



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I843779 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：108145999

(22)申請日：中華民國 108 (2019) 年 12 月 16 日

(51)Int. Cl. : **C07C68/06 (2020.01)** **C07C68/08 (2006.01)**
C07C69/96 (2006.01) **C07C29/128 (2006.01)**
C07C29/80 (2006.01) **C07C31/20 (2006.01)**
B01J23/06 (2006.01)

(30)優先權：2018/12/18 歐洲專利局 18213317.3

(71)申請人：荷蘭商蜆殼國際研究所 (荷蘭) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH
MAATSCHAPPIJ B.V. (NL)

荷蘭

(72)發明人：費雪 凱 尤爾根 FISCHER, KAI JURGEN (DE)；凡 德 海地 艾福特 VAN
DER HEIDE, EVERT (NL)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201113252A

CN 102186806A

審查人員：侯鈺玲

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：1 共 33 頁

(54)名稱

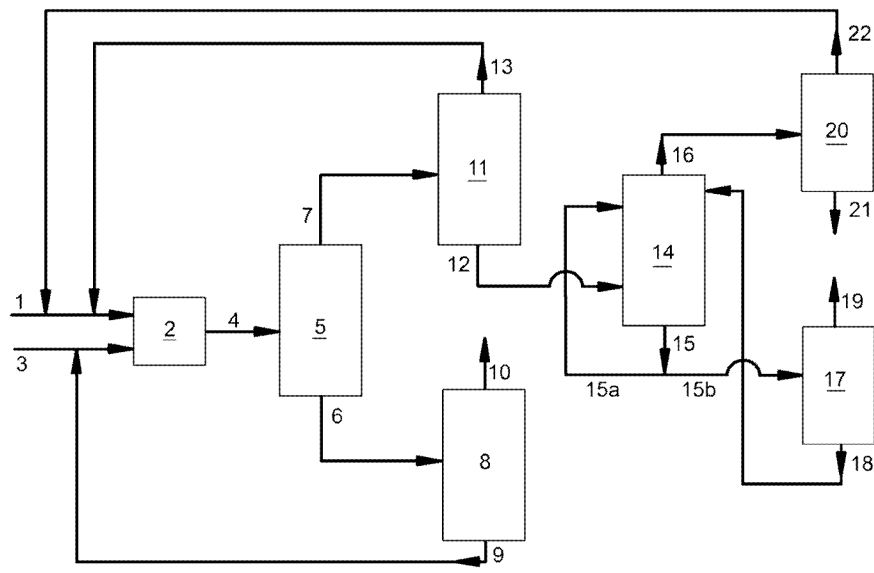
製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法

(57)摘要

本發明係關於一種方法，其中使用萃取溶劑對含有醚烷醇雜質之碳酸二烷酯流進行萃取蒸餾，以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括萃取溶劑及醚烷醇雜質之底流，其中所述萃取溶劑為含有一個或多個羥基及一個或多個酯部分及/或醚部分之有機化合物。另外，本發明係關於一種製造碳酸二芳酯之方法，其包括使芳基醇與含有碳酸二烷酯之物流反應，所述物流已根據上述方法自其中移除了醚烷醇雜質。

The invention relates to a process wherein a dialkyl carbonate stream containing an ether alkanol impurity is subjected to extractive distillation using an extraction solvent to obtain a top stream comprising dialkyl carbonate and a bottom stream comprising the extraction solvent and the ether alkanol impurity, wherein the extraction solvent is an organic compound containing one or more hydroxyl groups and one or more ester moieties and/or ether moieties. Further, the invention relates to a process for making a diaryl carbonate, comprising reacting an aryl alcohol with a stream containing a dialkyl carbonate from which stream an ether alkanol impurity has been removed in accordance with the above-described process.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

- 1:管線
- 2:反應器
- 3:管線
- 4:管線
- 5:蒸餾塔
- 6:管線
- 7:管線
- 8:蒸餾塔
- 9:管線
- 10:管線
- 11:蒸餾塔
- 12:管線
- 13:管線
- 14:蒸餾塔
- 15:管線
- 15a:子流
- 15b:子流
- 16:管線
- 17:蒸餾塔
- 18:管線/底流
- 19:管線
- 20:蒸餾塔
- 21:管線
- 22:管線



I843779

【發明摘要】

【中文發明名稱】製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法

【英文發明名稱】PROCESS FOR PREPARING DIALKYL CARBONATE AND
ALKANEDIOL

【中文】

本發明係關於一種方法，其中使用萃取溶劑對含有醚烷醇雜質之碳酸二烷酯流進行萃取蒸餾，以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括萃取溶劑及醚烷醇雜質之底流，其中所述萃取溶劑為含有一個或多個羥基及一個或多個酯部分及/或醚部分之有機化合物。另外，本發明係關於一種製造碳酸二芳酯之方法，其包括使芳基醇與含有碳酸二烷酯之物流反應，所述物流已根據上述方法自其中移除了醚烷醇雜質。

【英文】

The invention relates to a process wherein a dialkyl carbonate stream containing an ether alkanol impurity is subjected to extractive distillation using an extraction solvent to obtain a top stream comprising dialkyl carbonate and a bottom stream comprising the extraction solvent and the ether alkanol impurity, wherein the extraction solvent is an organic compound containing one or more hydroxyl groups and one or more ester moieties and/or ether moieties. Further, the invention relates to a process for making a diaryl carbonate, comprising reacting an aryl alcohol with a stream containing a dialkyl carbonate from which stream an ether alkanol impurity has been removed in accordance with the above-described process.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1：管線

2：反應器

3：管線

4：管線

5：蒸餾塔

6：管線

7：管線

8：蒸餾塔

9：管線

10：管線

11：蒸餾塔

12：管線

13：管線

14：蒸餾塔

15：管線

15a：子流

15b：子流

16：管線

17：蒸餾塔

18：管線/底流

19：管線

20：蒸餾塔

21：管線

22：管線

【發明說明書】

【中文發明名稱】製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法

【英文發明名稱】PROCESS FOR PREPARING DIALKYL CARBONATE AND ALKANEDIOL

【技術領域】

【0001】本發明係關於一種自碳酸仲烷酯及烷醇製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法。

【先前技術】

【0002】碳酸二烷酯可藉由碳酸仲烷酯與烷醇反應製得。其中碳酸仲烷酯（諸如碳酸仲乙酯）與烷醇（諸如乙醇）反應，產物為碳酸二烷酯（諸如碳酸二乙酯）及烷二醇（諸如單乙二醇）。此類方法係熟知的且其實例揭示於 US5359118 中。此文件揭示一種方法，其中碳酸二(C₁-C₄ 烷基)酯及烷二醇係藉由碳酸仲烷酯與 C₁-C₄ 烷醇酯基轉移來製備。

【0003】在自碳酸仲烷酯製得碳酸二烷酯之全過程內之不同點處，可能產生一種或多種醚烷醇（亦即烷氧基烷醇）雜質。舉例而言，在乙醇與碳酸仲乙酯反應成碳酸二乙酯及單乙二醇的反應器中，藉由碳酸仲乙酯逆反應形成環氧乙烷及二氧化碳，乙醇與環氧乙烷可發生副反應生成 2-乙氧基乙醇（乙氧乙醇或乙二醇單乙醚）。另外，乙氧乙醇可藉由乙醇與碳酸仲乙酯之副反應形成，以此方式使得釋放二氧化碳且產生乙氧乙醇。再者，乙醇與單乙二醇之間可發生副反應產生乙氧乙醇及水。更進一步，可經由碳酸羥乙酯乙酯之脫羧基作用形成乙氧乙醇。

【0004】 因此，來自乙醇與碳酸仲乙酯反應成碳酸二乙酯及單乙二醇之反應器的產物流可包括未經轉化之乙醇、未經轉化之碳酸仲乙酯、碳酸二乙酯、單乙二醇及上文所提及之乙氧乙醇雜質。所述烷氧基烷醇雜質之存在在任何後續生產製程中可能係不利的。所述烷氧基烷醇雜質可例如最終存在於碳酸二烷酯中，所述碳酸二烷酯用作自所述碳酸二烷酯與苯酚合成碳酸二苯酯之起始物質。舉例而言，在碳酸二烷酯為碳酸二乙酯且烷氧基烷醇雜質為乙氧乙醇之情況下，所述乙氧乙醇可與苯酚起始物質及/或與碳酸二苯酯產物反應。

【0005】 苯酚與乙氧乙醇之直接反應可能導致生成苯基 2-乙氧基乙基醚，從而損失了有價值的苯酚反應物。另外，此種反應導致在製程中引入非所要的化學物質，從而導致分離問題。

