

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：96/06260

※申請日期：96.2.16

※IPC 分類：C07C 29/28 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

C07C 48/66 (2006.01)

C07D 317/36 (2006.01)

烷二醇及碳酸二烷酯之製備方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF AN ALKANEDIOL AND A  
DIALKYL CARBONATE

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

荷蘭商蜆殼國際研究所

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)

亞伯特斯 威爾海莫斯 強司 希史崔坦

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭海牙市卡爾文拜蘭特倫 30 號

CAREL VAN BYLANDTLAAN 30 2596 HR THE HAGUE THE  
NETHERLANDS

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 THE NETHERLANDS

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 艾福特 凡 德 海地  
VAN DER HEIDE, EVERT
2. 提姆帝 麥可 尼司貝特  
NISBET, TIMOTHY MICHAEL
3. 賈羅 賈畢斯 瓦波西言  
VAPORCIYAN, GARO GARBIS

國 籍：(中文/英文)

1. 荷蘭 THE NETHERLANDS
2. 英國 U.K.
3. 美國 U.S.A.

#### 四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 美國；2006 年 02 月 22 日；60/775,469

2.

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於製備烷二醇及碳酸二烷酯之方法。更特定言之，本發明係關於一種用於由碳酸伸烷酯及烷醇製備該等化合物之方法。

### 【先前技術】

該方法獲知於(例如) US-A 5,359,118。此文獻揭示一種其中藉由碳酸伸烷酯與 $C_1$ - $C_4$ 烷醇之轉酯來製備碳酸二( $C_1$ - $C_4$ 烷)酯之方法。對此，使該碳酸伸烷酯與烷醇原料在塔中逆流式反應。將碳酸伸烷酯引入該塔之上端部分且使其自上方向下滴流。將包含純烷醇之烷醇原料及包含烷醇亦及碳酸二烷酯之流饋入塔中之下端部分。烷醇向上流動且與碳酸伸烷酯逆流式反應以獲得具有未反應烷醇之碳酸二烷酯作為頂部排出物及夾帶有任何烷醇之烷二醇作為底部排出物。使頂部排出物進行萃取蒸餾以產生包含烷醇及較少量碳酸二烷酯之富含烷醇的流。將此流饋入塔中作為烷醇原料之一部分。

該方法揭示諸如聚乙二醇之高沸點副產物之形成。然而，已知方法並不解決低沸點副產物積聚之問題。該等副產物可例如為二氧化碳，該二氧化碳可能係由於碳酸伸烷酯經可能存在於烷醇或任何其他起始物質中之少量水水解而形成。可形成之其他副產物包括乙醛、丙醛及丙酮。

### 【發明內容】

現已發現可藉由在烷醇中形成溢流來防止較低沸點副產

物之積聚。因此，本發明提供一種用於製備烷二醇及碳酸二烷酯之方法，其包含：

(a) 使碳酸伸烷酯與烷醇原料在轉酯條件下，在反應蒸餾區中接觸以獲得包含碳酸二烷酯及該烷醇之頂部流及包含該烷二醇之底部流；

(b) 將該包含碳酸二烷酯及該烷醇之頂部流分離成富含烷醇之流及富含碳酸二烷酯之流；

(c) 自該富含碳酸二烷酯之流回收碳酸二烷酯；及

(d) 將該富含烷醇之流之至少一部分再循環至該反應蒸餾區中作為該烷醇原料之一部分，

其中將該富含烷醇之流分成至少兩部分，且將至少一部分濃縮且去除具有比該烷醇低之沸點之化合物。

根據本發明，使來自萃取蒸餾之頂部流之富含烷醇的流分開。將至少一部分濃縮。濃縮可以許多方式來達成。有利使用之方式為經由液體或空氣冷卻器通入該流以濃縮至少一部分蒸氣。蒸氣式較低沸點化合物自經濃縮之液體分離，且自該過程移除。以此方式來防止低沸點化合物之積聚。

本發明之方法包括碳酸伸烷酯與烷醇之轉酯。此轉酯反應已知，如自(例如)US-A 5,359,118瞭解。轉酯之起始物質較佳選自C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>碳酸伸烷酯及C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷醇。更佳地，起始物質為碳酸伸乙酯或碳酸伸丙酯及甲醇、乙醇或異丙醇。最佳烷醇為甲醇及乙醇。

