



(12)发明专利



(10)授权公告号 CN 105272822 B

(45)授权公告日 2017.04.19

(21)申请号 201410314342.0

(22)申请日 2014.07.03

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105272822 A

(43)申请公布日 2016.01.27

(73)专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司上海
石油化工研究院

(72)发明人 陈梁锋 何文军

(51)Int.Cl.

C07C 31/20(2006.01)

C07C 29/12(2006.01)

B01J 31/08(2006.01)

(56)对比文件

CN 101528649 A,2009.09.09,说明书第7页
最后一段,第8页表I.

CN 103122045 A,2013.05.29,

CN 102036940 B,2013.11.13,全文,尤其是
权利要求1,说明书第18段.

Fengping Yu et al..Synthesis and
Characterization of a Polymer/Multiwalled
Carbon Nanotube Composite and Its
Application in the Hydration of Ethylene
Oxide.《Journal ofAppliedPolymer Science》
.2009,第115卷

审查员 张靖

权利要求书2页 说明书6页

(54)发明名称

用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法,主要解决现有技术存在树脂催化剂易溶胀,活性下降快的问题。本发明通过采用以碳酸乙烯酯和水为反应原料,在反应温度为60~180℃,水和碳酸乙烯酯的摩尔比为1~10,催化剂与碳酸乙烯酯的重量比为0.005~1的条件下,原料与催化剂接触反应1~8小时得到乙二醇;其中,所述催化剂为强碱型纳米复合季磷盐树脂的技术方案较好地解决了该问题,可用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的工业生产中。

1. 一种用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法,以碳酸乙烯酯和水为反应原料,在反应温度为60~180℃,水和碳酸乙烯酯的摩尔比为1~10,催化剂与碳酸乙烯酯的重量比为0.005~1的条件下,原料与催化剂接触反应1~8小时得到乙二醇;其中,所述催化剂为强碱型纳米复合季磷盐树脂;所述强碱型纳米复合季磷盐树脂的制备方法包括以下步骤:

a) 将助剂一配成重量百分比浓度为0.5~2%的水溶液A,将单体、共聚单体、纳米材料、引发剂以及助剂二配成溶液B;

其中,所述单体选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-丁基苯乙烯或丙烯腈中的至少一种;

所述共聚单体选自双甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯基苯、二乙烯基苯基甲烷或二乙烯基苯中的至少一种;

所述纳米材料选自多壁碳纳米管、单壁碳纳米管、C60或C70富勒烯中的至少一种;

所述引发剂选自过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、过氧化月桂酰或异丙苯过氧化氢中的至少一种;

所述助剂一选自聚乙烯醇、明胶、淀粉、甲基纤维素、膨润土或碳酸钙中的至少一种;

所述助剂二选自脂肪烃、聚苯乙烯、汽油、脂肪酸或石蜡中的至少一种;

以重量百分比计,单体的用量为85~95%,共聚单体的用量为2~5%,纳米材料的用量为0.1~3%,引发剂的用量为0.1~10%;助剂一的用量为单体用量的150~400%,助剂二的用量为单体用量的50~100%;

b) 将溶液B在60~75℃预聚合0.5~2.5小时,然后将溶液B与溶液A混合,升温至70~90℃反应5~15小时,再升温至90~100℃反应5~15小时;反应结束后,经抽提、洗涤、过滤、干燥、过筛,得到粒径范围0.35~0.60毫米的复合微球;

c) 向复合微球中加入相当于复合微球重量200~500%的氯甲基化试剂,以及相当于复合微球重量20~70%的氯化锌催化剂,在30~60℃下反应8~30小时,经过滤、洗涤得到复合氯球,烘干至恒重;其中,所述氯甲基化试剂选自氯甲醚或1,4-二氯甲氧基丁烷中的至少一种;

d) 向复合氯球中加入相当于复合微球重量200~700%的有机溶剂、200~500%的叔磷 $PR_1R_2R_3$,回流状态下反应4~30小时,经洗涤、烘干后得到氯型纳米复合季磷盐树脂;其中,所述有机溶剂选自苯腈、甲苯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、氯仿或二氯乙烷中的至少一种; $PR_1R_2R_3$ 中, R_1 、 R_2 、 R_3 为甲基、乙基、丙基、正丁基、苯基或芳基;

e) 将氯型纳米复合季磷盐树脂与强碱交换后得到所述强碱型纳米复合季磷盐树脂。

2. 根据权利要求1所述用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法,其特征在于所述单体选自苯乙烯。

