述间歇塔可以使用本领域常规的间歇塔，其操作压力为 0-5KPa，塔釜温度小于 160℃，优选小于 150℃，进行间歇操作。

上述分离单元的结构形式、填料选择均以分离系统压降最小、塔  
25 釜温度最低为前提进行设计。

本发明另一方面提供一种合成碳酸酯的方法，其采用上述本发明所述的反应系统，其包括如下步骤：

将所述含碳酸酯的液体物流经冷却器降温后分为第一物流和第二物流；

30 使第一物流作为循环物流，依次经过循环泵、混合器和溶解器进入气液鼓泡床反应器(本发明中也称为主反应器)的进料口；

将环氧烷烃加入到混合器内，使其与所述循环物流混合；

将第一股二氧化碳气体加入到溶解器内，使其与所述循环物流混合；

使第二股二氧化碳气体进入气液鼓泡床反应器的气体分布器；

所述第二股二氧化碳气体向上与向下的液相物流混合在催化剂存  
5 在下进行反应，得到含碳酸酯的液体物流，

使第二物流进入副反应器继续反应，得到碳酸酯。

在本发明的一个实施方式中，在合成碳酸酯的方法中，还包括以下步骤：使主反应器和副反应器的气体物质进入冷凝器，进行气液分离，得到的液体经由液体入口返回到主反应器。

10 在本发明的一个实施方式中，副反应器中不通入新鲜的(额外的)二氧化碳和环氧烷烃原料。在本发明的一个实施方式中，撤热方式优选夹套和/或盘管，副反应器的反应产物为不包括催化剂的碳酸酯粗产品。

本发明中，采用上述本发明所述的反应系统来进行合成碳酸酯的方法时，以向主反应器导入的二氧化碳的总质量为基准，所述第一股  
15 二氧化碳气体和第二股二氧化碳气体的分配比为(1-50): (50-99)，优选为(10-50): (50-90)。

上述采用本发明的反应系统来进行合成碳酸酯的方法中，循环物流是指来自于主反应器的物流，其中包含反应溶剂、反应原料、反应  
20 中间体、反应产物(其可以用作反应溶剂)等。本发明中，在主反应器外部使反应物流循环时，由于温度的变化、作为反应物的环氧烷烃和二氧化碳的引入，循环物流的组成会发生变化。本发明中无意限定循环物流的组成。

上述采用本发明的反应系统来进行合成碳酸酯的方法中，环氧烷  
25 烃可以采用环氧乙烷、环氧丙烷、1,3-环氧丙烷、环氧丁烷等。但不限于此。

在本发明的一个实施方式中，在进行上述合成碳酸酯的方法中，所述主反应器中使用的催化剂为非均相催化剂，催化剂的密度与反应物(液体环氧烷烃和碳酸酯的混合物)的密度之比为 0.3-2，优选为  
30 0.5-1.5。作为催化剂的种类，可以使用本领域常规使用的那些，例如树脂类催化剂。

催化剂的密度与反应物的密度接近，在气液混合反应过程中呈悬

浮状态，有利于反应器内气体的分布；若催化剂的密度过大，气体分布器会被催化剂包裹住，催化反应效果差。

在本发明的一个实施方式中，所述方法还包括使副反应器得到的碳酸酯粗产品进入分离单元，具体包括如下步骤：

- 5 使碳酸酯粗产品进入闪蒸设备处理，得到液体物料和气体，气体排放；

使闪蒸设备得到的液体物料进入脱轻塔处理，得到塔顶轻组分和塔釜液体；

- 10 使脱轻塔得到的塔釜液体进入脱重塔处理，得到塔顶轻组分、电子级碳酸酯、碳酸酯优级品、碳酸酯和重组分的混合物，或者得到轻组分、电子级碳酸酯、碳酸酯和重组分的混合物；

使脱轻塔和脱重塔得到的轻组分、脱重塔塔釜液进入间歇塔，得到轻组分、碳酸酯优级品和电子级碳酸酯、重组分。

- 15 在本发明的一个实施方式中，所述闪蒸设备可以使用本领域常规的闪蒸设备，优选选自闪蒸罐、闪蒸塔和薄膜蒸发器，在常压或负压连续操作。所述闪蒸设备优选设置盘管或夹套加热，加热温度为110-160℃。

- 20 在本发明的一个实施方式中，所述脱轻塔可以使用本领域常规的脱轻塔，其操作压力为 0-5KPa，塔釜温度小于 160℃，优选小于 150℃，连续操作；其塔顶轻组分包括二元醇及其同系物。