【0006】 碳酸二苯酯與乙氧乙醇之反應導致產物損失，因為產生了碳酸苯酯 2-乙氧基乙基酯。另外，在任何後續碳酸二苯酯聚合成聚碳酸酯物質中，後一產物都充當「毒物」。舉例而言，當碳酸二苯酯與雙酚 A (BPA) 反應時，會形成聚碳酸酯及苯酚。碳酸二苯酯可與 BPA 反應，因為苯酚係一種相對良好的脫離基。然而，碳酸二烷酯（諸如碳酸二乙酯）無法用於藉由與 BPA 反應產生聚碳酸酯，因為烷醇不係良好的脫離基。烷氧基烷醇（諸如乙氧乙醇）皆不係良好的脫離基。因此，在碳酸苯酯 2-乙氧基乙基酯存在於與 BPA 反應之碳酸二苯酯進料中之情況下，苯酚將易於自所述碳酸苯酯 2-乙氧基乙基酯中釋放但不會自乙氧乙醇中釋放，其將因此在鏈之一端終止聚合製程。因此，在後者與 BPA 接觸之前，必須自碳酸二苯酯中移除碳酸苯酯 2-乙氧基乙基酯。

【0007】 以上舉例說明了在形成含有醚烷醇雜質之碳酸二烷酯流之情況下，希望在將碳酸二烷酯轉化成有價值的最終產物之任何後續製程之前移除所述醚烷醇雜質。舉例而言，需要在進行碳酸二乙酯與苯酚之反應之前自含有乙

氧乙醇雜質之碳酸二乙酯流中移除任何所述雜質。

【0008】 參考其中乙醇與碳酸仲乙酯已反應成碳酸二乙酯及單乙二醇的以上實例，所述產物流亦含有未經轉化之乙醇及碳酸仲乙酯及乙氧乙醇副產物，其可藉由蒸餾分離。所述產物流中之各種組分之沸點在下表中提及。

	沸點 (°C)
乙醇	78.4
碳酸二乙酯	126-128
乙氧乙醇	135
單乙二醇	197.3
碳酸仲乙酯	260.4

【0009】 如上所述之蒸餾可產生含有碳酸二乙酯及未經轉化之乙醇的頂流及含有單乙二醇及未經轉化之碳酸仲乙酯的底流。最有可能地，所有的乙氧乙醇最終都在頂流中。然而，視進行蒸餾之具體條件而定，部分乙氧乙醇可能最終在底流中。隨後，可將所述頂流藉由蒸餾進一步分離成包含未經轉化之乙醇的頂流（其可再循環至生產碳酸二乙酯及單乙二醇之反應器中）及含有碳酸二乙酯及乙氧乙醇雜質的底流。

【0010】 如上文所論述，在碳酸二烷酯在任何後續製程中轉化為有價值的最終產物之前，必須自其中移除醚烷醇雜質，因為所述醚烷醇雜質可能干擾所述後續製程及/或任何其它製程。對於以上實例，此意謂應自含有碳酸二乙酯及乙氧乙醇雜質之底流中移除乙氧乙醇雜質。原則上，可藉由進一步的蒸餾步驟分離乙氧乙醇及碳酸二乙酯。然而，由於碳酸二乙酯與乙氧乙醇之間沸點之較小差異（見上表），此種分離非常繁複，需要多個蒸餾步驟及階段。

【0011】 類似地，在乙醇與碳酸仲丙酯已反應成碳酸二乙酯及單丙二醇之情況下，乙基丙二醇可能形成為醚烷醇雜質。乙基丙二醇（丙二醇單乙醚）包括 1-乙氧基-2-丙醇及/或 2-乙氧基-1-丙醇。在此情況下，碳酸二乙酯（126°C 至

128°C) 與醚烷醇雜質(1-乙氧基-2-丙醇:132°C; 2-乙氧基-1-丙醇:138°C)之間的沸點亦存在較小差異,使得藉由蒸餾分離非常繁複。

【0012】因此,需要自含有此種醚烷醇雜質之碳酸二烷酯流中移除醚烷醇雜質。WO2010046320 揭示一種自含有有機碳酸酯(例如碳酸二烷酯)及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質之方法,其包括將所述物流與觸媒接觸以實現醚烷醇雜質與有機碳酸酯之反應。特定言之,WO2010046320 揭示一種製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法,其中在所述方法步驟之一者中,將含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流與觸媒接觸以實現醚烷醇雜質與碳酸二烷酯之反應。

【0013】如上文所提及之 WO2010046320 中所揭示之醚烷醇雜質移除方法之缺點為需要引入觸媒以使雜質反應掉。使用觸媒有幾個缺點。舉例而言,在一段時間之後,觸媒可能變得失活且隨後需要更換。另外,雜質可能會從觸媒中浸出,從而污染程序流及所要產物,這可能導致需要滲濾及/或進一步純化。

【0014】除了使用可能繁複的觸媒之外,所述 WO2010046320 中揭示之方法之另一個缺點係,由於醚烷醇雜質與碳酸二烷酯反應,導致有價值的碳酸二烷酯損失。在此反應中,形成衍生自兩個醚烷醇分子(例如,乙氧乙醇)之碳酸酯,從而不僅損失了碳酸二乙酯,亦損失了醚烷醇。另一缺點為需要額外步驟,即蒸餾以自所要碳酸二烷酯中分離衍生自 2 個醚烷醇之所述重碳酸酯。

【0015】如上所述,如在 WO2010046320 中所揭示之方法中,不僅損失了有價值的碳酸二烷酯,亦損失了作為同樣有價值的化學物質之醚烷醇。舉例而言,醚烷醇(例如,乙氧乙醇)可用作塗料中之溶劑。

【0016】因此,本發明之目的為提供一種簡單、有效且高效的自含有醚烷醇雜質之碳酸二烷酯流中移除此類醚烷醇雜質的方法,所述物流可在製備碳酸二烷酯及烷二醇之製程中形成,所述移除方法較佳不具有一個或多個上文所提

及之缺點。

【發明內容】

【0017】 令人驚訝地發現，可藉由以下方法實現上述目的，其中使用萃取溶劑對含有醚烷醇雜質之碳酸二烷酯流進行萃取蒸餾，以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括萃取溶劑及醚烷醇雜質之底流，其中萃取溶劑為含有一個或多個羥基及一個或多個酯部分及/或醚部分的有機化合物。

【0018】 因此，本發明係關於一種製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法，其包括：

(a) 使碳酸仲烷酯與烷醇反應以獲得含有未經轉化之碳酸仲烷酯、未經轉化之烷醇、碳酸二烷酯、烷二醇及醚烷醇雜質的產物混合物；

(b) 將未經轉化之碳酸仲烷酯及烷二醇自所述產物混合物中分離以獲得含有未經轉化之烷醇、碳酸二烷酯及所述醚烷醇雜質之頂流；

(c) 回收所述烷二醇；

(d) 自步驟(b)中所獲得之頂流中分離未經轉化之烷醇以獲得含有碳酸二烷酯及所述醚烷醇雜質之底流；及

(e) 使用萃取溶劑對步驟(d)中所獲得之底流進行萃取蒸餾以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括所述萃取溶劑及所述醚烷醇雜質之底流，其中所述萃取溶劑為含有一個或多個羥基及一個或多個酯部分及/或醚部分之有機化合物；及

(f) 自步驟(e)中所獲得之底流中移除所述醚烷醇雜質，且將所述萃取溶劑再循環至步驟(e)。

【0019】 本發明亦關於一種自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質之方法，其包括上文所提及之步驟(e)及(f)。

【0020】另外，本發明係關於一種製造碳酸二芳酯之方法，其包括使芳基醇與含有碳酸二烷酯之物流反應，所述物流已根據上述方法自其中移除了醚烷醇雜質。

【圖式簡單說明】

【0021】圖 1 為展示根據本發明自碳酸伸烷酯與烷醇製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法的示意圖，其中自含有碳酸二烷酯及乙醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質。

【實施方式】

【0022】本發明之方法包括如下文所描述之步驟 (a) 至 (f)。所述方法在步驟 (a) 與 (b) 之間、在步驟 (b) 與 (c) 之間、在步驟 (c) 與 (d) 之間、在步驟 (d) 與 (e) 之間及在步驟 (e) 與 (f) 之間可包括一個或多個中間步驟。另外，所述方法在步驟 (a) 之前及/或在步驟 (f) 之後可包括一個或多個額外步驟。

【0023】儘管本發明之方法及在所述方法中所使用之混合物或物流或觸媒分別根據「包括」、「含有」或「包含」一個或多個各種所描述之步驟及組分來描述，但其亦可分別「基本上由」所述一個或多個各種所描述之步驟及組分「組成」或「由」所述一個或多個各種所描述之步驟及組分「組成」。

【0024】在本發明之上下文中，在混合物、物流或觸媒包括兩種或更多種組分之情況下，此等組分以不超過 100% 之總量來選擇。

【0025】另外，在引用屬性之上限及下限之情況下，亦暗示由任一上限與任一下限之組合界定的值範圍。

【0026】除非另外指出，否則在本說明書中以沸點為基準時，係指在 760mm Hg 壓力下之沸點。

【0027】在本發明中，自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質。醚烷醇與烷氧基烷醇相同，並且在本說明書中兩個術語可互換使用。