3. 根据权利要求1所述用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法,其特征在于所述共聚单体选自二乙烯基苯。

4. 根据权利要求1所述用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法,其特征在于所述纳米材料选自多壁碳纳米管。

5. 根据权利要求1所述用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法,其特征在于所述引发剂选自过氧化苯甲酰。

6. 根据权利要求1所述用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法,其特征在于所述助剂

一选自聚乙烯醇。

7. 根据权利要求1所述用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法, 其特征在于所述助剂二选自聚苯乙烯。

8. 根据权利要求1所述用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法, 其特征在于所述强碱选自NaOH、KOH、LiOH、Ca(OH)₂、Sr(OH)₂或Ba(OH)₂中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法, 其特征在于反应温度为80~160℃, 水和碳酸乙烯酯的摩尔比为1~8, 催化剂与碳酸乙烯酯的重量比为0.01~0.5, 反应时间为1~6小时。

用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法。

背景技术

[0002] 酯类的水解是一种重要的化学反应,广泛地应用于石化生产的各个领域,其中环状碳酸酯,如碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯等的水解更是具有非常重要的基础地位。

[0003] EC的水解是由环氧乙烷(EO)催化水合两步法生产乙二醇(EG)的重要步骤。EG是一种重要的有机化工原料,主要用来生产聚酯纤维、防冻剂、不饱和聚酯树脂、非离子表面活性剂、乙醇胺以及炸药等。EG的生产技术主要分为石化路线和非石化路线。在石化路线中有EO直接水合法和EO催化水合法,直接水合法需要较高的水比(大于20)才能保证有较高的EG得率,而提纯EG的过程中耗能较高。EO催化水合法又包括直接催化水合法和EC路线。直接催化水合法水比相对较低(约5左右),但是仍需要蒸发除去大量的水,而EC路线则首先利用乙烯氧化制EO时排放的CO₂为原料与EO在催化剂的作用下生成EC,然后以EC为中间产物催化水解生成EG,该过程水比接近化学计量比1,是今后EO制EG的工业化方向。

[0004] 目前已用于环状碳酸酯水解的催化剂主要有:碱(土)金属碳酸(氢)盐(US4524224,1985)、Mo和W的化合物(JP822106631,1982;W02009071651,2009)、季铵盐、季磷盐和离子交换树脂(EP0133763,1989;US6080897,2000;US20090156867,2009)等。但这些催化体系或多或少存在催化剂分离困难、活性低、稳定性不高等问题。

[0005] 强碱型离子交换树脂用于环状碳酸酯水解时活性和选择性都较好,但是由于其耐温和耐溶胀性能差,在催化反应过程中活性下降较快(Yu FP,Cai H,He WJ,et al.J.Appl.Polym.Sci.,2010,115:2946~2954),这是导致该催化剂未能工业化的主要原因。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是现有技术存在树脂催化剂易溶胀,活性下降快的问题,提供一种新的用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法。该方法具有耐温,耐溶胀,活性下降慢的特点。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明采用的技术方案如下:一种用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的方法,以碳酸乙烯酯和水为反应原料,在反应温度为60~180℃,水和碳酸乙烯酯的摩尔比为1~10,催化剂与碳酸乙烯酯的重量比为0.005~1的条件下,原料与催化剂接触反应1~8小时得到乙二醇;其中,所述催化剂为强碱型纳米复合季磷盐树脂。

[0008] 上述技术方案中,优选地,所述强碱型纳米复合季磷盐树脂的制备方法包括以下步骤:

