

發明專利說明書

公告本

(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：96108219

60768/04, 12003.01)

※ 申請日期：96.3.9

※IPC 分類：C0768/06,

12003.01)

69/96, 12003.01)

31/70, 12003.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

碳酸伸烷酯之生產方法及由此生產之碳酸伸烷酯於烷二醇及碳酸二烷
酯之製造中之用途

PROCESS FOR THE PRODUCTION OF ALKYLENE CARBONATE
AND USE OF ALKYLENE CARBONATE THUS PRODUCED IN THE
MANUFACTURE OF AN ALKANE DIOL 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. 潔拉德絲 瑪汀紐斯 瑪瑞亞 凡 基索
VAN KESSEL, GERARDUS MARTINUS MARIA
3. 提姆帝 麥可 尼司貝特
NISBET, TIMOTHY MICHAEL

國 籍：(中文/英文)

1. 荷蘭 THE NETHERLANDS
2. 荷蘭 THE NETHERLANDS
3. 英國 U.K.

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. 歐洲專利機構；2006年03月13日；06110999.7

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。

五、中文發明摘要：

本發明係關於一種藉由在磷觸媒存在下使氧化烯與二氧化碳反應來生產碳酸仲烷酯的方法，在該方法中：

(a) 將該氧化烯、二氧化碳及該磷觸媒連續引入反應區中，將含有碳酸仲烷酯及用過之磷觸媒之產物流自該反應區引出；

(b) 自該產物流分離碳酸仲烷酯及含有用過之磷觸媒之物流；

(c) 將步驟(b)中分離之該碳酸仲烷酯作為產物予以回收；

(d) 將該含有用過之磷觸媒之物流的至少一部分純化以獲得純化之磷觸媒；且

(e) 由純化之磷觸媒視情況組合該含有用過之磷觸媒之物流的另一部分再循環至該反應區。

六、英文發明摘要：

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

● 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)

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用於生產碳酸伸烷酯之方法及由此生產之碳酸伸烷酯於製造烷二醇及碳酸二烷酯中的用途。

【先前技術】

已知用於生產碳酸伸烷酯之方法。WO-A 2005/003113揭示一種在適當觸媒存在下使二氧化碳與氧化烯接觸之方法。所揭示觸媒為四烷基磷化合物。此說明書揭示所用觸媒曾再循環。該說明書進一步揭示若該觸媒於醇(尤其丙二醇，1,2-丙二醇)中再循環至碳酸伸烷酯製備中，則觸媒之效能極其穩定。

US-A 4,434,105亦揭示一種製備碳酸伸烷酯之方法。揭示各種觸媒。該文獻亦描述完成反應後觸媒可再使用。

在一連續法中，含有碳酸伸烷酯及觸媒之反應產物須進行處理。此處理通常包括一或多個蒸餾步驟以將產物與觸媒分離。已發現若觸媒在不採取適當步驟來移除待再循環之觸媒中的雜質之情況下再使用，則觸媒活性降低。此等雜質包括磷觸媒之分解產物。上述文獻均未提供避免任何該等雜質積累之方法。

【發明內容】

目前已發現可藉由純化來自產物之觸媒之至少一部分來保留觸媒活性。

因此，本發明提供一種藉由在磷觸媒存在下使氧化烯與二氧化碳反應來生產碳酸伸烷酯之方法，在該方法中：

(a) 將氧化烯、二氧化碳及磷觸媒連續引入反應區中，將含有碳酸仲烷酯及用過之磷觸媒之產物流自該反應區引出；

(b) 自產物流分離碳酸仲烷酯及含有用過之磷觸媒之物流；

(c) 回收步驟(b)中分離之產物碳酸仲烷酯；

(d) 將該含有用過之磷觸媒之物流的至少一部分純化以獲得純化之磷觸媒；且

(e) 將純化之磷觸媒再循環至反應區。

根據本發明之方法允許觸媒在連續方法中長期使用。已發現因此可與碳酸仲烷酯製備期間觸媒之分解產物形成有關的因素。已發現磷觸媒之雜質包括氧化磷。藉由純化所用觸媒，可有效地移除氧化磷以便可將活性觸媒再循環至步驟(a)中之反應區。本發明之方法的其他優勢在於以下事實：該方法預占包括排出物流之必要性，受污染觸媒須經該排出物流自該過程中引出。