【0028】本發明之方法之特徵在於涉及萃取蒸餾之以下步驟(e)及(f)：

(e) 使用萃取溶劑對含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流進行萃取蒸餾，以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括所述萃取溶劑及所述醚烷醇雜質之底流，其中所述萃取溶劑為下文進一步描述之特定萃取溶劑；及

(f) 自步驟(e)中所獲得之底流中移除所述醚烷醇雜質，且將所述萃取溶劑再循環至步驟(e)。

【0029】出乎意料地，似乎本發明方法之步驟(e)中使用的上文提及之溶劑在蒸餾塔中之存在改變了碳酸二烷酯相對於烷醇醚雜質之相對揮發性，且有利地破壞了存在於兩者之間的共沸物。另外，碳酸二烷酯經由頂流自塔中分離出來，且烷醇醚雜質經由底流與所述溶劑一起分離出來。因此，有利地，所述溶劑係用於自碳酸二烷酯中分離烷醇醚雜質之萃取蒸餾製程中的良好萃取溶劑，亦即根據本發明方法之步驟(e)的良好萃取溶劑。出人意料地，所述溶劑較佳溶解烷醇醚雜質而以更小程度溶解碳酸二烷酯。在另一步驟中，烷醇醚易於例如藉由蒸餾與萃取溶劑分離，此後，萃取溶劑可有利地重新用於碳酸二烷酯與烷醇醚雜質之混合物的萃取蒸餾中。

【0030】在 EP2380868A1 中，亦揭示在自碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯與乙醇生產碳酸二乙酯之方法中的萃取蒸餾。所述 EP2380868A1 之技術方案 11 至 14 涉及一種生產碳酸二乙酯之方法，其包括進行碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯與乙醇之酯基轉移反應，其中所述方法包括對在所述酯基轉移反應中獲得之反應產物

使用乙二醇或丙二醇作為萃取溶劑進行萃取蒸餾之步驟，以藉由蒸餾分離出含有醚化合物之餾分。此等醚化合物可係上文所提及之乙氧乙醇或乙基丙二醇。

【0031】根據所述 EP2380868A1 之技術方案 12，上文所提及之萃取蒸餾係在步驟 II 中進行，所述步驟 II 藉由蒸餾將反應產物分離成主要包括乙醇及碳酸二乙酯之低沸點餾分及主要包括碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯之高沸點餾分及乙二醇或丙二醇。亦參考所述 EP2380868A1 之圖 1，段落[0066]及實例 1-3。對此類（原始）反應產物流進行萃取蒸餾之缺點係此類物流之體積相對較大。此較大體積之反應產物流與萃取溶劑組合需要相對較大的蒸餾塔，其係繁複的。有利地，在本方法之步驟（d）中獲得的包括碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之進一步純化的底流具有相對較小的體積，從而可使用相對較小的蒸餾塔。

【0032】另外，使用所述 EP2380868A1 中所揭示之乙二醇或丙二醇作為萃取溶劑之缺點係，所述乙二醇或丙二醇可能在萃取蒸餾期間藉由與碳酸二烷酯（（例如碳酸二乙酯）反應當場轉化為相應的環狀碳酸酯，尤其在相對較高之蒸餾溫度下及/或在仍將存在於所述（原始）反應產物流中之（均相）觸媒的存在下。此係不合乎需要的，因為此導致萃取溶劑之損失及有價值的碳酸二烷酯產物之損失。在本發明方法中，有利地避免了萃取溶劑之此種轉化，因為本發明中使用的萃取溶劑基本上不與碳酸二烷酯反應，尤其因為在本發明方法之步驟（d）中所獲得之上文所提及之進一步純化之底流中不存在觸媒。

【0033】再者，在所述 EP2380868A1 之方法中，必須在相對較大程度上自乙二醇或丙二醇萃取溶劑中分離醚雜質以滿足所述乙二醇或丙二醇之品質標準，所述乙二醇或丙二醇不僅用作萃取溶劑且亦為所需產物中之一者。最終，在如此繁複的急劇分離之後，醚化合物最終都在（廢料）水流中。在希望回收醚化合物及/或使所述水流適於廢棄處置之情況下，吾人將必須進行另一分離以

將醚化合物與水分離。此類額外純化步驟亦係繁複且不合需要的。

【0034】 在本發明中，用於步驟（e）中之萃取溶劑為含有一個或多個羥基及一個或多個酯部分及/或醚部分，較佳一個或多個羥基及一個或多個酯部分之有機化合物。羥基具有式-OH。酯部分具有式-(C=O)O-。此類酯部分之具體實例為式-O(C=O)O-之碳酸酯部分。醚部分具有式-O-。羥基與酯及/或醚部分之莫耳比可為 0.1:1 至 3:1，適宜地為 0.3:1 至 2:1。認為碳酸酯部分包括 2 個酯部分。更佳地，所述有機化合物含有一個羥基及兩個酯部分，最佳一個羥基及一個碳酸酯部分。

【0035】 步驟（e）中使用之萃取溶劑可為式 $R_1X(C=O)OR_2$ 的酯，其中 X 不存在或為氧原子，且其中 R_1 與 R_2 包括總共 2 至 20 個碳原子且包括總共一個或多個羥基。此意味著 R_1 與 R_2 之碳原子總數為 2 至 20，且 R_1 與 R_2 之羥基總數為一個或多個。較佳地，X 為氧原子，在此情況下酯為碳酸酯。 R_1 與 R_2 包括總共 2 至 20 個碳原子、適宜地 3 至 15 個碳原子、更適宜地 3 至 10 個碳原子、最適宜地 3 至 5 個碳原子。 R_1 與 R_2 包括總共一個或多個羥基，適宜地為 1 至 5 個羥基、更適宜地為 1 至 3 個羥基、更適宜地為 1 或 2 個羥基、最適宜地為 1 個羥基。 R_1 及 R_2 可為烷基或芳基，較佳為烷基。此外，在不存在 X 之情況下， R_1 可為 $R_3O(O=C)-$ ，且 R_3 可為烷基或芳基，較佳為烷基。另外， R_1 與 R_2 可連接形成環，所述環可由 5 至 7 個原子、較佳 5 或 6 個原子、更佳 5 個原子組成，所述環經一個或多個羥基及/或一個或多個烷基或芳基取代。在所述環未經羥基取代而係經一個或多個烷基或芳基，較佳一個或多個烷基取代之情況下，所述一個或多個烷基或芳基中之至少一者經一個或多個羥基取代。另外， R_1 及 R_2 可含有一個或多個酯及/或醚部分。

【0036】 上文所提及之式 $R_1X(C=O)OR_2$ 之酯的一個適宜類別為其中 X 不

存在之酯，且所述酯來源於使含有 2 個或更多個羥基之式 R_2OH 之烷醇與式 $R_1(C=O)OH$ 之羧酸反應，其中烷醇之羥基中之至少一者未經酯化且其中烷醇之羥基中之至少一者經酯化。所述烷醇含有 2 個或更多個羥基、適宜地 3 個或更多個羥基、更適宜地 3 至 5 個羥基、更適宜地 3 個或 4 個羥基、最適宜地 3 個羥基。另外，所述烷醇可含有 3 至 10 個碳原子、適宜地 3 至 8 個碳原子、更適宜地 3 至 6 個碳原子、最適宜地 3 至 4 個碳原子。在所述烷醇含有 3 個或更多個羥基之情況下，較佳地烷醇之至少一個羥基未經酯化，且烷醇之至少兩個羥基經酯化。較佳地，所述烷醇含有至少 3 個碳原子及至少 3 個羥基，其中烷醇之各羥基鍵結至不同碳原子。所述烷醇之適宜實例係甘油、赤藻糖醇（erythritol）、木糖醇及山梨糖醇；更適宜地為甘油、赤藻糖醇及木糖醇；甚至更適宜地為甘油及赤藻糖醇；最適宜地為甘油。所述羧酸可含有一個或多個羧基，適宜地 1 至 4 個羧基、更適宜地 1 個或 2 個羧基、最適宜地 1 個羧基。羧基具有式 $-C(=O)OH$ 。另外，所述羧酸可包含 1 至 10 個碳原子、適宜地 1 至 8 個碳原子、更合適地 1 至 6 個碳原子、最合適地 1 至 4 個碳原子。單羧酸之適宜實例為甲酸、乙酸及丙酸，更適宜地為甲酸及乙酸。二羧酸之適宜實例為草酸、丙二酸、丁二酸、己二酸及蘋果酸；更適宜地草酸、丙二酸、丁二酸及蘋果酸；最適宜地草酸、丙二酸及蘋果酸。另外，羧酸可含有一個或多個羥基。此類羧酸之適宜實例為乳酸及乙醇酸。此段中所描述之酯之具體實例為：二甲酸甘油酯、二乙酸甘油酯、乙二酸甘油酯、丙二酸甘油酯及蘋果酸甘油酯。