- 25 在本发明的一个实施方式中，所述脱重塔可以使用本领域常规的脱重塔，其操作压力为 0-5KPa，塔釜温度小于 160℃，优选小于 150℃，连续操作；其塔顶轻组分包括二元醇和碳酸酯；其进料位置以上侧线采出电子级碳酸酯，进料位置以下侧线采出碳酸酯优级品，塔釜采出重组分，或者塔釜直接采出碳酸酯和重组分的混合物。

- 30 在本发明的一个实施方式中，脱轻塔和脱重塔得到的轻组分、脱重塔塔釜液分别进入间歇塔进一步分离，塔顶得到轻组分，碳酸酯优级品和电子级碳酸酯，塔釜得到重组分。所述间歇塔可以使用本领域常规的间歇塔，其操作压力为 0-5KPa，塔釜温度小于 160℃，优选小于 150℃，间歇操作。

上述分离单元的结构形式、填料选择均以分离系统压降最小、塔釜温度最低为前提进行设计。

更具体而言，本发明用于合成碳酸酯的系统的工艺流程描述如下：

原料环氧烷烃流量计量后与主反应器循环物流混合后进入主反应器液体分布器；原料二氧化碳一部分流量控制溶于主反应器的循环物流，一部分流量控制进入主反应器气体分布器，主反应器的反应热采取外循环冷却撤热，反应产物以溢流方式进入副反应器继续反应，主、副反应器气相空间相连，经冷凝器冷凝后由气相压力控制排出，冷凝液回流至主反应器；副反应器的反应产物进入后续分离系统，先经闪蒸罐，不凝气去处理，液相进入脱轻塔，经脱轻塔，重组分由脱轻塔底部/或侧线进入脱重塔进一步分离；在脱重塔内底部获取优级碳酸酯和重组分的混合物，或者脱重塔进料位置下部采出碳酸酯优级品，塔釜采出碳酸酯和重组分的混合物，侧线采出可用于动力锂电池的电子级碳酸酯产品；经脱轻塔和脱重塔的轻组分、脱重塔塔釜液去间歇塔再处理，顶部不凝气去处理，顶部或侧线液体采出可进一步得到产品碳酸酯优级品和电子级碳酸酯。

根据本发明的方法，得到的电子级碳酸酯产品的收率不小于 70%，更优选不小于 85%。根据本发明的方法，针对性的解决了碳酸酯合成过程中，转化率低、循环泵气缚、运行不稳定、电子级产品收率低等问题，可应用于相关工业生产中。

## 20 实施例

下面通过实施例对本发明作进一步的阐述，但本发明不仅限于本实施例。

### 实施例 1

将 100kg/h 环氧乙烷经流量计量后与主反应器循环物流混合后进入主反应器；原料二氧化碳经流量控制 5kg/h 溶于主反应器的循环物流，115kg/h 进入主反应器气体分布器，气体分布器采用管状分布器；主反应器压力 1.5MPaG，温度 100℃，循环量 3000kg/h，反应器温升 40℃，反应产物以溢流方式进入副反应器继续反应，副反应器的操作条件与主反应器相同，温升小于 10℃，主、副反应器气相空间相连，可经外置冷凝器冷凝至 45℃后由气相压力控制排出，冷凝液回流至主反应器。主反应器的 EO 转化率  $\geq 85\%$ 。

副反应器的反应产物为含碳酸乙烯酯 99%，乙二醇 0.5%，二乙二醇 0.3%及其它同系物 0.2%，进入后续分离系统，先经闪蒸塔，闪蒸塔采用填料，填料类型为 BX500，填料高度 3m，常压操作，采用蒸汽加热，控制塔釜温度为 160℃，闪蒸后的不凝气去处理，液相进入脱轻塔；  
5 脱轻塔操作压力为 5kPa，控制塔釜温度为 160℃，脱轻塔釜液进入脱重塔进一步分离；脱重塔的操作压力为 5kPa，温度为 160℃，在脱重塔内底部获取优级碳酸乙烯酯，纯侧线采出可用于动力锂电池的电子级碳酸乙烯酯产品；经脱轻塔和脱重塔的轻组分、脱重塔釜液去间歇塔再处理，间歇塔操作压力为 5kPa，控制塔釜温度为 160℃，顶部不  
10 凝气去处理，顶部或侧线液体采出可进一步得到产品碳酸乙烯酯优级品和电子级碳酸乙烯酯。脱轻塔、脱重塔、间歇塔的填料类型为 BX500，填料高度为 12m。