轉酯步驟有利地在塔中進行，將碳酸伸烷酯饋入該塔中

之上端部分使得碳酸仲烷酯向下流動與向上移動之烷醇逆流式接觸。反應產物為碳酸二烷酯及烷二醇。在塔之上端部分回收碳酸二烷酯作為頂部流。回收烷二醇作為底部流。

轉酯適合在催化劑存在下進行。合適之催化劑描述於US-A 5,359,118中且包括鹼金屬(亦即鋰、鈉、鉀、銣及鉍)之鹵化物、氧化物、氫氧化物、醇化物、鹽胺或鹽。較佳催化劑為鉀或鈉之氫氧化物或醇化物。使用用作原料之烷醇之醇化物係有利的。該醇化物可原樣(as such)添加或就地形成。

其他合適之催化劑為鹼金屬鹽，諸如乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽或碳酸鹽。另外合適之催化劑描述於US-A 5,359,118中及本文中提及之參考文獻，諸如EP-A 274 953、US-A 3,803,201、EP-A 1082及EP-A 180 387中。

轉酯條件在此項技術中已知且適合包括40°C至200°C之溫度及50 kPa至400 kPa之壓力。較佳地，壓力接近於大氣壓。溫度視所使用之烷醇原料及壓力而定。保持該溫度使得其接近於烷醇之沸點且在烷醇之沸點以上，例如，高達沸點以上5°C。在甲醇及大氣壓力之狀況下，溫度接近於65°C且在65°C以上，例如介於65°C與70°C之間。

轉酯反應有利地在安裝有內部構件之塔(如蒸餾塔)中進行。因此，其可能含有具有泡罩之塔盤、篩塔盤或拉西環(Raschig rings)。熟練技術者應瞭解將可用若干種填料及塔盤組態。碳酸仲烷酯將在該塔之上端部分饋入且將向下流動。碳酸仲烷酯通常將具有比烷醇高之沸點。在碳酸仲乙

酯及碳酸伸丙酯之狀況下，大氣壓沸點為 $240^{\circ}\text{C}$ 以上。碳酸伸烷酯將向下流過塔盤或環且與向上流動之烷醇接觸。當轉酯催化劑為諸如鹼金屬醇化物之均相催化劑時，亦將其引入塔之上端部分中。烷醇原料係在較低點處引入。原料可為完全蒸氣形式。然而，將部分呈液相之原料引入塔中亦為可行。咸信液相確保烷醇在塔之下端部分中的濃度較高，其對總轉酯有益。其經由入口及塔內部構件遍佈在整個塔寬上。烷醇原料之蒸氣部分與液體部分之間的比率可在寬範圍內變化。蒸氣/液體之重量比係適合從1:1至10:1 (重量/重量)。

熟習此項技術者應瞭解轉酯為平衡反應。因此，應適當使用過量烷醇。烷醇與碳酸伸烷酯之莫耳比適合為5:1至25:1，較佳6:1至15:1，更佳7:1至9:1。催化劑之量可明顯較少。合適量包括以碳酸伸烷酯計0.1重量%至5.0重量%，較佳0.2重量%至2重量%。

反應蒸餾產生含有碳酸二烷酯及任何過量未反應烷醇之頂部流，及含有烷二醇及催化劑之底部流。由於烷醇中可能含有一些水，因此碳酸伸烷酯可能發生一些水解，從而形成烷二醇及二氧化碳。其他低沸點副產物或污染物可為醛、酮及氧化烯。

底部流適於進行烷二醇之分離。對此，底部流在分餾塔中適當分成富含催化劑之流及包含烷二醇及視情況一些烷醇之流。在例如藉由進一步蒸餾進行純化後，回收烷二醇作為最終產物。富含催化劑之流適於再循環至反應蒸餾區

中。亦可再循環自底部流分離之任何烷醇。

隨後將頂部流分離成富含烷醇之流及富含碳酸二烷酯之流。此可適於藉由蒸餾來達成。然而，如在US-A 5,359,118中所示，多種烷醇及其相應碳酸二烷酯形成共沸物。因此，簡單蒸餾可能不足以達成良好分離。因此較佳使用萃取劑來促進碳酸二烷酯與烷醇之間的分離。萃取劑可選自多種化合物，尤其醇類，諸如酚或苯甲醚。然而，較佳使用碳酸伸烷酯作為萃取劑。在用作最終烷二醇之起始物質之碳酸伸烷酯的存在下獲得分離最為有利。

