

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：P512654

※申請日期：P5. 7. 20

※IPC 分類：C07C 69/96 68/20

一、發明名稱：(中文/英文)

B01J 21/46, 23/20

製造有機碳酸酯的方法

PROCESS FOR PRODUCING ORGANIC CARBONATES

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

美商催化蒸餾工業技術合夥事業公司

CATALYTIC DISTILLATION TECHNOLOGIES

代表人：(中文/英文)

約翰 爾 亞當

ADAMS, JOHN R.

住居所或營業所地址：(中文/英文)

美國德州巴沙狄納市貝艾瑞街10100號

10100 BAY AREA BLVD., PASADENA, TEXAS 77507, U.S.A.

國 籍：(中文/英文)

美國 U.S.A.

三、發明人：(共 1 人)

姓 名：(中文/英文)

J 詠 陸

RYU, J. YONG

國 籍：(中文/英文)

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；2005年10月21日；11/256,394

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：

本發明係關於一種在雙相氣液模式中較佳係在固體觸媒組合物存在下，執行酯基轉移及歧化反應來製造多種有機碳酸酯的方法，該觸媒組合物係選自由負載於具有表面羥基之多孔材料上之兩至四種來自週期表之第IV、V及VI族之元素的氧化物、氮氧化物、氧基氮氧化物及烷氧化物組成之群。本發明亦關於一種再活化由聚合物沈積而鈍化之觸媒之方法，

該方法係藉由將該鈍化之觸媒與於甲苯或THF之溶劑中的含羥基化合物之溶液接觸。

六、英文發明摘要：

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 | 新 鮮 苯 酚 原 料 流 |
| 2 | 新 鮮 DEC 原 料 流 |
| 3 | 管 線 |
| 4 | 管 線 |
| 5 | 管 線 / 反 應 器 排 出 液 流 |
| 6 | 管 線 |
| 7 | 管 線 |
| 8 | 塔 頂 產 物 流 / 流 |
| 9 | 氣 流 |
| 10 | 液 流 |
| 11 | 側 取 口 流 / 再 循 環 流 / 管 線 |
| 12 | 底 部 流 / 流 |
| 13 | 管 線 / 流 |
| 14 | 管 線 / 流 |
| 15 | 氮 氣 流 |
| 16 | 反 應 器 排 出 液 流 / 管 線 / 流 |
| 17 | 管 線 / 塔 頂 產 物 流 |
| 18 | 底 部 流 / 管 線 |
| 19 | 再 循 環 流 / 流 / 管 線 |
| 20 | 流 |
| 21 | 管 線 / 塔 頂 產 物 流 / 流 |

22	側取口流
23	底部流
24	塔頂產物流
25	底部流/再循環流
26	塔頂產物流
27	底部流
30	第一蒸餾塔/蒸餾塔/塔/第一塔
31	管線
32	第二蒸餾塔/塔
33	蒸餾塔/塔
34	第三蒸餾塔
35	第四蒸餾塔/塔
36	氣-液分離鼓室
37	第二雙相反應器/雙相反應器/第二反應器/反應器/歧化反應器
38	第一雙相反應器/雙相反應器/反應器
101	觸媒床

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)

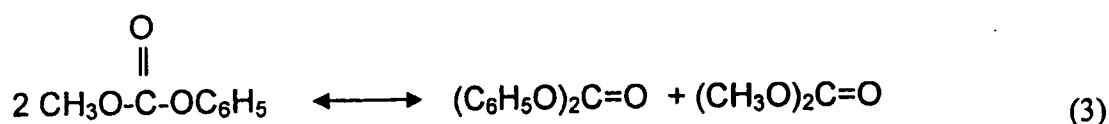
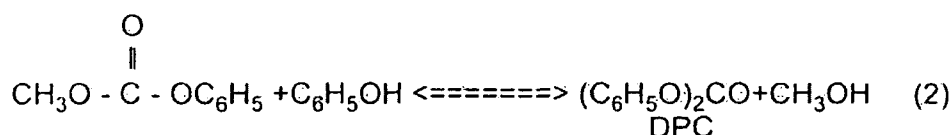
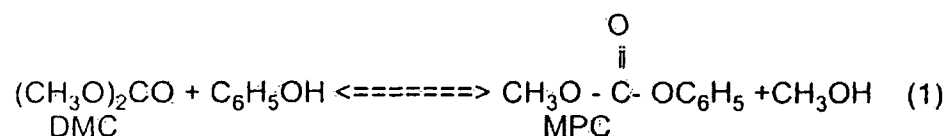
九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於藉由執行受平衡限制之化學反應並分離所包含之多種化學化合物來製造多種有機碳酸酯的方法。出於更好之經濟效益，吾人迫切希望達成比平衡條件下更高之轉化率。本發明揭示一種移動化學反應之平衡位置以達成更高轉化率的方法。