通过以上分离，电子级产品收率 $\geq 70\%$ ，纯度 $\geq 99.99\%$ ，色度 $\leq 10$ ；  
优级品收率 $\geq 25\%$ ，纯度 $\geq 99.95\%$ ，色度 $\leq 20$ 。

15

#### 实施例 2

实施方式与实施例 1 相同，不同的是，原料二氧化碳经流量控制 20kg/h 溶于主反应器的循环物流，115kg/h 进入主反应器气体分布器。副反应器温升 $\leq 6^\circ\text{C}$ 。主反应器的 EO 转化率 $\geq 87\%$ ，副反应器的反应产  
20 物中碳酸乙烯酯的含量 $\geq 95\%$ 。

通过分离过程，电子级产品收率 $\geq 70\%$ ，纯度 $\geq 99.99\%$ ，色度 $\leq 10$ ；  
优级品收率 $\geq 25\%$ ，纯度 $\geq 99.95\%$ ，色度 $\leq 20$ 。

#### 实施例 3

实施方式与实施例 1 相同，不同的是，主反应器压力 2.0MPaG，  
25 温度 80℃，循环量 4000kg/h，反应器温升 25℃。主反应器的 EO 转化率 $\geq 90\%$ ，副反应器的反应产物中碳酸乙烯酯的含量 $\geq 95\%$ 。

通过分离过程，电子级产品收率 $\geq 70\%$ ，纯度 $\geq 99.99\%$ ，色度 $\leq 10$ ；  
优级品收率 $\geq 25\%$ ，纯度 $\geq 99.95\%$ ，色度 $\leq 20$ 。

30

#### 实施例 4

实施方式与实施例 1 相同，不同的是：

间歇塔操作压力 1kPa，塔釜温度 $\leq 155^{\circ}\text{C}$ ，填料型式 CY900，填料高度 12m，塔顶轻组分排出收集，侧线或/和塔釜返回脱轻塔。

通过分离过程，电子级产品收率 $\geq 70\%$ ，纯度 $\geq 99.99\%$ ，色度 $\leq 10$ ；  
优级品收率 $\geq 28\%$ ，纯度 $\geq 99.95\%$ ，色度 $\leq 20$ 。

5

#### 实施例 5

实施方式与实施例 1 相同，不同的是：

闪蒸设备采用闪蒸罐，操作压力 10kPa，温度控制  $120^{\circ}\text{C}$ ；

脱轻塔、脱轻塔和间歇塔操作压力 3kPa，塔釜温度 $\leq 155^{\circ}\text{C}$ ，填料  
10 型式 CY700，填料高度 15m；

以上精馏塔冷凝器均内置于精馏塔顶，塔釜采用薄膜蒸发器，强制循环。

通过以上分离，电子级产品收率 $\geq 75\%$ ，纯度 $\geq 99.99\%$ ，色度 $\leq 10$ ；  
优级品收率 $\geq 23\%$ ，纯度 $\geq 99.95\%$ ，色度 $\leq 20$ 。

15

#### 实施例 6

实施方式与实施例 1 相同，不同的是，原料二氧化碳经流量控制  
15kg/h 溶于主反应器的循环物流，100kg/h 进入主反应器气体分布器，  
主反应器压力 2.0MPaG，温度  $80^{\circ}\text{C}$ ，循环量 5000kg/h，反应器温升 15  
20  $^{\circ}\text{C}$ 。主反应器的 EO 转化率 $\geq 95\%$ ，副反应器的反应产物中碳酸乙烯酯  
的含量 $\geq 99.5\%$ 。

闪蒸塔操作压力 0.5kPa，塔釜温度 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ，填料型式 BX500，填料高度 4m；

脱轻塔操作压力 0.5kPa，塔釜温度 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ，填料型式 CY900，填  
25 料高度 18m；

脱重塔操作压力 0.5kPa，塔釜温度 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ，填料型式 CY900，填料高度 18m；

间歇塔操作压力 0.5kPa，塔釜温度 $\leq 150^{\circ}\text{C}$ ，填料型式 CY900，填料高度 10m，轻组分采出，浓缩后的碳酸乙烯酯返回脱轻塔。