觸媒為磷化合物。該等觸媒自(例如)US-A 5,153,333、US-A 2,994,705、US-A 4,434,105、WO-A 99/57108、EP-A 776,890及WO-A 2005/003113已知。觸媒較佳為式 R_4PHal 之鹵化磷，其中Hal意謂鹵化物且各R可相同或不同且可選自烷基、烯基、環脂族或芳族基團。基團R適當地含有1至12個碳原子。R為 C_{1-8} 烷基的情況下獲得優良結果。基團R最佳選自甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基及第三丁基。鹵根離子較佳為溴根離子或碘根離子。似乎

溴化合物及碘化合物比相應氯化合物更穩定。最佳磷觸媒為溴化四(正丁基)磷。本發明之方法的其他優點在於無需昂貴處理含鹵素之觸媒的排出物流。純化用過之磷觸媒可以各種方式實現。可能使所用觸媒進行萃取、結晶吸附或其他分離技術。較佳使所用觸媒進行蒸餾。

已發現當所用觸媒長時間暴露於相當高溫度時，其趨向於形成分解產物。因此，在相當低溫進行蒸餾較佳。蒸餾法適合在大氣壓以下進行。藉由使用大氣壓以下之壓力，使觸媒組合物中之雜質蒸餾剩下作為蒸餾殘餘物之純化之磷觸媒。蒸餾溫度較佳不超過250°C。蒸餾溫度更佳在50至200°C、最佳在100至180°C範圍內。該等蒸餾溫度之適當壓力為0.1至0.0001巴(10到0.01 kPa)。壓力範圍較佳為0.05至0.0005巴(5,000至5 Pa)。

令人驚訝的是即使當進行此等蒸餾條件時，此等磷觸媒亦完全恢復其活性。

磷觸媒趨向於為固體材料。觸媒可以固體形式再循環至反應區。亦可能將觸媒轉化為熔體且將熔融觸媒再循環至反應區。然而，由於溶劑之存在對觸媒具有穩定作用，因此較佳係在溶劑存在下將純化之磷觸媒再循環至反應區。如WO-A 2005/051939中所揭示，溶劑可為含有羰基之化合物，尤其醛。溶劑為醇更佳。可選擇許多種醇來增加磷觸媒之穩定性。醇可為單價、二價或多價的。醇可包含經一或多個羥基取代的脂族C₁₋₁₂鏈。亦可使用適當地具有6至12個碳原子之芳族醇或烷芳族醇。亦可使用聚烷二醇或其

單烷基醚。亦可使用混合物。

所用醇較佳選自由以下各物組成之群： C_{1-6} 單-烷醇、 C_{2-6} 烷二醇、 C_{3-6} 烷多元醇，其包括甘油、酚、 C_{1-6} 烷基取代之酚、 C_{6-12} 環脂族醇及其混合物。極適當為 C_{2-6} 烷多元醇，尤其1,2-乙烷二醇、1,2-丙烷二醇、山梨糖醇及其混合物。當將碳酸伸烷酯轉化為伸烷二醇(烷二醇)且伸烷二醇用作磷觸媒之溶劑時，乙烷或丙烷二醇之使用具有另一優點。山梨糖醇為磷觸媒提供優良穩定性。使用1,2-乙烷或丙烷二醇與山梨糖醇之組合可為有利的。

為補充任何分解觸媒，向反應區添加補給磷觸媒為有效的。補給磷觸媒可在過程中觸媒存在之任何位置添加。適當地經由直接添加至反應區或經由添加至再循環之純化磷觸媒之物流將任何補給磷觸媒添加至過程中。