萃取蒸餾較佳在兩個塔中進行。在第一個塔中，達成烷醇與碳酸二烷酯/碳酸伸烷酯混合物之間的分離。在第二個塔中，達成碳酸二烷酯與碳酸伸烷酯之間的分離。碳酸伸烷酯適於再循環至第一個塔中以重新用作萃取劑。碳酸伸烷酯與烷醇之間及碳酸伸烷酯與碳酸二烷酯之間的比率可在寬範圍內變化。合適範圍包括每莫耳烷醇與碳酸二烷酯之總和0.2莫耳至2莫耳碳酸伸烷酯，較佳每莫耳烷醇與碳酸二烷酯之總和0.4莫耳至1.0莫耳碳酸伸烷酯。

如熟練技術者應瞭解，用於此分離條件之蒸餾可在寬範圍內選擇。壓力可適合在5 kPa至400 kPa範圍內且溫度在40°C至200°C範圍內。鑒於碳酸伸烷酯之穩定性，溫度在180°C以下係有利的，而較低溫度由烷醇之沸點決定。當使用兩個蒸餾塔時，較佳在諸如60 kPa至120 kPa之較高壓力下進行烷醇與碳酸二烷酯/碳酸伸烷酯混合物之間的分離，且在諸如5 kPa至50 kPa之較低壓力下進行碳酸二烷酯

與碳酸仲烷酯之間的第二分離。此將允許足夠低之溫度來保持碳酸仲烷酯之良好穩定性及碳酸酯化合物之間的有效分離。視情況在進一步純化後，回收所獲得之碳酸二烷酯作為產物。如在US-A 5,455,368中所描述，此進一步純化可包含另一蒸餾步驟或離子交換步驟。

將所獲得之富含烷醇之流去除低沸點化合物。在一個實施例中，頂部流分成兩個或兩個以上部分。使至少一部分冷卻使得烷醇濃縮。移除呈蒸氣相之任何低沸點化合物。隨後使經濃縮之烷醇再循環至反應蒸餾區中。儘管在液相中可能夾帶一些低沸點化合物，但本發明之方法提供該等化合物之良好移除。在另一實施例中，濃縮後之液體烷醇再循環至步驟(b)中。當步驟(b)包含蒸餾時，使烷醇之液體部分以回流形式進行蒸餾。兩種再循環之組合亦為可行。

US-A 5,359,118提及來自蒸餾之富含蒸氣烷醇之流再循環至反應蒸餾區中。其進一步描述在引入純補充烷醇上方之點處，將再循環烷醇引入反應蒸餾區中。根據該文獻，再循環流含有其他化合物，尤其碳酸二烷酯。

在本發明中，富含烷醇之流分成至少兩個部分，兩個部分通常足夠。隨後將至少一部分壓縮且使其以蒸氣再循環流形式再循環至反應蒸餾區中。將至少另一部分濃縮且去除低沸點化合物。

液體分開部分與蒸氣分開部分之間之重量比可由熟練技術者選擇以達到最佳作用。使富含烷醇之流分開使得欲濃縮部分與蒸氣部分之間之重量比為0.1:1至1:1係有利的。此

將使得污染物有效移除。

如上所述，富含烷醇之流適於再循環至反應蒸餾區中。因此，烷醇原料包含補充純烷醇及液體及蒸氣再循環流係有利的。可將再循環流與補充純烷醇混合且隨後引入反應蒸餾區中作為烷醇原料。在引入蒸餾區前，將液體或蒸氣再循環流與補充純烷醇組合亦為可行。然而，更佳在引入液體及蒸氣再循環流後，將補充烷醇引入反應蒸餾區中。藉此獲得US-A 5,359,118中所描述之優勢。

本發明之方法可用於各種原料。該方法尤其適於製備乙二醇、丙二醇、碳酸二甲酯及/或碳酸二乙酯。該方法用於由碳酸伸丙酯及甲醇生產丙二醇(1,2-丙二醇)及碳酸二甲酯最為有利。

### 【實施方式】

在圖1中展示反應蒸餾區1及兩個萃取蒸餾區2及3。現將藉由使用碳酸伸丙酯及甲醇作為實例來解釋該方法。應瞭解，熟習此項技術者可用任何其他合適之碳酸伸烷酯及烷醇來替代此等實例。