【先前技術】

碳酸二芳酯(例如碳酸二苯酯(DPC))為製造聚碳酸酯之重要原料。此項技術之當前情況藉由使用多個反應器及諸如烷氧化鈦之均質觸媒下由碳酸二甲酯(DMC)及苯酚以兩步來製造DPC。下列三個反應包含於製造DPC中。



上述反應每一者之平衡非常靠近左邊，然而，本發明之目的在於使平衡向右移動。

J. L. R. Williams等人(J. Org. Chem., 24 (1), 第64-68頁, 1959)發現在合適之均質觸媒(尤其金屬烷氧化物)存在下可執行諸如碳酸甲苯酯(MPC)之不對稱碳酸酯及諸如碳

酸二苯酯之對稱碳酸酯的歧化反應。然而，該反應伴隨大量不需要之副反應，諸如碳酸酯化合物分解為二氧化碳，烯烴及醚之聚合、形成。作者推斷反應過程視碳酸酯之結構及觸媒而定，且對於碳酸烷苯酯之歧化反應而言，愈強鹼性之觸媒比弱酸性觸媒(諸如丁氧化鈦)引起愈多之副反應。烷基苯基醚為主要不需要之副產物。

US 4,045,464(1977)揭示一種在式 AlX_3 、 TiX_3 、 UX_4 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 及 SnX_4 (其中 X 為鹵素、乙醯氧基、烷氧基或芳氧基) 之均質路易斯酸 (Lewis acid) 觸媒存在下經由反應 (3) 由碳酸苯烷酯來製備碳酸二芳酯的方法。藉由在均質鈦觸媒之存在下以 95% 之選擇率於 180°C 下執行碳酸乙苯酯 (EPC) 或 MPC 之歧化反應來製造 DPC。

US 4,554,110(1985)揭示一種在包含聚合錫化合物之觸媒存在下由碳酸二烷酯及苯酚製備芳族碳酸酯之改良方法。碳酸二芳酯係藉由執行碳酸烷芳酯之歧化反應來製備。

US 5,210,268(1993)揭示一種藉由在兩個反應區內執行多種酯基轉移反應來製造碳酸二芳酯之方法。在第一步驟中，藉由碳酸二烷酯、碳酸烷芳酯及其混合物與芳族羥基化合物之間之酯基轉移反應來製備芳族碳酸酯混合物。在第二步驟中，藉由主要執行碳酸烷芳酯之歧化反應來製造碳酸二芳酯。本專利揭示克服不利平衡之方法。在反應性蒸餾模式下，在均質觸媒或固體觸媒存在下向連續多級蒸餾塔中饋入反應物，同時自蒸餾塔下部連續抽取所產生之

作為高沸點產物之碳酸芳族酯混合物且自蒸餾塔上部連續抽取作為蒸氣流之諸如脂族醇或碳酸二烷酯之輕副產物，藉此執行酯基轉移。亦可以類似方式執行碳酸烷芳酯歧化為碳酸二芳酯及碳酸二烷酯之反應。利用多個多級蒸餾塔，藉由依次執行酯基轉移及歧化反應來連續製造碳酸二芳酯。

美國專利 5,872,275(1999)及 6,262,210(2001)揭示在液體均質觸媒存在下由碳酸二烷酯及芳族羥基化合物製造碳酸二芳酯之方法，及移除重高沸點副產物並再生觸媒以進行再循環之方法。