在本發明之方法中，使至少一部分含有用過之磷觸媒之物流進行純化步驟。可能使全部流且因此所有觸媒進行此純化。然而較佳僅部分進行純化。藉此避免雜質之積累。此外，已展示若磷觸媒含有少量之該等雜質，則該等雜質對觸媒活性不具有不利影響。顯然不必所有觸媒須連續純化之事實提供明顯經濟優勢。適當地1至90 %wt、更佳2%至50 %wt、最佳5至25 %wt之含有用過之磷觸媒之物流進行純化。較佳連同純化磷觸媒一起亦將另一部分含有用過之磷觸媒之物流再循環至反應區。更佳，將此流之剩餘部分全部再循環至反應區。儘管可能無需排出物流，但可能應用少量排出物流。

含有用過之磷觸媒之物流適當地含有一些碳酸伸烷酯。碳酸伸烷酯確保用過之磷觸媒處於液態形式，此便於運輸，例如再循環。另外，已發現醇與碳酸伸烷酯之組合對觸媒具有穩定作用。因此，若僅部分用過之磷觸媒進行純化，則適當地組合碳酸伸烷酯將所用觸媒之剩餘部分再循環至反應區。若所純化磷觸媒已溶解於醇中，則此等流可適當地經組合以使得用過之磷觸媒、純化之磷觸媒、醇與碳酸伸烷酯之混合物再循環至反應區。若碳酸伸烷酯存在於含有用過之磷觸媒之物流中，則在純化步驟中將碳酸伸烷酯與任何含磷雜質及觸媒相分離。此可在於不同板上獲得不同餾份之蒸餾塔中實現。然而，其亦可以2個專用步驟實現，其中在第一步驟中將碳酸伸烷酯與觸媒及任何重鏈雜質分離，且隨後將雜質與觸媒分離以得到純化之磷觸媒。後者方式具有以下優點：每次分離可應用最佳蒸餾條件。

在本發明之方法中轉化的氧化烯適當地為C₂₋₄氧化烯，尤其氧化乙烯或氧化丙烯或其混合物。

反應區中磷觸媒的量可便利地以莫耳觸媒/莫耳氧化烯來表示。由於較低量之副產物，本方法適當地在每莫耳氧化烯至少0.0001莫耳之磷觸媒存在下進行。磷觸媒所佔量較佳在每莫耳氧化丙烯0.0001至0.1莫耳磷觸媒、更佳0.001至0.05且最佳0.003至0.03莫耳磷觸媒範圍內。

二氧化碳與氧化烯之反應係可逆的。此意謂所形成的碳酸伸烷酯可返回轉化成二氧化碳及氧化烯。二氧化碳與氧

化烯之間的莫耳比可低至0.5:1、更適當地自0.75:1。鑒於反應之可逆性，較佳確保至少稍微過量之二氧化碳，諸如1.0:1至10:1、更佳1.01:2:1、最佳1.01:1至1.2:1。確立過量之二氧化碳的適當方法為在高二氧化碳壓力下進行反應且藉由給以二氧化碳保持壓力恆定。總壓力範圍適當地為5至200巴；部分二氧化碳分壓較佳在5至70、更佳7至50且最佳10至30巴範圍內。

反應溫度可自寬範圍選擇。自30至300°C適當地選擇溫度。相當高溫之優點為增加反應速率。然而，若反應溫度過高，則可能發生副反應，亦即碳酸伸烷酯降解為二氧化碳及丙醛或丙酮、氧化烯與任何(可能存在之)烷二醇之不當反應，或可能加速磷觸媒之不當分解。因此溫度適當地選自100至220°C。

熟習此項技術者將能夠視情況改用其他反應條件。可在無過度負擔之情況下選擇氧化烯及二氧化碳在反應區之滯留時間。滯留時間通常可在5分鐘至24小時之間，較佳為在10分鐘至10小時之間變化。氧化烯之轉化率適當地為至少95%、更佳為至少98%。依溫度及壓力而定，可調整滯留時間。觸媒濃度亦可在寬範圍間變化。以總反應混合物計合適濃度包括1至25 %wt。以總反應混合物計，在2至8 %wt之觸媒濃度下可獲得優良結果。

至於碳酸伸烷酯及醇之相對量，熟習此項技術者可在寬範圍內改變其比率。採用0.1-10、尤其0.2至5、更佳0.5至2之碳酸伸烷酯與醇之重量比，獲得極佳結果。鑒於反應