經由管線4將碳酸伸丙酯饋入反應蒸餾區1之上端部分。經由管線5亦將轉酯催化劑通入區1之上端部分。經由管線6及管線7a饋入區1之下端部分之甲醇向上行進且經轉酯催化劑促進，與碳酸伸丙酯反應以形成丙二醇產物及碳酸二甲酯。自蒸餾區1之底部經由管線8回收丙二醇。管線8中之底部產物亦含有催化劑。因此使該產物在分離單元9中分離成含有催化劑之餾份及產物餾份。該分離可藉由蒸餾來達

成。催化劑經由管線5再循環至區1，且視情況在進一步純化(未圖示)後經由管線10回收丙二醇。

適合使用化學計量過量之甲醇。因此，自區1之頂部經由管線11通入甲醇與碳酸二甲酯之混合物且將其通入第一萃取蒸餾區2中。經由管線12將碳酸伸丙酯通入萃取蒸餾區2中。將萃取劑，亦即碳酸伸丙酯以比甲醇與碳酸二甲酯之混合物高之含量饋入萃取區中。萃取蒸餾使得自區2之頂部經由管線7通入之富甲醇產物分離。產物分成兩部分。一部分經由管線7a再循環至反應蒸餾區1中作為再循環甲醇。將再循環甲醇以比經由管線6供應之(補充)甲醇高之含量饋入反應區1中係有利的。將另一部分經由管線7b通入分離單元17。在分離單元中，將該流分離成含有沸點比甲醇低之化合物(例如，諸如二氧化碳之氣體污染物)的氣體流及主要為甲醇之液體流。氣體流係經由管線18自該過程排出。液體甲醇經由管線7c再循環至萃取蒸餾區2中。

自萃取蒸餾之底部獲得主要為碳酸二甲酯與碳酸伸丙酯之混合物。此混合物係經由管線13通入第二萃取反應區3中。在此蒸餾中，經由管線14在頂部回收碳酸二甲酯，而在底部回收碳酸伸丙酯。碳酸伸丙酯係經由管線15分成經由管線4饋入反應蒸餾區1中之流，及經由管線16及管線12再循環至萃取蒸餾區2中之第二流。

在圖2中，與圖1中相同之數字適用於相同特徵。以如對根據圖1之方法描述之方式，碳酸二甲酯與甲醇之混合物經由管線11離開反應蒸餾區1，且在萃取蒸餾區2中進行萃取

蒸餾。自此混合物分離之富含甲醇之產物自萃取蒸餾區2之頂部經由管線7排出。產物分成至少兩部分。一部分可用作蒸餾回流(經由管線7d指示)。另一部分經由管線7a直接返回反應蒸餾區2。第三部分經由管線7e饋入冷卻單元19，其中分離沸點在甲醇之沸點以下之產物。此等較低沸點產物經由管線18排出。冷卻之甲醇經由管線7f再循環至反應蒸餾區1。該再循環可經由組合管線7f與管線7a(如所示)，或藉由將管線7f單獨連接至反應蒸餾區來達成。

### 實例1

為展示在連續方法中副產物之形成，將於15 g/h丙二醇與甲醇之混合物中之120 g/h碳酸伸丙酯及1.5 g/h甲醇鈉連續饋入反應蒸餾塔之上端部分中。將340 g/h甲醇饋入塔之下端部分中。反應蒸餾塔在135 kPa至105 kPa範圍內之壓力下，在63℃至119℃範圍內之溫度下操作。自塔頂部，自蒸餾塔連續抽取365 g/h甲醇與碳酸二甲酯之混合物。所抽取之流之重量比為約70重量%甲醇與約30重量%碳酸二甲酯。副產物之量為如下所示。

表

| 副產物  | 量，ppm |
|------|-------|
| 乙醛   | 20    |
| 氧化丙烯 | 450   |
| 丙醛   | 20    |
| 丙酮   | 小於20  |

將混合物饋入其中饋入1400 g/h碳酸伸丙酯之萃取蒸餾

塔中。在約180℃之溫度下及102 kPa之壓力下操作之萃取蒸餾塔之頂部獲得255 g/h甲醇流。甲醇流之純度在99重量%以上，但含有以下污染物。

表

| 副產物   | 量，ppm |
|-------|-------|
| 乙醛    | 70    |
| 氧化丙烯  | 1000  |
| 丙醛    | 40    |
| 丙酮    | 小於20  |
| 碳酸二甲酯 | 400   |