[0009] a) 将助剂一配成重量百分比浓度为0.5~2%的水溶液A,将单体、共聚单体、纳米材料、引发剂以及助剂二配成溶液B;

[0010] 其中,所述单体选自甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、4-丁基

苯乙烯或丙烯腈中的至少一种；

[0011] 所述共聚单体选自双甲基丙烯酸乙二醇酯、二丙烯基苯、二乙烯基苯基甲烷或二乙烯基苯中的至少一种；

[0012] 所述纳米材料选自多壁碳纳米管、单壁碳纳米管、C60或C70富勒烯中的至少一种；

[0013] 所述引发剂选自过氧化苯甲酰、偶氮二异丁腈、过氧化月桂酰或异丙苯过氧化氢中的至少一种；

[0014] 所述助剂一选自聚乙烯醇、明胶、淀粉、甲基纤维素、膨润土或碳酸钙中的至少一种；

[0015] 所述助剂二选自脂肪烃、聚苯乙烯、汽油、脂肪酸或石蜡中的至少一种；

[0016] 以重量百分比计，单体的用量为85~95%，共聚单体的用量为2~5%，纳米材料的用量为0.1~3%，引发剂的用量为0.1~10%；助剂一的用量为单体用量的150~400%，助剂二的用量为单体用量的50~100%；

[0017] b) 将溶液B在60~75℃预聚合0.5~2.5小时，然后将溶液B与溶液A混合，升温至70~90℃反应5~15小时，再升温至90~100℃反应5~15小时；反应结束后，经抽提、洗涤、过滤、干燥、过筛，得到粒径范围0.35~0.60毫米的复合微球；

[0018] c) 向复合微球中加入相当于复合微球重量200~500%的氯甲基化试剂，以及相当于复合微球重量20~70%的氯化锌催化剂，在30~60℃下反应8~30小时，经过滤、洗涤得到复合氯球，烘干至恒重；其中，所述氯甲基化试剂选自氯甲醚或1,4-二氯甲氧基丁烷中的至少一种；

[0019] d) 向复合氯球中加入相当于复合微球重量200~700%的有机溶剂、200~500%的叔磷 $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ ，回流状态下反应4~30小时，经洗涤、烘干后得到氯型纳米复合季磷盐树脂；其中，所述有机溶剂选自苯腈、甲苯、四氢呋喃、二甲基甲酰胺、氯仿或二氯乙烷中的至少一种； $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 中， R_1 、 R_2 、 R_3 为甲基、乙基、丙基、正丁基、苯基或芳基；

[0020] e) 将氯型纳米复合季磷盐树脂与强碱交换后得到所述强碱型纳米复合季磷盐树脂。

[0021] 上述技术方案中，优选地，所述单体选自苯乙烯。

[0022] 上述技术方案中，优选地，所述共聚单体选自二乙烯基苯。

[0023] 上述技术方案中，优选地，所述纳米材料选自多壁碳纳米管。

[0024] 上述技术方案中，优选地，所述引发剂选自过氧化苯甲酰。

[0025] 上述技术方案中，优选地，所述助剂一选自聚乙烯醇。

[0026] 上述技术方案中，优选地，所述助剂二选自聚苯乙烯。

[0027] 上述技术方案中，优选地，所述强碱选自 NaOH 、 KOH 、 LiOH 、 Ca(OH)_2 、 Sr(OH)_2 或 Ba(OH)_2 中的至少一种。

[0028] 上述技术方案中，优选地，反应温度为80~160℃，水和碳酸乙烯酯的摩尔比为1~8，催化剂与碳酸乙烯酯的重量比为0.01~0.5，反应时间为1~6小时。

[0029] 本发明方法中，氯型纳米复合季磷盐树脂与强碱交换的方法是为本领域技术人员所熟知的。一般地，可以向氯型纳米复合季磷盐树脂中加入相当于氯型纳米复合季磷盐树脂重量20~200%的强碱、200~2000%的去离子水，在室温下搅拌1~20小时，经过滤、洗涤后，重复上述过程2次，再经过滤、洗涤和烘干即可。