區中氧化烯與醇之間的不當反應之可能性，醇的量適當地保持在相當低含量，諸如占反應區中氧化烯、二氧化碳、碳酸仲烷酯及醇重量之1至25 %wt。醇的量較佳在5至20 %wt範圍內。

以本發明之方法生產的碳酸仲烷酯可適當地用於生產烷二醇及碳酸二烷酯。因此，本發明亦提供用於製備烷二醇及碳酸二烷酯之方法，其包含使烷醇與碳酸仲烷酯在酯基轉移觸媒上反應，其中碳酸仲烷酯已藉由本發明方法製備；且自所得反應混合物回收烷二醇及碳酸二烷酯。烷醇適當地為C₁₋₄醇。烷醇較佳為甲醇、乙醇或異丙醇。

酯基轉移反應本身已知。在此情況下，參看 US-A 4,691,041，其揭示藉由在異質觸媒系統、尤其具有三級胺、四級銨、磺酸及羧酸官能基之離子交換樹脂、浸漬於矽石中之鹼及鹼土矽酸鹽及銨離子交換型沸石上之酯基轉移反應用於製造乙二醇及碳酸二甲酯之方法。US-A 5,359,118及US-A 5,231,212揭示用於在某範圍之觸媒上製備碳酸二烷酯之連續法，該等觸媒包括鹼金屬化合物，尤其鹼金屬氫氧化物或醇化物，諸如氫氧化鈉或甲醇化鈉、鉍化合物、諸如三烷基胺之含氮鹼、磷化氫、銻化氫、砷化氫、硫或硒化合物及錫、鈦或鋇鹽。根據 WO-A 2005/003113，在例如礬土之異質觸媒上進行碳酸仲烷酯與烷醇之反應。在此文獻中，提議在亦即碳酸仲烷酯轉化為烷二醇後，連同烷二醇一起移除觸媒。然而，根據本發明較佳在早期分離醇(若存在)。根據本發明，較佳自含

有碳酸伸烷酯及用過之磷觸媒之產物流分離醇。以此方式再循環之醇的量可保持在最低限度。此外，將可在反應期間作為副產物形成之任何輕鹵化物自碳酸伸烷酯產物移除，且其不能阻礙任何後續方法步驟。較佳使用烷二醇作為溶劑，在其存在下將純化之磷觸媒再循環至反應區，其中二氧化碳與氧化烯反應得到碳酸伸烷酯。以此方式避免外來醇之存在。

根據上述，本發明另外提供一種藉由在磷觸媒存在下使氧化烯與二氧化碳反應來生產碳酸伸烷酯之方法，在該方法中：

(a) 將氧化烯、二氧化碳及磷觸媒連續引入反應區中，將含有碳酸伸烷酯及用過之磷觸媒之產物流自該反應區引出；且

(b) 自產物流分離碳酸伸烷酯及含有用過之磷觸媒之物流。該分離可適當地經由蒸餾實現。視情況與更輕醇分離後，碳酸伸烷酯產物通常作為塔頂產物回收。底部產物含有用過之磷觸媒及某些碳酸伸烷酯。接著根據本發明之方法使此底部流之一部分經由分離蒸餾部分進行純化。將由此獲得之純化之磷觸媒適當地溶解於烷二醇中，且將該溶液與含有用過之磷觸媒及碳酸伸烷酯之物流的剩餘部分相組合。將所獲得之碳酸伸烷酯、醇、用過之磷觸媒與純化之磷觸媒的組合再循環至反應區。

【實施方式】

本發明將藉助於下列實例進一步闡明。

實例

實例 1

為展示可實現用過之磷觸媒之純化，進行下列實驗。

使包含約 75 %wt 之碳酸伸丙酯及 25 %wt 之用過之磷觸媒組合物的所用觸媒溶液 (100 ml) 在玻璃圓底瓶中進行蒸餾。所用觸媒組合物含有 18.2 mole% 之氧化三丁基磷，剩餘部分為溴化四丁基磷。在真空下在 65°C 及 2 毫巴 (200 Pa) 藉由蒸餾移除第一餾份。此餾份主要由碳酸伸丙酯組成。將殘餘物冷卻凝固且再次將其加熱熔融。使熔體在 160°C 及 1 毫巴 (100 Pa) 進行蒸餾。回收主要由氧化三丁基磷組成的第二餾份。保留於瓶中之殘餘物凝固且其主要由溴化四丁基磷組成。分析展示殘餘物含有 1.7 mol% 之氧化三丁基磷。