此實例清楚地展示在連續方法中產生較少量之副產物。

## 實例2

在如圖1中描述之方法中，將7 t/h(噸/小時)碳酸伸丙酯饋入反應蒸餾區之上端部分中。亦將於0.5 t/h丙二醇/甲醇混合物中作為轉酯催化劑之甲醇鈉以0.05 t/h之量通入區之上端部分。饋入蒸餾區之下端部分之20 t/h甲醇向上行進且與碳酸伸丙酯反應以形成丙二醇產物及碳酸二甲酯。回收5 t/h量之丙二醇。

自反應蒸餾區之頂部抽取甲醇與碳酸二甲酯之混合物且其由13 t/h甲醇、5.2 t/h碳酸二甲酯、22 kg/h氧化丙烯及約55 kg/h其他揮發性化合物組成。經由萃取蒸餾分離此混合物。分離產生含有13 t/h甲醇、微量碳酸二甲酯及所提及之所有其他副產物的富含甲醇之流。

將此流之一半在 59.3℃ 及 92 kPa 下濃縮，產生 2 kg/h 氧化丙烯、約 25 kg/h 其他揮發性化合物及 175 kg/h 甲醇之蒸氣流。使蒸氣溢出。將含有剩餘甲醇及殘餘副產物之液體流再循環至反應蒸餾區中作為甲醇進料之一部分。

顯然以此方式控制該過程中副產物之積聚。

### 【圖式簡單說明】

圖 1 展示本發明之一實施例，其中使去除污染物之富含烷醇之流部分再循環以在萃取蒸餾區中進行烷醇及碳酸二烷酯之分離。

圖 2 展示本發明之另一實施例，其中使去除污染物之富含烷醇之流部分再循環至反應蒸餾區。

### 【主要元件符號說明】

|                                                                     |                           |
|---------------------------------------------------------------------|---------------------------|
| 1                                                                   | 反應蒸餾區/區/蒸餾區/反應區           |
| 2                                                                   | 萃取蒸餾區/第一萃取蒸餾區/<br>區/反應蒸餾區 |
| 3                                                                   | 萃取蒸餾區/第二萃取反應區             |
| 4、5、6、7、7a、7b、7c、<br>7d、7e、7f、8、10、11、<br>12、13、14、15、16、18<br>9、17 | 管線<br>分離單元                |
| 19                                                                  | 冷卻單元                      |

## 五、中文發明摘要：

本發明係關於一種製備烷二醇及碳酸二烷酯之方法，其包含：

- (a) 使碳酸伸烷酯與烷醇原料在轉酯條件下，在反應蒸餾區中接觸以獲得包含碳酸二烷酯及該烷醇之頂部流及包含該烷二醇之底部流；
- (b) 將該包含碳酸二烷酯及該烷醇之頂部流分離成富含烷醇之流及富含碳酸二烷酯之流；
- (c) 視情況在進一步純化後，自該富含碳酸二烷酯之流回收該碳酸二烷酯；及
- (d) 將該富含烷醇之流之至少一部分再循環至該反應蒸餾區中作為該烷醇原料之一部分，