[0030] 本发明方法由于采用强碱型纳米复合季磷盐树脂为催化剂,在树脂基底材料中掺入了高强度的纳米材料,从而增强了树脂的耐温和耐溶胀性能。采用本发明方法,在反应温度100℃,水与碳酸乙烯酯的摩尔比为1.5,催化剂与碳酸乙烯酯的重量比为0.05条件下,反应2小时,碳酸乙烯酯的转化率可达99.2%,乙二醇的选择性可达99.7%,催化剂重复使用5次后,活性没有明显下降,取得了较好的技术效果。

[0031] 下面通过实施例对本发明作进一步的阐述。有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制。

具体实施方式

[0032] 【实施例1】

[0033] 在500毫升三口烧瓶内加入58.0克苯乙烯、0.6克二乙烯基苯、30克聚苯乙烯和0.6克过氧化苯甲酰引发剂,于60℃下搅拌2.0小时;然后加入2.8克多壁碳纳米管,继续搅拌1小时进行预聚合。加入已溶解有2.5克聚乙烯醇的260毫升去离子水溶液。调节搅拌速度,同时逐步升温至80℃,反应5小时;再升温到90℃,反应5小时,最后升温至98℃,反应6小时。反应结束后,倾倒入上层液体,用85℃热水洗涤,再用冷水洗涤,然后过滤,放入烘箱内80℃烘干,过筛,收集粒径在0.35~0.60毫米范围内的复合微球A。

[0034] 复合微球的氯甲基化:在500毫升的三口烧瓶内,加入50克复合微球A和250毫升氯甲醚,室温静置4小时,开始搅拌,加入15克氯化锌为催化剂,升温至50℃反应8小时,氯化结束后冷却至室温,滤出氯化母液,用甲醇反复洗涤,在100℃下烘干8小时,得到复合氯球A。

[0035] 复合氯球的季磷盐化:在500毫升三口瓶中,加入20克复合氯球A,100毫升苯腈,20.0克三苯基膦和15克溴化镍,在回流状态下搅拌反应12小时,反应结束后过滤除去母液,分别依次用二氯甲烷、丙酮和水洗涤,在真空下烘干得氯型纳米复合季磷盐树脂A1。

[0036] 氯型纳米复合季磷盐树脂的转型:在200毫升烧杯中,加入10克氯型纳米复合季磷盐树脂A1、3克NaOH和180克去离子水,室温搅拌2小时后,过滤,用去离子水洗涤后,重复上述过程2次,过滤,用去离子水洗涤,在真空下烘干得到强碱型纳米复合季磷盐树脂A2。

[0037] 【实施例2】

[0038] 在500毫升三口瓶中,加入20克【实施例1】所得的复合氯球A,150毫升苯腈,35.0克二甲基苯基膦和10.0克溴化镍,在回流状态下搅拌反应30小时,反应结束后过滤除去母液,分别依次用二氯甲烷、丙酮和水洗涤,在真空下烘干得氯型纳米复合季磷盐树脂A3。

[0039] 氯型纳米复合季磷盐树脂的转型:在200毫升烧杯中,加入10克氯型纳米复合季磷盐树脂A3、20克Ba(OH)₂和40克去离子水,室温搅拌18小时后,过滤,用去离子水洗涤后,重复上述过程2次,过滤,用去离子水洗涤,在真空下烘干得到强碱型纳米复合季磷盐树脂A4。

[0040] 【实施例3】

[0041] 在500毫升三口烧瓶内加入含有引发剂的单体混合物溶液(60.0克苯乙烯,1.7克二乙烯基苯,60克聚苯乙烯,1.6克多壁碳纳米管和1.0克过氧化苯甲酰,该溶液先于70℃搅拌反应0.5小时),开动搅拌器,加入200毫升去离子水和5克明胶的混合溶液,升温至85℃,反应3小时,再升温到90℃,反应9小时,最后升温至100℃,反应10小时。反应结束后,倾倒入上层液体,用85℃热水洗涤,再用冷水洗涤,然后过滤,放入烘箱内80℃烘干,过筛,收集粒径在0.35~0.60毫米范围内的复合微球B。