【0037】 上文所提及之式 $R_1X(C=O)OR_2$ 之酯的另一適宜類別為其中 X 不存在且 R_1 含有一個或多個羥基之酯，且所述酯來源於使含有 1 個或多個羥基之式 R_2OH 之烷醇與式 $R_1(C=O)OH$ 之羧酸反應，其中 R_1 含有一個或多個羥基。此類羧酸之適宜實例為乳酸及乙醇酸。另外，此類烷醇之適宜實例為甲醇。

【0038】 上文所提及之式 $R_1X(C=O)OR_2$ 之酯的另一適宜、較佳類別為其中 X 為氧原子且 R_1 與 R_2 連接形成環之碳酸伸烷酯。碳酸烷二酯中除了一個或多個碳酸酯部分中所存在之一個或多個碳原子以外的碳原子總數至少為 3 及可為 3 至 15、更適宜地 3 至 10、最適宜地 3 至 5。碳酸伸烷酯之環可由 5 至 7 個原子、較佳 5 個或 6 個原子、更優選 5 個原子組成，所述環經一個或多個羥基及/或一個或多個烷基或芳基取代。在所述環未經羥基取代而係經一個或多個烷基或芳基，較佳一個或多個烷基取代之情況下，所述一個或多個烷基或芳基中之至少一者經一個或多個羥基取代。碳酸伸烷酯可來源於含有 3 個或更多個羥基之烷醇與二氧化碳反應，其中烷醇之至少一個羥基未經酯化，且其中烷醇之至少兩個羥基經酯化以形成環。烷醇可為如上文對於式 R_2OH 之烷醇所描述之烷醇。因此，碳酸伸烷酯可為例如甘油、赤藻糖醇、木糖醇或山梨糖醇之碳酸伸烷酯；更適宜地為甘油、赤藻糖醇或木糖醇之碳酸伸烷酯；甚至更適宜地為甘油或赤藻糖醇之碳酸伸烷酯；最適宜地為甘油之碳酸伸烷酯。最佳地，碳酸伸烷酯為碳酸甘油酯。所述碳酸甘油酯可為甘油-1,2-碳酸酯（其為 4-羥甲基-1,3-二氧雜環戊-2-酮）或甘油-1,3-碳酸酯（其為 5-羥基-1,3-二氧雜環己-2-酮），最佳為甘油-1,2-碳酸酯。在本發明之方法中，製備碳酸伸烷酯之方法不係必需的。舉例而言，替代地，碳酸伸烷酯可來源於環氧烷與二氧化碳反應。所述環氧烷之適宜實例為 1-羥基-2,3-環氧丙烷（縮水甘油）。

【0039】 上文所提及之式 $R_1X(C=O)OR_2$ 之酯的又另一適宜類別為其中 X 為氧原子且 R_1 與 R_2 不連接形成環之碳酸酯。對於所述非環狀碳酸酯， R_1 及 R_2 可各自包括至少 3 個碳原子。適宜地， R_1 及 R_2 各自包括 3 至 15 個、更適宜地 3 至 10 個、最適宜地 3 至 5 個碳原子。另外，對於所述非環狀碳酸酯， R_1 及 R_2 中之至少一者含有一個或多個羥基，適宜地 1 至 5 個羥基、更適宜地 1 至 3 個羥

基、更適宜地 1 個或 2 個羥基、最適宜地 1 個羥基。較佳的是， R_1 及 R_2 中僅一者含有一個或多個羥基且另一者不含有羥基。

【0040】另外，步驟 (e) 中使用之萃取溶劑可為式 R_4-O-R_5 之醚，其中 R_4 與 R_5 包括總共 2 至 20 個碳原子，且含有總共一個或多個羥基。此意味著 R_4 與 R_5 之碳原子總數為 2 至 20，且 R_4 與 R_5 之羥基總數為一個或多個。 R_4 與 R_5 包括總共 2 至 20 個碳原子、適宜地 3 至 15 個碳原子、更適宜地 3 至 10 個碳原子、最適宜地 3 至 6 個碳原子。 R_4 與 R_5 包括總共一個或多個羥基，適宜地為 1 至 5 個羥基、更適宜地為 1 至 3 個羥基、更適宜地為 1 或 2 個羥基、最適宜地為 1 個羥基。 R_4 及 R_5 可為烷基或芳基，較佳為烷基。另外， R_4 及 R_5 可含有一個或多個酯及/或醚部分。

【0041】上文所提及之式 R_4-O-R_5 之醚的一個適宜類別為其中 R_4 與 R_5 總共含有兩個羥基之聚伸烷二醇，且伸烷二醇單體可含有 2 至 4 個碳原子、適宜地 2 個或 3 個碳原子、更適宜地 2 個碳原子。此段中所描述之醚之具體實例為：二甘醇、三甘醇及二丙二醇。

【0042】上文所提及之式 R_4-O-R_5 之醚的另一適宜類別為以下之醚：含有 2 個或更多個羥基之式 R_4OH 之烷醇，其中烷醇之羥基中之至少一者未經醚化且其中烷醇之羥基中之至少一者經醚化，及含有 1 個或多個羥基之式 R_5OH 之烷醇。含有 2 個或更多個羥基之式 R_4OH 之烷醇可為如上文對式 R_2OH 之烷醇所描述的烷醇。因此，醚可例如為甘油、赤藻糖醇、木糖醇或山梨糖醇之烷基醚；更適宜地為甘油、赤藻糖醇或木糖醇之烷基醚；甚至更適宜地為甘油或赤藻糖醇之烷基醚；最適宜地為甘油之烷基醚。舉例而言，醚可為單烷基或二烷基甘油醚，其中烷基可為任何烷基，包含例如甲基及乙基。在二烷基甘油醚之情況下，此類醚可為 1,2-甘油二醚或 1,3-甘油二醚。

【0043】 上文所提及之式 R_4-O-R_5 之醚的又另一適宜類別為縮醛及縮酮。

縮醛係藉由烷醇與醛（例如乙醛）反應獲得，而縮酮係藉由烷醇與酮（例如丙酮）反應獲得。縮醛及縮酮可具有式 $(R_6)(R_7)C(OR_8)_2$ ，其中各 R_7 及 R_8 為烷基或芳基，較佳為烷基，且 R_6 為 (i) 氫原子（縮醛）或 (ii) 烷基或芳基，較佳為烷基（縮酮）。在所述縮醛及縮酮中，兩個 R_8 基團可連接形成環，所述環可由 5 至 7 個原子、較佳 5 或 6 個原子、更佳 5 個原子組成。所述環可為一個或多個羥基及/或一個或多個烷基或芳基取代。在所述環未經羥基取代而係經一個或多個烷基或芳基，較佳一個或多個烷基取代之情況下，所述一個或多個烷基或芳基中之至少一者可經一個或多個羥基取代。另外或替代地， R_7 及視情況 R_6 可含有一個或多個羥基。所述環狀縮醛或縮酮可來源於含有 3 個或更多個羥基之烷醇與醛或酮反應，其中烷醇之至少一個羥基未經醚化，且其中烷醇之至少兩個羥基經醚化以形成環。烷醇可為如上文對於式 R_2OH 之烷醇所描述之烷醇。因此，環狀縮醛或縮酮可例如為甘油、赤藻糖醇、木糖醇或山梨糖醇之環狀縮醛或縮酮；更適宜地為甘油、赤藻糖醇或木糖醇之環狀縮醛或縮酮；甚至更適宜地為甘油或赤藻糖醇之環狀縮醛或縮酮；最適宜地為甘油之環狀縮醛或縮酮。最佳地，環狀縮醛或縮酮為甘油之縮醛或縮酮。此類甘油之縮醛可源自甘油與乙醛反應之縮醛，所述縮醛可為 4-羥甲基-2-甲基-1,3-二氧雜環戊烷（亦即 1,2-衍生物）或 5-羥基-2-甲基-1,3-二氧雜環己烷（亦即 1,3-衍生物），較佳 4-羥甲基-2-甲基-1,3-二氧雜環戊烷。

【0044】 另外，據設想，待用於步驟 (e) 中之萃取溶劑可為如上所定義之酯及如上所定義之醚。

【0045】 另外，在本發明中，待用於步驟 (e) 之萃取溶劑不具有沸點（亦即在高溫下熱分解）或具有較佳高於醚烷醇雜質之沸點的沸點。若萃取溶劑具

有沸點，則其較佳比醚烷醇雜質之沸點高至少 10°C、更佳高至少 30°C、最佳高至少 50°C。

【0046】用於製備碳酸二烷酯及烷二醇之本發明方法之步驟 (a) 包括使碳酸仲烷酯與烷醇反應以獲得含有未經轉化之碳酸仲烷酯、未經轉化之烷醇、碳酸二烷酯、烷二醇及醚烷醇雜質的產物混合物。