其中將該富含烷醇之流分成至少兩部分，且將至少一部分濃縮且去除具有比該烷醇低之沸點之化合物。

該方法尤其適於由碳酸伸丙酯及甲醇生產丙二醇及碳酸二甲酯。

## 六、英文發明摘要：

## 十一、圖式：

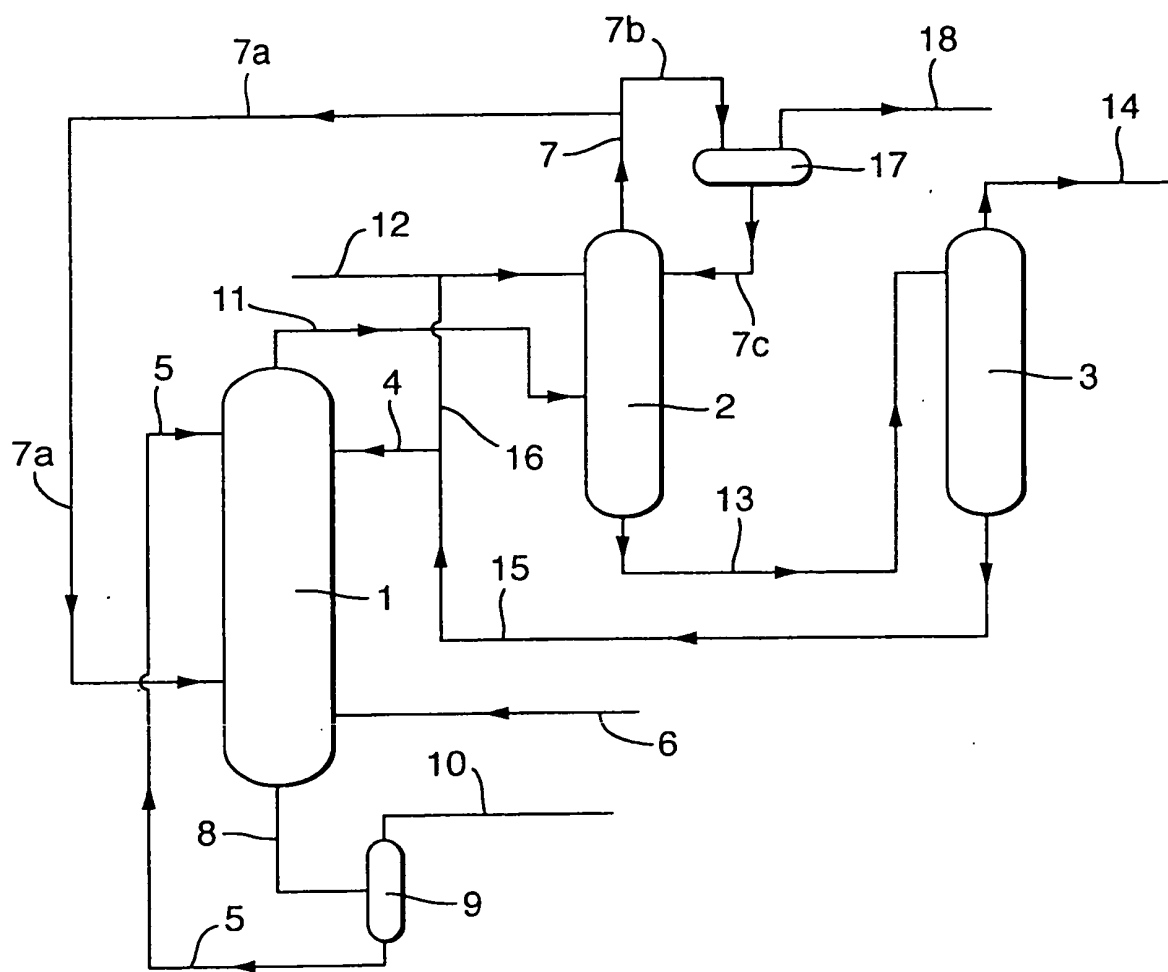


圖 1

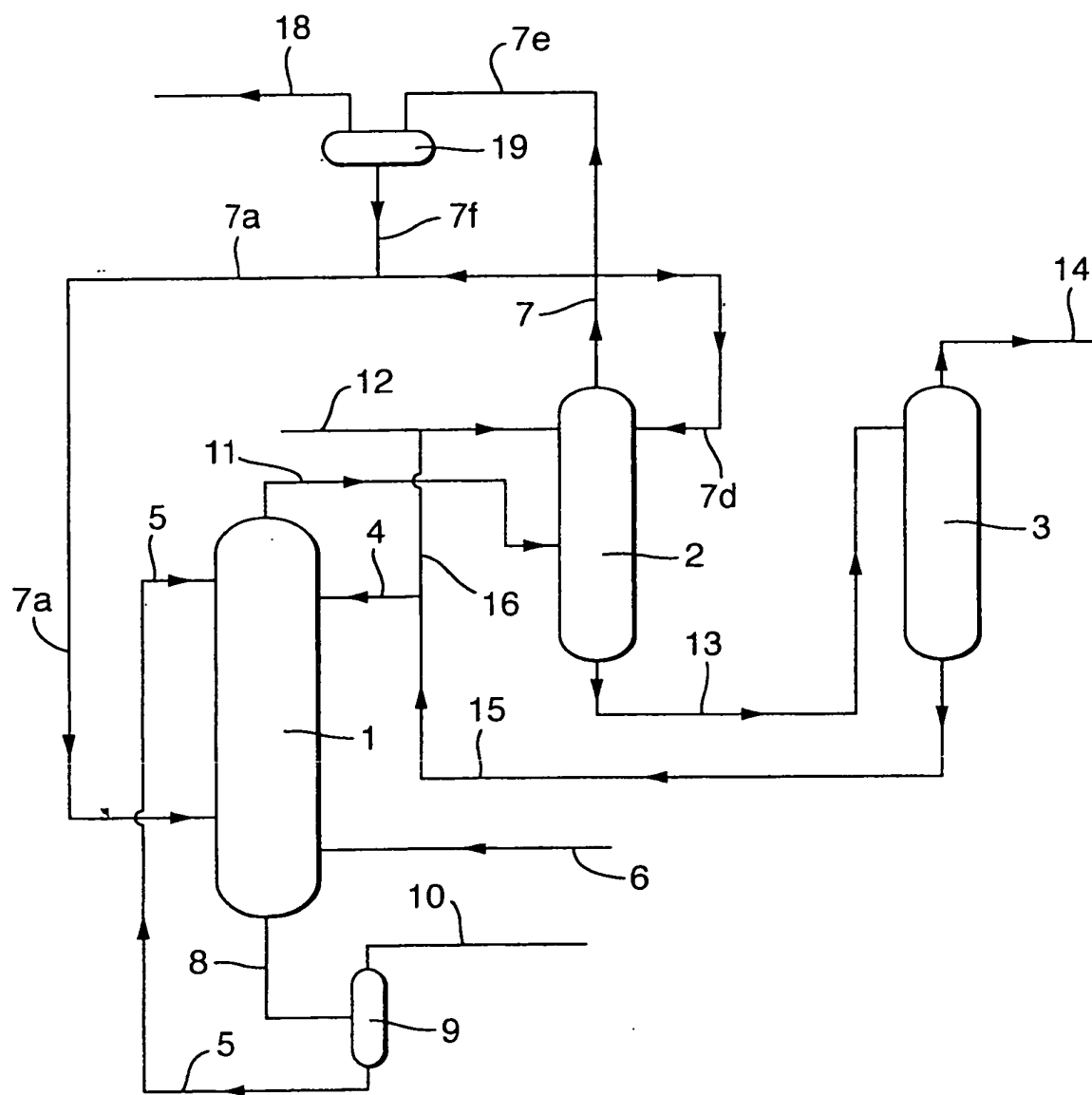


圖2

## 七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

|                                                 |                           |
|-------------------------------------------------|---------------------------|
| 1                                               | 反應蒸餾區/區/蒸餾區/反應區           |
| 2                                               | 萃取蒸餾區/第一萃取蒸餾區/<br>區/反應蒸餾區 |
| 3                                               | 萃取蒸餾區/第二萃取反應區             |
| 4、5、6、7、7a、7b、<br>7c、8、10、11、13、<br>14、15、16、18 | 管線                        |