30 以上精馏塔冷凝器均内置于精馏塔顶，塔釜采用薄膜蒸发器，强制循环。

通过以上分离，电子级产品收率 $\geq 85\%$ ，纯度 $\geq 99.99\%$ ，色度 $\leq 10$ ；

优级品收率 $\geq 13\%$ ，纯度 $\geq 99.95\%$ ，色度 $\leq 20$ 。

#### 实施例 7

实施方式与实施例 1 相同，不同的是，原料是环氧丙烷与二氧化碳，反应生成碳酸丙烯酯。主反应器的 PO 转化率 $\geq 85\%$ ，副反应器的反应产物中碳酸丙烯酯的含量 95%。

闪蒸设备采用闪蒸罐，操作压力 10kPa，温度控制 120℃；

脱轻塔、脱轻塔和间歇塔操作压力 1kPa，塔釜温度 $\leq 160^\circ\text{C}$ ，填料型式 CY700，填料高度 20m；

以上精馏塔冷凝器均内置于精馏塔顶，塔釜采用薄膜蒸发器，强制循环。

通过以上分离，电子级产品收率 $\geq 70\%$ ，纯度 $\geq 99.99\%$ ，色度 $\leq 10$ ；优级品收率 $\geq 25\%$ ，纯度 $\geq 99.5\%$ ，色度 $\leq 30$ 。

#### 实施例 8

实施方式与实施例 1 相同，不同的是，通过混合器引入二氧化碳流量控制为 84kg/h(即 70%)，通过气体分布器引入的二氧化碳的流量控制为 36kg/h(即 30%)。由于二氧化碳在主反应器的溶解减少，主反应器 EO 转化率下降。主反应器 EO 转化率 $\geq 80\%$ ，副反应器温度升高 10℃。

#### 比较例 1

实施方式与实施例 1 相同，不同的是，未通过混合器引入二氧化碳，而是将所有二氧化碳通过反应器的气体入口，经由气体分布器引入主反应器，主反应器 EO 转化率降低了 3%。副反应器温度升高 10℃。

在本发明中的提到的任何数值，如果在任何最低值和任何最高值之间只是有两个单位的间隔，则包括从最低值到最高值的每次增加一个单位的所有值。例如，如果声明一种组分的量，或诸如温度、压力、时间等工艺变量的值为 50-90，在本说明书中它的意思是具体列举了 51-89、52-88……以及 69-71 以及 70-71 等数值。对于非整数的值，可以适当考虑以 0.1、0.01、0.001 或 0.0001 为一单位。这仅是一些特殊指明的例子。在本申请中，以相似方式，所列举的最低值和最高值之

间的数值的所有可能组合都被认为已经公开。

应当注意的是，以上所述的实施例仅用于解释本发明，并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述，但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇，而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改，以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例，但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例，相反，本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用程序。

10

## 权 利 要 求

1. 一种气液鼓泡床反应器，其包括液体分布器、位于液体分布器  
下方的气体分布器、催化剂床层和催化剂支撑板以及任选的拦截滤网，  
5 所述反应器的顶部设有气体出口；反应器上设有与液体分布器相连的  
进料口，与气体分布器相连的气体入口，在底部设有出料口，优选所  
述催化剂床担载有非均相催化剂。

2. 根据权利要求 1 所述的反应器，其中，液体分布器位于反应器  
上部，气体分布器位于反应器中部或下部，所述拦截滤网位于催化剂  
10 床层上方，优选所述气体分布器为管状分布器。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的反应器，其还包括：循环泵，其位  
于所述反应器的出料口和进料口之间；混合器，其位于所述循环泵和  
反应器的进料口之间，并设有反应物入口；溶解器，其位于所述混合  
器和反应器的进料口之间，并设有反应气体入口，所述循环泵、混合  
15 器和溶解器依次通过管线连接。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的反应器，其还包括：位于反应  
器出料口至进料口的循环物流的管线上的冷却器，所述冷却器优选位  
于反应器的出料口和循环泵之间的管线上。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的反应器，其还包括：冷凝器，  
20 其与所述反应器的气体出口相连，优选所述冷凝器的进气口与反应器  
的气体出口相连，所述冷凝器出液口与所述反应器的液体入口相连。

6. 反应系统，其包括权利要求 1-5 任一项所述的气液鼓泡床反应  
器和副反应器，所述副反应器的进料口连接于气液鼓泡床反应器的出  
料口，优选的是所述副反应器为固定床反应器，优选所述气液鼓泡床  
25 反应器和所述副反应器的气相空间相通。