【0047】因此，本發明方法之步驟 (a) 包含碳酸仲烷酯與烷醇之反應。所述碳酸仲烷酯可為 C₂-C₆ 碳酸仲烷酯、更適宜地為 C₂-C₄ 碳酸仲烷酯、最適宜地為 C₂-C₃ 碳酸仲烷酯。較佳地，所述碳酸仲烷酯為碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯，最佳為碳酸仲乙酯。碳酸仲烷酯之性質決定烷二醇產物之性質：例如，碳酸仲乙酯與烷醇之反應產生單乙二醇，其為 1,2-乙二醇（烷二醇）。

【0048】另外，所述烷醇為 C₁-C₄ 烷醇、更適宜地為 C₁-C₃ 烷醇、最適宜地為 C₂-C₃ 烷醇。較佳地，所述烷醇含有 1 或 2 個羥基，最佳 1 個羥基。另外，較佳地，所述烷醇為甲醇、乙醇或異丙醇；更佳乙醇或異丙醇；最佳乙醇。烷醇之性質決定碳酸二烷酯產物之性質：例如，碳酸仲烷酯與乙醇之反應產生碳酸二乙酯（碳酸二烷酯）。

【0049】在步驟 (a) 中獲得之產物混合物含有醚烷醇雜質。如上所述，醚烷醇與烷氧基烷醇相同。烷氧基烷醇係式 R₃OH 之烷醇，其中 R₃ 為烷氧基烷基。所述烷氧基烷基中之烷氧基部分直接或間接衍生自步驟 (a) 中使用之烷醇，而所述烷氧基烷基中之烷基部分直接或間接衍生自步驟 (a) 中使用之碳酸仲烷酯。因此，與上文關於步驟 (a) 中所用之烷醇及碳酸仲烷酯所論述相同之偏好適用。舉例而言，所述烷氧基烷基中之烷氧基部分較佳為甲氧基、乙氧基或異丙氧基；更佳為乙氧基或異丙氧基；最佳為乙氧基。另外，例如，所述烷氧基烷基中之烷基部分較佳為乙基或丙基，最佳為乙基。醚烷醇雜質可例如為 2-乙

氧基乙醇或 1-乙氧基-2-丙醇及/或 2-乙氧基-1-丙醇。

【0050】 在一尤其較佳實施例中，碳酸仲烷酯為碳酸仲乙酯，烷醇為乙醇，碳酸二烷酯為碳酸二乙酯，烷二醇為乙二醇且醚烷醇雜質為 2-乙氧基乙醇。2-乙氧基乙醇亦可稱為乙氧乙醇。

【0051】 在另一尤其較佳實施例中，碳酸仲烷酯為碳酸仲丙酯，烷醇為乙醇，碳酸二烷酯為碳酸二乙酯，烷二醇為單丙二醇且醚烷醇雜質為乙基丙二醇（丙二醇單乙醚），其包括 1-乙氧基-2-丙醇及/或 2-乙氧基-1-丙醇。

【0052】 較佳地，在本發明方法之步驟（a）中，使用觸媒，更具體而言，使用酯基轉移觸媒。

【0053】 可用於本發明方法之步驟（a）中之酯基轉移觸媒可為自先前技術中已知之許多適宜的均相及非均相酯基轉移觸媒中之一者。

【0054】 舉例而言，適宜的均相酯基轉移觸媒已描述於 US5359118 中且包含鹼金屬（亦即鋰、鈉、鉀、銣及銻）之氫化物、氧化物、氫氧化物、烷醇化物、胺化物或鹽。較佳均相酯基轉移觸媒為鉀或鈉之氫氧化物或烷醇化物。其他適宜的均相酯基轉移觸媒為鹼金屬鹽，諸如乙酸鹽、丙酸鹽、丁酸鹽或碳酸鹽。適宜的觸媒描述於 US5359118 及其中提及之參考文獻中，諸如 EP274953A、US3803201、EP1082A 及 EP180387A。

【0055】 如上所述，亦有可能使用非均相酯基轉移觸媒。在本發明方法中，較佳在步驟（a）中使用非均相酯基轉移觸媒。適宜的非均相觸媒包含含有官能基之離子交換樹脂。適宜的官能基包含三級胺及四級銨基團，以及磺酸及羧酸基。其他適宜的觸媒包含鹼金屬及鹼土金屬矽酸鹽。適宜的觸媒已揭示於 US4062884 及 US4691041 中。非均相觸媒可選自包括聚苯乙烯基質及三級胺官能基之離子交換樹脂。一個實例為 Amberlyst A-21（來自 Rohm&Haas），其包

括已連接有 N,N-二甲胺基團之聚苯乙烯基質。8 類酯基轉移觸媒（包含具有三級胺及四級銨基團之離子交換樹脂）揭示於 JF Knifton 等人,《分子催化雜誌 (J. Mol. Catal) 》, 67 (1991) 389ff 中。

【0056】適宜的非均相酯基轉移觸媒可為包括以下的觸媒：元素週期表之第 4 族（諸如鈦）、第 5 族（諸如釩）、第 6 族（諸如鉻或鉬）或第 12 族（諸如鋅）之元素；或錫或鉛；或此等元素之組合，諸如鋅與鉻之組合（例如鋅鉻鐵礦）。所述元素可以氧化物形式存在於觸媒中，諸如氧化鋅。較佳地，在本發明方法之步驟（a）中，使用包括鋅之非均相觸媒。

【0057】本發明方法之步驟（a）中之條件包含 10 至 200°C 之溫度及 0.5 至 50 絕對巴（ 5×10^4 至 5×10^6 N/m²）之壓力。較佳地，尤其在並流操作中，所述壓力在 1 至 20 巴、更佳 1.5 至 20 巴、最佳 2 至 15 巴範圍內，且所述溫度在 30 至 200°C、更佳 40 至 170°C、最佳 50 至 150°C 範圍內。

【0058】另外，較佳在本發明方法之步驟（a）中使用相對於碳酸仲烷酯過量之烷醇。在本發明方法中烷醇與碳酸仲烷酯之莫耳比適當地為 1.01:1 至 25:1、較佳 2:1 至 20:1、更佳 3:1 至 15:1、最佳 3:1 至 13:1。

【0059】再者，本發明方法之步驟（a）中之重量每小時空間速度（WHSV）可適宜地在 0.1 至 100 kg/kg_{cat}.hr（「kg_{cat}」是指觸媒量）、更適宜地 0.5 至 50 kg/kg_{cat}.hr、更適宜地 1 至 20 kg/kg_{cat}.hr，更適宜地 1 至 10 kg/kg_{cat}.hr 範圍內。

【0060】如 US5359118 中所述，本發明方法之步驟（a）可在反應蒸餾塔中進行。此將使反應逆流進行。蒸餾塔可含有帶有泡罩之塔板、篩板或拉西環（Raschig ring）。熟習此項技術者將認識到幾種類型之觸媒填料及幾種塔板構型將係可能的。適宜之塔已描述於例如《烏爾曼工業化學百科全書（Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry）》，第 5 版。第 B4 卷，第 321 頁及以下，1992。

【0061】 碳酸仲烷酯通常將具有比烷醇更高之沸點。在碳酸仲乙酯及碳酸仲丙酯之情況下，大氣壓沸點高於 240°C。因此，通常，碳酸仲烷酯將在反應蒸餾塔之上部進料，而烷醇將在此類塔之下部進料。碳酸仲烷酯將向下流動，而烷醇將向上流動。

【0062】 較佳地，本發明方法之步驟（a）以並流方式進行。一種適宜的操作方式為以滴流方式進行反應，其中反應物部分呈氣相且部分呈液相滴落於觸媒上。操作本發明方法之步驟（a）之更佳方式為在僅具有液體之反應器中。此類型之適宜的反應區為管式反應區，其中反應以塞流方式進行。例如，本發明方法之步驟（a）可在一個塞流反應器中或在兩個或更多個塞流反應器中進行。此將使得反應能夠接近平衡。

【0063】 另一可能為在連續攪拌槽反應器（CSTR）中進行本發明方法之步驟（a）。在後一情況下，自 CSTR 之流出物較佳在塞流反應器中進行後反應以使得反應可接近平衡。

【0064】 本發明方法之步驟（a）較佳連續進行。另外，較佳將未經轉化之碳酸仲烷酯及烷醇再循環。

【0065】 本發明方法之步驟（b）包括自步驟（a）中所獲得之產物混合物中分離未經轉化之碳酸仲烷酯及烷二醇，以獲得含有未經轉化之烷醇、碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之頂流。所述步驟（b）可藉由蒸餾實現。步驟（b）中所獲得之底流包括未經轉化之碳酸仲烷酯及烷二醇。