| 9                                               | 分離單元                      |
| 17                                              | 分離單元                      |

## 八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 十、申請專利範圍：

1. 一種用於製備烷二醇及碳酸二烷酯之方法，其包含：
  - (a) 使碳酸伸烷酯與烷醇原料在轉酯條件下，在反應蒸餾區中接觸以獲得包含碳酸二烷酯及該烷醇之頂部流及包含該烷二醇之底部流；
  - (b) 將該包含碳酸二烷酯及該烷醇之頂部流分離成富含烷醇之流及富含碳酸二烷酯之流；
  - (c) 視情況在進一步純化後，自該富含碳酸二烷酯之流回收該碳酸二烷酯；及
  - (d) 將該富含烷醇之流之至少一部分再循環至該反應蒸餾區中作為該烷醇原料之一部分，  
其中將該富含烷醇之流分成至少兩部分，且將至少一部分濃縮且去除具有比該烷醇低之沸點之化合物。
2. 如請求項1之方法，其中步驟(b)之分離係在該碳酸伸烷酯存在下進行。
3. 如請求項1或2之方法，其中使去除具有比該烷醇低之沸點之化合物的部分再循環至該反應蒸餾區中。
4. 如請求項1或2之方法，其中使去除具有比該烷醇低之沸點之化合物的部分再循環以進行步驟(b)之分離。
5. 如請求項1或2之方法，其中欲濃縮之部分與蒸氣部分之間的重量比為0.1:1至1:1。
6. 如請求項1或2之方法，其中該碳酸伸烷酯為碳酸伸丙酯且該烷醇為甲醇。