7. 根据权利要求 6 所述的反应系统，其中所述副反应器的顶部设  
有气体出口，底部设有出料口，所述气体出口连接于冷凝器，优选的  
是所述副反应器不具有反应气体入口，优选的是，所述副反应器的进  
料口经由连接管线连接于鼓泡床反应器出料口和循环泵之间，更优选  
30 的是，连接于鼓泡床反应器的冷却器和循环泵之间，优选的是副反应  
器的进料口位置不低于气液鼓泡床反应器的催化剂床层的装填高度，  
不高于气液鼓泡床反应器的液体分布器的高度。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的反应系统，其还包括：分离单元，其与所述副反应器的出料口相连。

9. 根据权利要求 8 所述的反应系统，其中，所述分离单元包括：闪蒸设备，其进料口与副反应器的出料口相连；脱轻塔，其进料口与闪蒸设备的出料口相连；脱重塔，其进料口与脱轻塔

5 的出料口相连；间歇塔，其进料口与所述脱轻塔和脱重塔的气体出口相连。

10. 一种合成碳酸酯的方法，其采用权利要求 1-5 任一项所述的气液鼓泡床反应器，其包括如下步骤：

使环氧烷烃和第一股二氧化碳气体与来自反应器的循环物流混合，经由进料口进入反应器的液体分布器；

10

使第二股二氧化碳气体经由气体入口进入反应器的气体分布器；

所述第二股二氧化碳气体向上与向下的物流混合在催化剂存在下进行反应，得到含碳酸酯的液体物流，优选所述催化剂为非均相催化剂。

11. 根据权利要求 10 所述的方法，其中，从反应器的出料口流出的循环物流流经冷却器、循环泵后，在混合器与从混合器入口引入的环氧烷烃混合后，在溶解器与从溶解器入口引入的第一股二氧化碳混合，经由进料口进入反应器的液体分布器。

15

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的合成碳酸酯的方法，其中，使反应器气体物质进入冷凝器，进行气液分离，得到的液体经由液体入口返回到气液鼓泡床反应器。

20

13. 一种合成碳酸酯的方法，其采用权利要求 6-9 任一项所述的反应系统，其包括如下步骤：

将所述含碳酸酯的液体物流经冷却器降温后分为第一物流和第二物流；

25

使第一物流作为循环物流，依次经过循环泵、混合器和溶解器进入气液鼓泡床反应器的进料口；

将环氧烷烃引入到混合器内，使其与所述循环物流混合；

将第一股二氧化碳气体引入到溶解器内，使其与所述循环物流混合；

30

使第二股二氧化碳气体进入气液鼓泡床反应器的气体分布器；

所述第二股二氧化碳气体向上与向下的液相物流混合在催化剂存

在下进行反应，得到含碳酸酯的液体物流，优选所述催化剂为非均相催化剂；

使第二物流进入副反应器继续反应，得到碳酸酯。

14. 根据权利要求 13 所述的合成碳酸酯的方法，其中，使气液鼓  
5 泡床反应器和副反应器的气体物质进入冷凝器，进行气液分离，得到的液体经由液体入口返回到气液鼓泡床反应器。

15. 根据权利要求 10 或 13 所述的方法，其特征在于，以向气液鼓  
泡床反应器引入的二氧化碳的总质量为基准，所述第一股二氧化碳气  
体和第二股二氧化碳气体的分配比为(1-50): (50-99)，优选为(10-50):  
10 (50-90)。

16. 根据权利要求 10 或 13 所述的方法，其中，催化剂的密度与反  
应物(环氧烷烃和碳酸酯的混合物)的密度之比为 0.3-2，优选为 0.5-1.5，  
二氧化碳与环氧烷烃摩尔比为 1:1-10:1，优选为 1:1-2:1；反应压力为  
1-10MPa，反应温度为 80-300℃。

15 17. 根据权利要求 13 所述的方法，其特征在于，所述方法还包括  
使副反应器得到的碳酸酯产品进入分离单元，其包括如下步骤：

使碳酸酯粗产品进入闪蒸设备处理，得到液体物料和气体；

使闪蒸设备得到的液体物料进入脱轻塔处理，得到轻组分和塔釜  
液体；

20 使脱轻塔得到的塔釜液体进入脱重塔处理，得到轻组分、电子级  
碳酸酯、碳酸酯优级品、碳酸酯和重组分的混合物，或者得到轻组分、  
电子级碳酸酯、碳酸酯和重组分的混合物；

使脱轻塔和脱重塔得到的轻组分、脱重塔塔釜液进入间歇塔，得到  
轻组分、碳酸酯优级品、电子级碳酸酯和重组分。