[0042] 复合微球的氯甲基化:在500毫升的三口烧瓶内,加入50克复合微球B和150毫升氯甲醚,室温静置6小时,开始搅拌,加入30克氯化锌为催化剂,升温至50℃反应24小时,氯化结束后冷却至室温,滤出氯化母液,用甲醇反复洗涤,在100℃下烘干8小时,得到复合氯球B。

[0043] 复合氯球的季磷盐化:在500毫升三口瓶中,加入20克复合氯球B,150毫升苯腈,30.0克二甲基苯基磷和12克溴化镍,在回流状态下搅拌反应24小时,反应结束后过滤除去母液,分别依次用二氯甲烷、丙酮和水洗涤,在真空下烘干得氯型纳米复合季磷盐树脂B1。

[0044] 将氯型纳米复合季磷盐树脂B1用【实施例2】所述的方法进行转型,得到强碱型纳米复合季磷盐树脂B2。

[0045] 【实施例4】

[0046] 在500毫升三口瓶中,加入15克【实施例3】所得的复合氯球B,150毫升苯腈,35.0克三苯基磷和20.0克溴化镍,在回流状态下搅拌反应10小时,反应结束后过滤除去母液,分别依次用二氯甲烷、丙酮和水洗涤,在真空下烘干得氯型纳米复合季磷盐树脂B3。

[0047] 将氯型纳米复合季磷盐树脂B3用【实施例2】所述的方法进行转型,得到强碱型纳米复合季磷盐树脂B4。

[0048] 【实施例5】

[0049] 改变【实施例3】中的单体混合物溶液(76.0克 α -甲基苯乙烯,3.5克二乙烯基苯,75克汽油,2.4克多壁碳纳米管和1.4克过氧化苯甲酰),其余制备条件与【实施例3】相同,得到复合微球C。

[0050] 复合微球的氯甲基化:在500毫升的三口烧瓶内,加入40克复合微球C和150毫升1,4-二氯甲氧基丁烷,室温静置6小时,开始搅拌,加入25克氯化锌为催化剂,升温至50℃反应24小时,氯化结束后冷却至室温,滤出氯化母液,用甲醇反复洗涤,在100℃下烘干8小时,得到复合氯球C。

[0051] 复合氯球的季磷盐化:在500毫升三口瓶中,加入30克复合氯球A,150毫升苯腈,20.0克三苯基磷和15克溴化镍,在回流状态下搅拌反应12小时,反应结束后过滤除去母液,分别依次用二氯甲烷、丙酮和水洗涤,在真空下烘干得氯型纳米复合季磷盐树脂C1。

[0052] 将氯型纳米复合季磷盐树脂C1用【实施例2】所述的方法进行转型,得到强碱型纳米复合季磷盐树脂C2。

[0053] 【实施例6】

[0054] 按照【实施例4】的步骤对复合氯球C进行季磷盐化反应,得到纳米复合季磷盐树脂C3。

[0055] 将氯型纳米复合季磷盐树脂C3用【实施例2】所述的方法进行转型,得到强碱型纳米复合季磷盐树脂C4。

[0056] 【实施例7】

[0057] 将【实施例1】所制备的强碱型纳米复合季磷盐树脂A2用于碳酸乙烯酯水解制备碳酸乙烯酯的反应中。将44.0克碳酸乙烯酯、13.5克去离子水和2.2克【实施例1~9】制备的催化剂置于100毫升高压釜中(水与碳酸乙烯酯的摩尔比为1.5,催化剂与碳酸乙烯酯的重量比为0.05),100℃反应2小时。反应结束后,将高压釜冷却至室温,放空。取液相产物进行气相色谱分析,测得碳酸乙烯酯的转化率为99.2%,乙二醇的选择性为99.7%,树脂催化剂的