【0066】 本發明方法之步驟（c）包括回收烷二醇。所述步驟（c）可藉由蒸餾實現。可藉由分離步驟（b）中所獲得的含有未經轉化之碳酸仲烷酯及烷二醇之底流來回收烷二醇，以獲得含有烷二醇之頂流及含有未經轉化之碳酸仲烷酯之底流。所述底流中之未經轉化之碳酸仲烷酯可再循環至步驟（a）。

【0067】 本發明方法之步驟（d）包括自步驟（b）中所獲得之頂流中分離未經轉化之烷醇，以獲得含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之底流。所述步驟（d）可藉由蒸餾實現。步驟（d）中所獲得之頂流包括未經轉化之烷醇。所述頂流中之未經轉化之烷醇可再循環至步驟（a）。

【0068】 本發明方法之步驟（b）、步驟（c）及步驟（d）中之產物之分離及回收可以任何已知方式實現。舉例而言，其可藉由應用如 WO2011039113 中所揭示之方法來回收，其之揭示內容以引用之方式併入本文中。

【0069】 步驟（d）中所獲得且含有碳酸二烷酯及所述雜質之底流中的醚烷醇雜質之量可在按重量計百萬分之 10（ppmw）至 10 重量%、特定言之 100 ppmw 至 9 重量%、更特定言之 0.1 至 8 重量%、更特定言之 0.3 至 7 重量%、更特定言之 0.5 至 6 重量%且最特定言之 0.5 至 5 重量%之範圍內。

【0070】 本發明方法之步驟（e）包括使用萃取溶劑對步驟（d）中所獲得的含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之底流進行萃取蒸餾，以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括萃取溶劑及醚烷醇雜質之底流。

【0071】 另外，本發明方法之步驟（f）包括自步驟（e）中獲得之底流中移除醚烷醇雜質，且將萃取溶劑再循環至步驟（e）。

【0072】 在步驟（e）中，萃取溶劑較佳在高於含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流之進料位置的位置進料至蒸餾塔中。萃取溶劑較佳在塔頂部或塔頂部下方之幾個塔板處進料。最佳地，萃取溶劑在塔頂部進料。

【0073】 塔可為本領域中已知之任何適宜類別之塔，且可配備有塔板或結構化或非結構化填料。理論塔板數可在 3 至 140 或 3 至 60 或 3 至 20 範圍內變化。

【0074】 較佳地，在步驟（e）中，以一定量添加萃取溶劑，使得進料至塔之萃取溶劑與進料至塔之含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流的重量比為至

少 1:20、更佳至少 1:10、最佳至少 1:4。另外，較佳地，後一重量比為至多 10:1、更佳至多 5:1、更佳 2:1、最佳至多 1.5:1。

【0075】步驟(e)中之萃取蒸餾可在 50 至 250°C，較佳 100 至 200°C 範圍內之溫度下且在至少 0.1 kPa、較佳至少 10 kPa、更佳至少 50 kPa 之壓力下進行。壓力可為至多 400 kPa、較佳為至多 200 kPa、更佳為至多 120 kPa。

【0076】在步驟(e)中，優選在萃取溶劑進料至蒸餾塔之位置上方自蒸餾塔中移除包括碳酸二烷酯之頂流。至少一部分碳酸二烷酯可有利地作為高純度碳酸二烷酯產物回收。步驟(e)中所獲得的包括碳酸二烷酯之頂流可額外包括一些未經轉化之烷醇，其可在額外分離步驟中移除。

【0077】另外，在步驟(e)中，將包括萃取溶劑及醚烷醇雜質之底流自蒸餾塔中移除。在步驟(f)中，隨後自後一底流中移除醚烷醇雜質。此可藉由以下實現：分離步驟(e)中所獲得的包括萃取溶劑及醚烷醇雜質之底流，以獲得包括醚烷醇雜質之頂流及包括萃取溶劑之底流。所述分離可藉由蒸餾實現。與萃取蒸餾步驟(e)相比，此蒸餾在更低的壓力或更高的溫度下進行。至少一部分醚烷醇雜質可有利地作為高純度醚烷醇產物回收。隨後將所述底流中之萃取溶劑再循環至步驟(e)。在步驟(e)及/或步驟(f)，較佳步驟(e)中所獲得的含有萃取溶劑之底流的一部分可作為滲出物移除，以防止任何重物之積累。在此種滲出之情況下，需要將含有補充物流之萃取溶劑進料至步驟(e)。

【0078】較佳地，在分離步驟(e)中所獲得之包括萃取溶劑及醚烷醇雜質之上文所提及之底流以移除醚烷醇雜質之前，將所述底流進行分流，其中一個分流子流(「富」萃取劑流)再循環至步驟(e)，且進一步分離另一分流子流以獲得如上文已描述的包括醚烷醇雜質之頂流及包括萃取溶劑之底流(「貧」萃取劑流)。所述「富」萃取劑流較佳在步驟(e)中進料至萃取蒸餾塔中，所

述位置低於所述「貧」萃取劑流進料至所述塔之位置。較佳地，所述「富」萃取劑流與另一分流子流之重量比大於 1:1、較佳大於 3:1、更佳大於 5:1、最佳大於 7:1。此之優點為用於步驟 (f) 中之分離單元可保持相對較小。另外，後一重量比較佳為至多 50:1、更佳為至多 30:1、最佳為至多 20:1。

【0079】本發明亦關於一種自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質之方法，其包括上述步驟 (e) 及 (f)，亦即：

【0080】(e) 使用萃取溶劑對含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流進行萃取蒸餾，以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括所述萃取溶劑及所述醚烷醇雜質之底流，其中所述萃取溶劑為含有一個或多個羥基及一個或多個酯部分及/或醚部分之有機化合物；及

【0081】(f) 自步驟 (e) 中所獲得之底流中移除所述醚烷醇雜質，且將所述萃取溶劑再循環至步驟 (e)。

【0082】關於步驟 (e) 及 (f) 作為製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法之一部分的上述特徵、偏好及實施例同樣適用於自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質之本發明方法，所述後一物流可來源於任何其他方法，包含除製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法以外的方法。

【0083】另外，在用於自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質之本發明方法中，碳酸二烷酯可為碳酸二(C₁-C₄ 烷基)酯、更適宜地碳酸二(C₁-C₃ 烷基)酯、最適宜地碳酸二(C₂-C₃ 烷基)酯。另外，較佳地，所述碳酸二烷酯為碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或碳酸二異丙酯；更佳為碳酸二乙酯或碳酸二異丙酯；最佳為碳酸二乙酯。

【0084】再者，在用於自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質之本發明方法中，醚烷醇雜質為烷氧基烷醇，其為式 R₃OH 之烷醇，其中

R₃ 為烷氧基烷基。所述烷氧基烷基中之烷氧基部分較佳為甲氧基、乙氧基或異丙氧基；更佳為乙氧基或異丙氧基；最佳為乙氧基。另外，所述烷氧基烷基中之烷基部分較佳為乙基或丙基、最優選為乙基。醚烷醇雜質可例如為 2-乙氧基乙醇或 1-乙氧基-2-丙醇及/或 2-乙氧基-1-丙醇

【0085】 另外，如上文關於在本發明方法之步驟（d）中獲得之用於製備碳酸二烷酯及烷二醇之底流所述，在用於自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質之本發明方法中，後一物流中之醚烷醇雜質之量可在按重量計百萬分之 10（ppmw）至 10 重量%、特定言之 100 ppmw 至 9 重量%、更特定言之 0.1 至 8 重量%、更特定言之 0.3 至 7 重量%、更特定言之 0.5 至 6 重量% 且最特定言之 0.5 至 5 重量%之範圍內。

【0086】 另外，本發明係關於一種製造碳酸二芳酯之方法，其包括使芳基醇與含有碳酸二烷酯之物流反應，所述物流已根據上述方法自其中移除了醚烷醇雜質。

【0087】 因此，本發明係關於一種製造碳酸二芳酯之方法，其包括在酯基轉移觸媒存在下使芳基醇與含有碳酸二烷酯之物流接觸，所述物流已根據上述方法中之任一者自其中移除了醚烷醇雜質。

【0088】 另外，本發明亦關於一種製造碳酸二芳酯之方法，其包括根據上述方法中之任一者自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質，且隨後在酯基轉移觸媒存在下，使芳基醇與含有碳酸二烷酯之物流接觸。