US 6,093,842(2000)揭示藉由在觸媒存在下將碳酸二烷酯、芳族羥基化合物及含有碳酸烷芳酯之混合溶液之三種反應物流引入一萃取性/反應性蒸餾塔中來由該等反應物製造碳酸二芳酯之方法。觸媒之實例為鉛化合物、銅化合物、鹼金屬化合物、鎳化合物、鋅化合物、鈦化合物、釩化合物等。副產物為 CO_2 、苯甲醚、苯甲酸鹽及重材料。

US 5,426,207(1995)揭示在三個連續反應區內藉由在均質觸媒存在下進行DMC與芳族羥基化合物之酯基轉移及碳酸烷芳酯之歧化反應來製造諸如DPC之碳酸二芳酯的方法。選擇條件以使在第一及第二反應區內碳酸烷芳酯之形成最大化，同時在第三反應區內促進歧化反應。

US 6,767,517(2004)揭示一種用於連續製造碳酸二芳酯之方法。該方法使用三個反應性蒸餾塔反應器及兩個用於分離中間反應產物及最終產物之精餾塔。

為減少與使用用於製造碳酸二芳酯之均質觸媒相關之缺點，美國專利 5,354,923(1994) 及 5,565,605(1996) 及 WO 03/066569(2003) 揭示異質觸媒。

WO 03/066569 揭示一種在異質觸媒存在下連續製造諸如 DPC 之芳族碳酸酯之方法，該異質觸媒藉由以兩步在二氧化矽 (3 mm 直徑) 上負載氧化鈦而製備。

JP 79,125,617(1979) 及 JP 申請案第 HEI 07[1995]-6682 號揭示用於在負載於諸如二氧化矽、二氧化鋯或二氧化鈦之無機載體上之 MoO_3 或 V_2O_5 存在下藉由將 DMC 與苯酚酯基轉移為 MPC 且將 MPC 歧化為 DPC 來製備碳酸二苯酯的異質觸媒。在一由一反應器及藉由蒸餾移除副產物之蒸餾塔組成之反應器蒸餾塔中執行酯基轉移及歧化反應。

Z.-H. Fu et al. 之公告 (J Mol. Catal. A: Chemical 118, (1997) 第 293-299 頁) 報導在多種異質金屬氧化物觸媒存在下由 DMC 及苯酚合成碳酸二苯酯。報導負載於二氧化矽上之 MoO_3 (20 重量%之最佳負載) 觸媒具有最好選擇率。

由於當前 DPC 方法之很多缺點，因此迫切需要一節省材料、造價更便宜、消耗更少能量及工廠運作成本之改良方法。儘管先前技術並不解決觸媒壽命問題，但所有異質觸媒最終鈍化且變得無使用價值。若觸媒循環及運作時間足夠長或觸媒可就地再生而無需嚴重財務成本，則異質觸媒僅在商業使用中應用。因此，觸媒鈍化之問題及再生方法仍為先前技術之商業應用之基本障礙。

【發明內容】

本發明係關於一種在雙相反應器中藉由在固體觸媒存在下執行酯基轉移及歧化反應來製造多種有機碳酸酯的方法。本發明之方法有利於執行受涉及有機碳酸酯之化學反應限制之平衡，其中氣相及液相必須共存以使平衡位置移動至平衡反應之右邊，藉此產生高轉化率。該等化學反應係在一或多種異質觸媒存在下執行。

本發明中所揭示之較佳固體觸媒為包含負載於具有表面羥基之多孔材料(諸如二氧化矽)上的兩至四種來自週期表之第IV、V及VI族之不同元素(較佳為Ti、Zr、Hf、Nb、Ta、Mo、V、Bi及Si)的混合氧化物觸媒。第IV及V族金屬烷氧化物(諸如烷氧化鈦、烷氧化鋇、烷氧化鈮、烷氧化鋇、 $\text{VO}(\text{OR})_3$ 或氧代烷氧化物之寡聚物及其類似物)之負載型金屬烷氧化物或混合金屬烷氧化物觸媒構成較佳觸媒群。用於本發明方法中之酯基轉移觸媒及歧化反應觸媒可相同或不同。