實例 2

為展示純化之磷觸媒再次獲得其催化活性，進行 2 個實驗。在 2 個實驗中，將 120 g 氧化丙烯引入 1 公升高壓釜中。以 CO₂ 將高壓釜加壓且將其加熱至 150°C。再引入 CO₂ 直至壓力達到 20 巴。將 250 mg 溴化磷觸媒於 5 g 1,2-丙二醇中之溶液引入高壓釜中。再引入 10 g 1,2-丙二醇。藉由向高壓釜中給以 CO₂ 將壓力在 20 巴保持恆定。5 小時後，停止引入 CO₂ 且使高壓釜冷卻。測定 2 個實驗之碳酸伸丙酯的量、轉化率及選擇性。

以相同方式進行實驗，僅有之差異在於在實驗 1 之情況下觸媒獲自實例 1 之殘餘物，且在實驗 2 之情況下，應用新

鮮高純度溴化四丁基磷(ex Fluka)。該等結果顯示於下表中。

表

實驗編號	碳酸伸丙酯，g	轉化率，%	選擇性，%
1	187,8	90.7	99.7
2	190.5	90.6	99.8

十、申請專利範圍：

101年9月5日修正
劃線頁(本)

1. 一種藉由在磷觸媒存在下使氧化烯與二氧化碳反應來生產碳酸仲烷酯之方法，在該方法中：
 - (a) 將該氧化烯、二氧化碳及該磷觸媒連續引入反應區中，將含有碳酸仲烷酯及用過之磷觸媒之產物流自該反應區引出；
 - (b) 自該產物流分離碳酸仲烷酯及含有用過之磷觸媒之物流；
 - (c) 將步驟(b)中分離之該碳酸仲烷酯作為產物予以回收；
 - (d) 使該含有用過之磷觸媒之物流的至少一部分進行純化，以獲得純化之磷觸媒，其中使該含有用過之磷觸媒之物流的純化部分在50至200℃之溫度範圍內及0.1至0.0001巴(10至0.01 kPa)之蒸餾壓力下進行蒸餾；且
 - (e) 將純化之磷觸媒再循環至該反應區。
2. 如請求項1之方法，其中該觸媒為式 $R_4P\text{Hal}$ 之鹵化磷，其中Hal意謂鹵化物且各R可相同或不同且可選自烷基、烯基、環脂族或芳族基團。
3. 如請求項2之方法，其中該觸媒為溴化四(正丁基)磷。
4. 如請求項1至3之方法，其中該蒸餾溫度在100至180℃範圍內。
5. 如請求項1至3中任一項之方法，其中在溶劑存在下將該純化之磷觸媒再循環至該反應區。
6. 如請求項1至3中任一項之方法，其中使1至90 %wt之該

含有用過之磷觸媒之物流進行純化。

7. 如請求項6之方法，其中使2至50 %wt之該含有用過之磷觸媒之物流進行純化。
8. 如請求項7之方法，其中使5至25 %wt之該含有用過之磷觸媒之物流進行純化。
9. 如請求項1至3中任一項之方法，其中將該含有用過之磷觸媒之物流的另一部分再循環至該反應區。
10. 如請求項1至3中任一項之方法，其中將用過之磷觸媒、純化之磷觸媒、醇與碳酸仲烷酯之混合物再循環至該反應區。
11. 一種用於製備烷二醇及碳酸二烷酯之方法，其包含藉由如請求項1至10中任一項之方法使氧化烯與二氧化碳在磷觸媒存在下反應來生產碳酸仲烷酯，使烷醇與碳酸仲烷酯在酯基轉移觸媒上反應，及自所得反應混合物回收該烷二醇及該碳酸二烷酯。
12. 如請求項11之方法，其中該烷二醇用作溶劑，在該溶劑存在下將純化之磷觸媒再循環至該反應區。