【0089】 較佳地，在上述製造碳酸二芳酯之方法中，碳酸二芳酯為碳酸二苯酯且芳基醇為苯酚。

【0090】 此外，如步驟（a）所述，上述酯基轉移觸媒及其他酯基轉移條件同樣適用於用於製造碳酸二芳酯之所述方法。

【0091】 用於製備碳酸二烷酯及烷二醇之本發明方法在圖 1 中說明。在圖 1 中，乙醇經由管線 1 進入反應器 2。反應器 2 可適當地為連續攪拌槽反應器。經由管線 3，碳酸仲乙酯亦進料至反應器 2。酯基轉移觸媒可存在或可連續地進料至反應器。觸媒可與反應物之一者混合或經由單獨的管線（未顯示）進料至反應器。經由管線 4 自反應器 2 中抽出含有未經轉化之碳酸仲乙酯、未經轉化之乙醇、碳酸二乙酯、乙二醇（烷二醇）及 2-乙氧基乙醇（醚烷醇雜質；乙氧乙醇）之產物混合物。經由管線 4，將混合物傳送至蒸餾塔 5，在蒸餾塔中產物被分離成包括碳酸二乙酯、未經轉化之乙醇及乙氧乙醇的頂流（其經由管線 7 抽出）及包括乙二醇及未經轉化之碳酸仲乙酯的底流（其經由管線 6 抽出）。將管線 6 中之底流在蒸餾塔 8 中進行蒸餾，產生包括乙二醇的頂流（其經由管線 10 回收）及包括未經轉化之碳酸仲乙酯的底流（其經由管線 9 及 3 再循環至反應器 2）。

【0092】 在蒸餾塔 11 中對來源於蒸餾塔 5 的包括碳酸二乙酯、未經轉化之乙醇及乙氧乙醇的頂流進行蒸餾，產生包括未經轉化之乙醇的頂流（其經由管線 13 及 1 再循環至反應器 2）及包括碳酸二乙酯、乙氧乙醇及未經轉化之乙醇的底流。後一底流經由管線 12 進料至蒸餾塔 14 之下部。在所述塔中，使用甘油-1,2-碳酸酯作為萃取溶劑對包括碳酸二乙酯、乙氧乙醇及未經轉化之乙醇的物流進行萃取蒸餾，將甘油-1,2-碳酸酯進料至塔之上部。管線 15 中之所得底流包括乙氧乙醇及甘油-1,2-碳酸酯且分流成兩個子流 15a 與 15b。子流 15a（「富」萃取劑流）在萃取蒸餾塔之上部再循環至萃取蒸餾塔 14。將子流 15b 傳送至蒸餾塔 17，在管線 19 中產生包括乙氧乙醇之頂流且在管線 18 中產生包括甘油-1,2-碳酸酯之底流。後一底流 18（「貧」萃取劑流）可含有一些乙氧乙醇，且在高於子流 15a 進料至塔之位置的位置處再循環至萃取蒸餾塔 14 中。來自蒸餾塔 14

之所得頂流包括碳酸二乙酯及未經轉化之乙醇，且經由管線 16 傳送至蒸餾塔 20，產生包括未經轉化之乙醇的頂流（其經由管線 22 及 1 再循環至反應器 2）及在管線 21 中之包括碳酸二乙酯之底流。

【0093】藉由以下實例進一步說明本發明。

實例

【0094】使用如 Rogalski 及 Malanowski, 《流體相平衡 (Fluid Phase Equilib.)》5 (1980) 97-112 中所描述之 Swietoslawski 沸點計藉由動力法量測等壓氣-液平衡 (Isobaric Vapour-Liquid Equilibrium, VLE) 資料。5 (1980) 97-112. 在藉由電子壓力控制調節之給定壓力下，可量測混合物之沸點溫度。當達到相平衡，亦即實現穩定循環且沸騰溫度恆定時，可藉由自液相及冷凝氣相獲取樣品及進行氣相色層分析來確定平衡中之兩相濃度。此類資料對應於蒸餾塔中一個理論板上之分離。

【0095】對於三元系，碳酸二乙酯 (DEC) + 2-乙氧基乙醇 (乙氧乙醇) + 碳酸甘油酯等壓 VLE 資料係在 100 毫巴下使用固定的碳酸甘油酯進料濃度 (45 莫耳%) 測量的。所述碳酸甘油酯為甘油-1,2-碳酸酯 (4-羥甲基-1,3-二氧雜環戊-2 酮)。

【0096】在沸點為 83.44°C°及壓力為 250 毫巴之條件下，測得無碳酸甘油酯數據點作為參考，液相中之 DEC 莫耳分數為 0.7631 且乙氧乙醇莫耳分數為 0.2369 (分別為 $x(\text{DEC})$ 與 $x(\text{乙氧乙醇})$)，及氣相中之 DEC 莫耳分數為 0.7661 且乙氧乙醇莫耳分數為 0.2339 (分別為 $y(\text{DEC})$ 與 $y(\text{乙氧乙醇})$)。此等資料可轉化成分佈係數 (K 值)，其中 $K(\text{DEC})$ 等於 DEC 之氣相莫耳分數除以 DEC 之液相莫耳分數。類似地，使用氣相及液相中之乙氧乙醇之莫耳分數來計算乙氧乙醇之 K 值。相對揮發度 $\alpha(\text{DEC/乙氧乙醇})$ 可定義為 DEC 與乙氧乙醇

之 K 值之比。在共沸點，此相對揮發度為 1（一）。可藉由在添加此類溶劑時監測相對揮發度之變化來評估溶劑增強乙氧乙醇與 DEC 之分離的效率（選擇性及容量）。

【0097】 下表 1 顯示 VLE 資料以及 DEC 及乙氧乙醇之 K 值及 DEC 對乙氧乙醇之相對揮發度。 α 值（相對揮發度）高於 1 意謂，首先 DEC 與乙氧乙醇之間沒有共沸物，且其次在蒸餾塔中第一組分將向上移動且第二組分將向下移動。

【0098】 表 1 中之資料顯示首先，藉由添加碳酸甘油酯，DEC 對乙氧乙醇之相對揮發度在所評價之組合物之全部範圍內大於 1，且因此，此兩者之間的共沸物被有利地破壞，且其次 DEC 係將在蒸餾塔中向上移動之組分且乙氧乙醇將與碳酸甘油酯一起向下移動。因此，有利地，碳酸甘油酯為在萃取蒸餾方法中使乙氧乙醇與 DEC 分離之良好的萃取溶劑。出人意料地，碳酸甘油酯係一種較佳溶解乙氧乙醇而以更小程度溶解 DEC 的溶劑。在另一步驟中，可容易地使乙氧乙醇與碳酸甘油酯分離（例如藉由蒸餾），之後，可有利地將碳酸甘油酯在乙氧乙醇與 DEC 混合物之萃取蒸餾中再次用作萃取溶劑。

表 1

T (°C)	液相組合物			氣相組合物			K (DEC)	K (乙氧 乙醇)	α (DEC /乙氧 乙醇)
	x (1)	x (2)	x (3)	y (1)	y (2)	y (3)			
	進料中不含碳酸甘油酯								
83.44	0.7631	0.2369	0	0.7661	0.2339	0	1.004	0.987	1.017
	進料中含有 45 莫耳%之碳酸甘油酯								
81.57	0	0.5720	0.4280	0	0.9996	0.00035		1.748	
78.27	0.0281	0.5158	0.4561	0.1707	0.8290	0.00027	6.085	1.607	3.787
75.98	0.0647	0.4708	0.4645	0.3278	0.6719	0.00031	5.066	1.427	3.550
73.49	0.1261	0.4496	0.4243	0.4465	0.5531	0.00037	3.542	1.230	2.880
71.56	0.1670	0.3879	0.4451	0.5510	0.4488	0.00027	3.298	1.157	2.850
69.75	0.2193	0.3153	0.4654	0.6543	0.3450	0.00068	2.984	1.094	2.728
66.86	0.2858	0.2322	0.4820	0.8038	0.1959	0.00027	2.812	0.844	3.332
68.35	0.2547	0.2914	0.4539	0.7226	0.2772	0.00016	2.837	0.951	2.983
65.99	0.3534	0.1870	0.4596	0.8487	0.1508	0.00043	2.402	0.807	2.976
65.50	0.4022	0.1155	0.4823	0.8912	0.1087	0.00015	2.216	0.941	2.355
64.72	0.4475	0.0485	0.5040	0.9522	0.0476	0.00014	2.128	0.983	2.165

x (1) =x (DEC) ； x (2) =x (乙氧乙醇) ； x (3) =x (碳酸甘油酯) 。同樣適用於 y (1) 、 y (2) 及 y (3) 。