一般而言，由於再循環均質觸媒中包含困難，因此與均質觸媒相比，異質觸媒更為吾人所需要。然而，所有異質觸媒最終鈍化。已鈍化之觸媒必須由新鮮觸媒替代或必須就地再生而無過多困難。

出於本發明之目的，術語"雙相模式"意謂任何在反應區中存在液相與氣相之方法，而不管達成該等氣相及液相之方法，該等方法包括在一塔中進行"反應性蒸餾"、"催化蒸餾"、沸騰及併發反應及分餾蒸餾。應瞭解術語"經處理載體"或"經處理二氧化矽"意謂用於製備本文所述之觸

媒、對於一給定表面積而言具有最佳數量之表面羥基的載體。

在較佳實施例中，該製造碳酸二芳酯之方法係在包含第一級及一第二級反應區之複數反應區中，且其包含：

(a)將碳酸二烷酯及芳族羥基化合物供應至該第一級反應區；

(b)將該第一級反應區維持在有助於形成碳酸烷芳酯之雙相及反應條件下；

(c)在選自由負載於具有表面羥基之多孔材料上之兩至四種來自週期表之第IV、V及VI族的元素組成之群的固體觸媒存在下，將該碳酸二烷酯與該芳族羥基化合物進行酯基轉移；

(d)自第一級反應區中回收雙相產物流；

(e)分離來自(d)之該雙相產物流以回收蒸氣烷基醇及液體碳酸烷芳酯；

(f)將該第二級反應區維持在有助於碳酸烷芳酯歧化為碳酸二芳酯之雙相及反應條件下；

(g)在選自由負載於具有表面羥基之多孔材料上之兩至四種來自週期表之第IV、V及VI族的元素組成之群的固體觸媒存在下，歧化該碳酸烷芳酯。

(h)自第二級反應區中回收雙相產物流；及

(i)分離來自(h)之該雙相產物流以回收包含碳酸芳烷酯之蒸氣組份及包含碳酸二芳酯之液體產物。

更佳地，進行額外之步驟：

(j)藉由蒸餾分離碳酸二芳酯；及

(k)將碳酸芳烷酯再循環至第二級反應區中。

重要的是載體應具有表面羥基。二氧化矽為較佳載體。
較佳地，該載體為經處理載體。

藉由引入雙相反應器以執行酯基轉移及歧化反應來進行
該方法之改良以形成下列製造DPC之加工條件：

- (1)將大體上無乙醇流饋入酯基轉移反應器中；
- (2)使饋入歧化反應器之原料流中之DEC降至最低；
- (3)在苯酚存在下執行酯基轉移，苯酚與EPC之莫耳比大於0.2，較佳大於約0.3，最佳大於約0.35；
- (4)在苯酚存在下執行歧化，苯酚與DPC之莫耳比在0.05至10之範圍內，較佳為0.1至6，且苯酚與EPC之莫耳比為0.01至6；
- (5)視情況以高達0.3重量%、較佳高達0.1重量%之量將痕量水引入歧化催化反應區中；
- (6)利用不存在DEC/乙醇共沸物以自乙醇中分離DEC；
- (7)在催化反應區中大體上消除冷點；
- (8)切斷觸媒循環、觸媒分離且連續添加補充觸媒；
- (9)有效混合反應物與產物；及

(10)較佳維持氣相與液相皆存在反應區中以將低沸點反應產物移至氣相中以不受平衡常數限制而獲得高轉化率。

在雙相模式下操作固定床反應器，此意謂吾人希望蒸氣及液體共存於反應區中，以在雙相反應器之催化反應區中形成沸騰條件。儘管如此，在沸騰條件下操作雙相反應器

仍並非必需，只要氣相及液相共存於反應區中即可。

雙相反應器中之流動方向可為向下流動或向上流動。向下流動為較佳。固定床雙相反應器亦具有再循環迴路。較佳操作向下流動沸點反應器以具有負壓降，此意謂觸媒床底部之壓力低於觸媒床頂部之壓力。該負壓降係由蒸氣-液體混合物在催化反應區中經過固定異質觸媒床之高質量流動速率形成。負壓降為需要的但並非必需的。約 0.2 psi/ft 或更多之壓降為較佳。