溶胀度为 S_{SWELL} 为4.1%。

[0058] 【实施例8~12】

[0059] 改变所使用的强碱型纳米复合季磷盐树脂种类,其余条件与【实施例7】所述的相同,得到的结果如表1所示。

[0060] 表1

[0061]	实施例	催化剂	碳酸乙烯酯 转化率, %	乙二醇 选择性, %	多乙二醇 选择性, %	S_{SWELL} L %
	8	A4	78.8	99.1	0.9	4.5
	9	B2	87.2	99.5	0.5	4.4
	10	B4	91.3	98.9	1.1	4.0
	11	C2	89.3	99.1	0.9	3.9
	12	C4	95.9	99.2	0.8	4.1

[0062] 【实施例13】

[0063] 同【实施例7】,只是反应温度为120℃。得到碳酸乙烯酯的转化率为99.5%,乙二醇的选择性为99.1%,多乙二醇的选择性为0.9%。

[0064] 【实施例14】

[0065] 同【实施例7】,只是反应温度为140℃。得到碳酸乙烯酯的转化率为99.8%,乙二醇的选择性为97.8%,多乙二醇的选择性为2.2%。

[0066] 【实施例15】

[0067] 同【实施例7】,只是反应温度为80℃。得到碳酸乙烯酯的转化率为65.8%,乙二醇的选择性为99.5%,多乙二醇的选择性为0.5%。

[0068] 【实施例16】

[0069] 同【实施例7】,只是去离子水的用量为27.0克(水与碳酸乙烯酯的摩尔比为3)。得到碳酸乙烯酯转化率为99.8%,乙二醇的选择性为99.8%,多乙二醇的选择性为0.2%。

[0070] 【实施例17】

[0071] 同【实施例7】,只是去离子水的用量为72.0克(水与碳酸乙烯酯的摩尔比为8)。得到碳酸乙烯酯转化率为99.7%,乙二醇的选择性为99.1%,多乙二醇的选择性为0.9%。

[0072] 【实施例18】

[0073] 同【实施例7】,只是催化剂的用量为1.1克(催化剂和碳酸乙烯酯的比例为0.025)。得到碳酸乙烯酯转化率为69.8%,乙二醇的选择性为99.2%,多乙二醇的选择性为0.8%。

[0074] 【实施例19】

[0075] 同【实施例7】,只是催化剂用量为8.8克(催化剂和碳酸乙烯酯的比例为0.2)。得到碳酸乙烯酯转化率为99.6%,乙二醇的选择性为98.1%,多乙二醇的选择性为1.9%。

[0076] 【实施例20】

[0077] 同【实施例7】,只是催化剂的用量为17.6克(催化剂与碳酸乙烯酯的重量比为0.4)。得到碳酸乙烯酯转化率为99.8%,乙二醇的选择性为97.1%,多乙二醇的选择性为2.9%。

[0078] 【实施例21】

[0079] 将【实施例7】反应结束后的催化剂按相同反应条件套用5次,活性没有明显下降。反应结果见表2所示。

[0080] 表2

[0081]	套用次数	碳酸乙烯酯 转化率, %	乙二醇 选择性, %	多乙二醇 选择性, %
	1	99.2	99.7	0.3
	2	98.9	99.8	0.2
	3	98.6	99.1	0.9
	4	98.4	99.2	0.8
	5	98.1	99.3	0.7

[0082] 【对比例1】

[0083] 同【实施例1】,只是不加入多壁碳纳米管,得到微球D、氯球D、氯型季磷盐树脂D1和强碱型季磷盐树脂D2。将D2用于碳酸乙烯酯水解制备乙二醇的反应中,反应条件与【实施例7】相同,得到碳酸乙烯酯的转化率为99.0%,乙二醇的选择性为99.1%,树脂的溶胀率 S_{SWELL} 为21.3%。将反应结束后的催化剂按相同反应条件套用5次,活性明显下降。反应结果见表3所示。

[0084] 表3

[0085]	套用次数	碳酸乙烯酯 转化率, %	乙二醇 选择性, %	多乙二醇 选择性, %
	1	98.5	99.0	0.9
	2	94.6	99.1	0.8
	3	90.5	98.6	1.3
	4	87.2	98.5	1.4
	5	80.5	98.0	1.9