【符號說明】

【0099】

- 1：管線
- 2：反應器
- 3：管線
- 4：管線

5：蒸餾塔

6：管線

7：管線

8：蒸餾塔

9：管線

10：管線

11：蒸餾塔

12：管線

13：管線

14：蒸餾塔

15：管線

15a：子流

15b：子流

16：管線

17：蒸餾塔

18：管線/底流

19：管線

20：蒸餾塔

21：管線

22：管線

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種製備碳酸二烷酯及烷二醇之方法，其包括：

(a) 使碳酸仲烷酯與烷醇反應，以獲得含有未經轉化之碳酸仲烷酯、未經轉化之烷醇、碳酸二烷酯、烷二醇及醚烷醇雜質的產物混合物；

(b) 將未經轉化之碳酸仲烷酯及烷二醇自該產物混合物中分離，以獲得含有未經轉化之烷醇、碳酸二烷酯及該醚烷醇雜質之頂流；

(c) 回收該烷二醇；

(d) 自步驟 (b) 中所獲得之頂流中分離未經轉化之烷醇，以獲得含有碳酸二烷酯及該醚烷醇雜質之底流；及

(e) 使用萃取溶劑對步驟 (d) 中所獲得之底流進行萃取蒸餾，以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括該萃取溶劑及該醚烷醇雜質之底流，其中該萃取溶劑為含有一個或多個羥基及一個或多個酯部分及/或醚部分之有機化合物；及

(f) 自步驟 (e) 中所獲得之底流中移除該醚烷醇雜質，且將該萃取溶劑再循環至步驟 (e)。

【第 2 項】如請求項 1 之方法，其中該碳酸仲烷酯為 C_2 - C_6 碳酸仲烷酯，且該烷醇為 C_1 - C_4 烷醇。

【第 3 項】如請求項 1 之方法，其中該碳酸仲烷酯為 C_2 - C_4 碳酸仲烷酯，且該烷醇為 C_1 - C_3 烷醇。

【第 4 項】如請求項 1 之方法，其中該碳酸仲烷酯為 C_2 - C_3 碳酸仲烷酯，且該烷醇為 C_2 - C_3 烷醇。

【第 5 項】如請求項 4 之方法，其中該碳酸仲烷酯為碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯，該烷醇為乙醇，且該碳酸二烷酯為碳酸二乙酯。

【第 6 項】如請求項 1 至 5 中任一項之方法，其中該萃取溶劑為式

$R_1X(C=O)OR_2$ 之酯，其中 X 不存在或為氧原子，且其中 R_1 與 R_2 包括總共 2 至 20 個碳原子且含有總共一個或多個羥基。

【第 7 項】如請求項 6 之方法，其中該式 $R_1X(C=O)OR_2$ 之酯為：

其中 X 不存在之酯，該酯來源於使含有兩個或更多個羥基之式 R_2OH 之烷醇與式 $R_1(C=O)OH$ 之羧酸反應，其中該烷醇之該羥基中之至少一者未經酯化且其中該烷醇之該羥基中之至少一者經酯化；或

其中 X 不存在且 R_1 含有一個或多個羥基之酯，該酯來自於使含有一個或多個羥基之式 R_2OH 之烷醇與式 $R_1(C=O)OH$ 之羧酸反應，其中 R_1 含有一個或多個羥基；或

其中 X 為氧原子且 R_1 與 R_2 連接形成環之碳酸伸烷酯；或

其中 X 為氧原子且 R_1 與 R_2 不連接形成環之碳酸酯。

【第 8 項】如請求項 7 之方法，其中該式 $R_1X(C=O)OR_2$ 之酯為碳酸甘油酯。

【第 9 項】如請求項 7 之方法，其中該式 $R_1X(C=O)OR_2$ 之酯為甘油-1,2-碳酸酯。

【第 10 項】如請求項 1 至 5 中任一項之方法，其中該萃取溶劑為式 R_4-O-R_5 之醚，其中 R_4 與 R_5 包括總共 2 至 20 個碳原子且含有總共一個或多個羥基。

【第 11 項】如請求項 10 之方法，其中該式 R_4-O-R_5 之醚為：

其中 R_4 與 R_5 含有總共兩個羥基之聚伸烷二醇；或

含有兩個或更多個羥基之式 R_4OH 之烷醇以及含有一個或多個羥基之式 R_5OH 之烷醇之醚，其中該式 R_4OH 烷醇之該羥基中之至少一者未經醚化，且其中該式 R_4OH 之烷醇之該羥基中之至少一者經醚化；或

縮醛或縮酮。

【第 12 項】一種自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除醚烷醇雜質

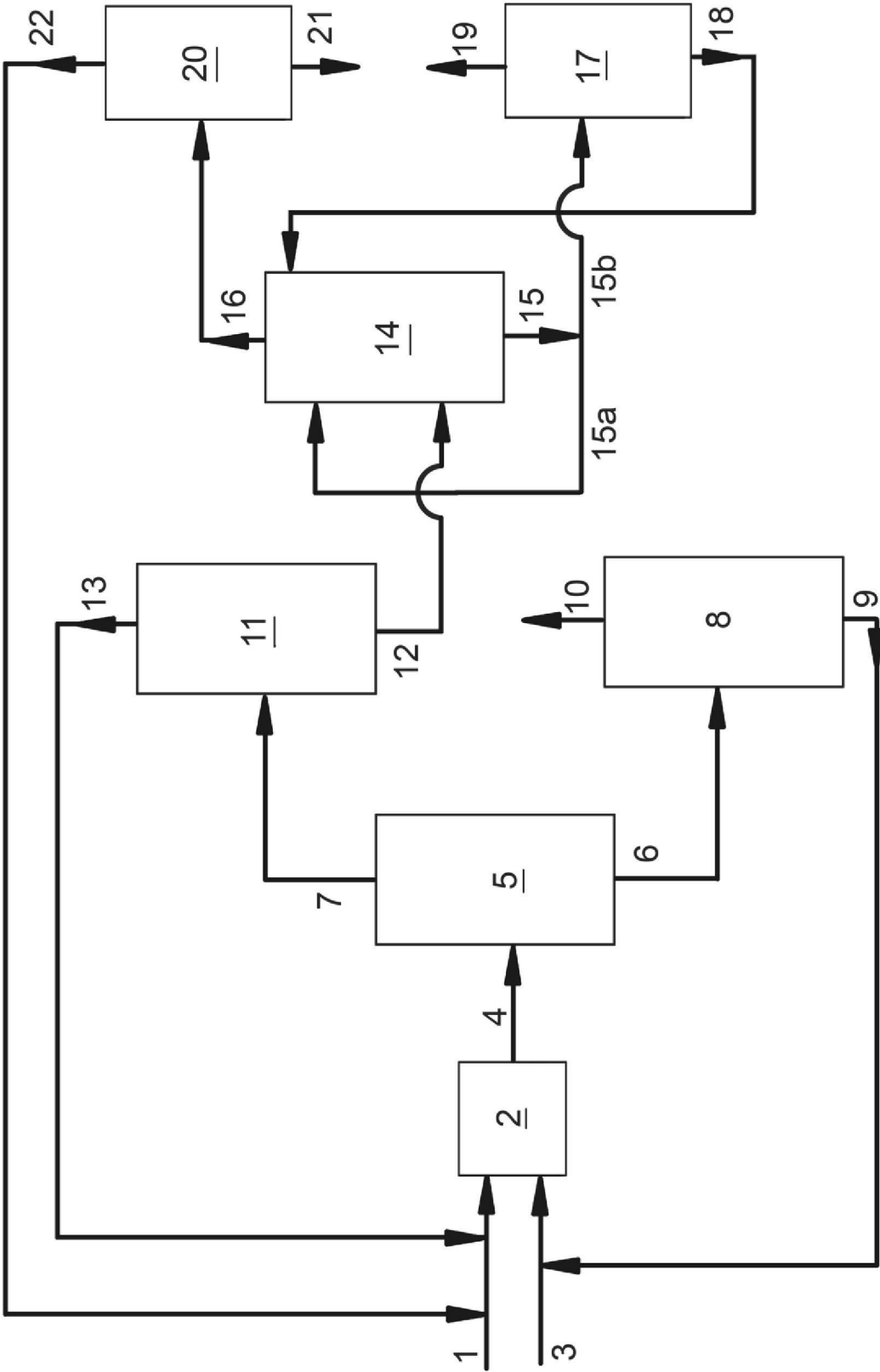
之方法，其包括：

(e)使用萃取溶劑對含有碳酸二烷酯及該醚烷醇雜質之物流進行萃取蒸餾，以獲得包括碳酸二烷酯之頂流及包括該萃取溶劑及該醚烷醇雜質之底流，其中該萃取溶劑為含有一個或多個羥基及一個或多個酯部分及/或醚部分之有機化合物；及

(f)自步驟(e)中所獲得之底流中移除該醚烷醇雜質，且將該萃取溶劑再循環至步驟(e)。

【第 13 項】一種製造碳酸二芳酯之方法，其包括根據如請求項 1 至 12 中任一項之方法自含有碳酸二烷酯及醚烷醇雜質之物流中移除該醚烷醇雜質，且隨後在酯基轉移觸媒存在下，使芳基醇與含有該碳酸二烷酯之物流接觸。

【發明圖式】



【圖1】