在沸點條件下雙相反應器之操作具有優於傳統固定床反應器之操作的若干優點，即：

反應物自整體相質量傳輸至觸媒粒子中且反應產物在催化反應區內自成形觸媒托板之內孔的傳輸，

反應物與產物在整體相中之橫向混合，

對於吸熱或放熱反應而言，在催化反應區內不產生溫度下降或熱點或產生可忽略之溫度下降或熱點。

使輕反應產物自液體反應介質移至氣相中，此導致有利之平衡方向。

在催化反應區中於給定之反應溫度及流動速率下，藉由控制壓力在催化反應區中形成沸騰反應條件，該壓力由反應介質之組成確定。當反應物或產物之沸點接近或高於預期反應溫度時，視情況吾人可選擇使用低沸點溶劑在催化反應區中形成更好之沸騰條件。

本發明尤其適用於如下反應，其中反應產物之沸點高於反應溫度或過於接近反應溫度以致在反應條件下在反應區

中將不存在或無足夠之氣相體積。該反應之實例包括藉由碳酸乙苯酯或碳酸甲苯酯之歧化反應來製造碳酸二苯酯或藉由碳酸烷酯與2-乙基-1-己醇之酯基轉移反應來製造碳酸雙-(2-乙基-1-己基)酯。較佳反應溫度為約200°F至400°F。因為DMC及DEC在高於約305°F之溫度下沸騰，所以在相對高之液體流動速率下在大型商業固定床反應器中形成氣相將變得困難。藉由在本發明所揭示之雙相反應器中於給定之液體反應混物流動速率下控制流向反應器之蒸氣體積，在給定之反應條件下在反應區中形成合適之氣相體積變得相對容易且維持穩定狀態之反應器操作。所獲得之優於先前技術之顯著優點為：

- (a)所需產物之高產量，
- (b)所需產物之高選擇率，
- (c)無需自反應產物流中分離觸媒，
- (d)極好之觸媒壽命，
- (e)更少能耗，及
- (f)容易再生已鈍化之觸媒。

酯基轉移反應器之進料較佳包含新鮮苯酚及DEC，及含有DEC、PhOH及EPC之混合再循環流。饋入酯基轉移反應器之大體上無乙醇之原料流形成對於苯酚轉化率及高反應速率而言有利之條件。對於饋入歧化反應器之大體上無DEC之原料流而言亦為如此。在催化反應區中幾乎不存在冷點，此對於維持穩定之反應速率很重要。因為在雙相反應器中之酯基轉移及歧化反應區中存在氣相與液相，所以

輕反應產物(各反應區中之乙醇及DEC)汽化為氣相，此形成對於預期產物之高產量而言有利的條件。因為在觸媒存在下反應物或產物不曝露於不必要之高溫下，所以存在較少不需要之副產物，此使得純化DPC粗產物流更容易且更便宜。因為饋入歧化反應區之原料流可包含相當高沸點之化合物，諸如EPC或MPC，所以將氮、低沸點組份或兩者引入反應區中以在反應區中形成足夠之氣相體積。該等低沸點組份之實例為乙醚、丙醚、二甲醚、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、己烷、庚烷、甲苯及二甲苯。

所有或至少大部分低沸點組份較佳作為充分加熱之氣體引入反應區中。因為乙醇及DEC並不形成共沸物，所以與由DMC及苯酚製造DPC之現有商業方法相比，用於再循環之DEC分離產生較低能耗及較低造價。

存在兩個或三個反應區。在第一反應區中，由DEC與苯酚之酯基轉移來製造諸如EPC之碳酸烷芳酯。在第二反應區中，藉由執行EPC之歧化反應來製造DPC。該等反應區包含兩個固定床反應器。三個反應區視情況可包含三個固定床反應器或兩個固定床反應器及一催化蒸餾塔反應器。該等反應器裝載有一或兩種不同異質觸媒。

由本發明製造之有機碳酸酯之實例為DPC、EPC、MPC、DEC、DMC、碳酸雙-(2-乙基己基)酯及碳酸脂肪酸單甘油酯。本發明尤其適用於由DEC及苯酚製造碳酸二苯酯(DPC)。雖然DEC為用於製造DPC之較佳碳酸二烷酯，但應瞭解該方法亦適用於藉由使用DMC或任何其他碳酸烷

酯或碳酸烷芳酯來製造DPC。

當在催化蒸餾塔反應器中進行酯基轉移及歧化反應時，為避免過度加熱再沸器，可將低沸點組份或低沸點組份之混合物直接泵入該再沸器中。因此，此技術為對於在一方法中使用之固體觸媒與均質觸媒製造多種有機碳酸酯之本發明的一部分。此技術未在製造諸如DPC、DEM及DEC之有機碳酸酯之先前技術中揭示。

較佳異質觸媒為負載型第IV、V及VI族元素之混合氧化物、氫氧化物、氧基氫氧化物及烷氧化物，其沈積於多孔載體上。該等混合氧化物觸媒可為選自Mo、Nb、Ti、V、Zr、Bi及Si之兩、三或四種元素的組合。該等元素以氧化物或氫氧化物或氧基氫氧化物之形式沈積於諸如二氧化矽、二氧化鋁及二氧化鈦之多孔載體中。載體可為尺寸約1至約5 mm之小球、顆粒、擠出物、球體及其類似物。該沈積可以單步或多步執行。混合氧化物觸媒之實例為 $\text{Nb}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-V}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{MoO}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 及 $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 。

製備該等混合氧化物觸媒之一般程序為浸漬及共沉澱或該等兩者之組合，其可以單步或多步執行。吾人可將一、

兩或三種金屬組份浸漬於一多孔載體上或浸漬於一藉由共沉澱製備之混合氧化物載體上。浸漬可以單步或多步執行。

於約150°C至約600°C溫度下，使以粉狀形式獲得之共沉澱產物及浸漬產物經受合適之熱處理。該等粉狀材料係以約1至5 mm之合適尺寸成形以用於固定床反應器。於約200°C至約750°C，較佳約250°C至約600°C之溫度下煅燒該等成形材料。視情況一或兩種金屬組份可沈積於成形材料上，該成形材料以粉狀形式或成形形式藉由共沉澱或浸漬方法製備，且接著在空氣中於200°C至約750°C、較佳約250°C至約600°C下煅燒。該共沉澱及浸漬可在含水相或諸如煙、醚、酮、醇及其混合物之有機相中進行。

當在有機相中進行沉澱時，較佳使用有機金屬化合物。舉例而言，於合適之溫度下在沉澱條件下，在有力攪拌下，同時將不同有機金屬化合物之兩種不同溶液添加至合適之有機溶液中。有時，在添加期間或添加之後第三溶液對於引起凝膠或沉澱係必需的。該第三溶液之一實例為水，於諸如醇、醚、酮、有機酯或其混合物之合適有機溶劑中之鹼性或酸性水溶液。另一種可選方法為在有力攪拌下，將第一有機金屬化合物及第三溶液同時添加至第二有機金屬溶液中。若必需，則沉澱物可在合適介質中於約25°C至約200°C之合適溫度下老化30分鐘至約30小時。有時，在含水介質中之共沉澱產物係在中性、弱酸性或鹼性有機介質中老化。

視待老化之材料性質而定，該老化介質可能含有或可能不含少量水。老化介質可為弱酸性、弱鹼性或中性。使經老化產物於約 100°C 至約 400°C 之溫度下乾燥，接著於約 250°C 至約 750°C 之溫度下煅燒。若必需，則藉由使用含有一或兩種有機金屬化合物之有機溶液或含有一或兩種化合物之水溶液來將一或兩種元素浸漬於一合適載體上。視情況吾人可藉由使用不同溶液來執行多重浸漬。

然而，吾人可選擇使用先前技術中所揭示之任何異質觸媒，只要該觸媒適合用於操作大型商業反應器之固定床反應器即可。先前技術中所揭示之異質觸媒之實例為氧化鈦、TS-1、Ti-MCM-41、氧化鋁、氧化鈮、氧化鋇、氧化鉛，且MgLa混合氧化物為適當的且較佳如本文所述經負載。

重要的是載體應具有表面羥基。二氧化矽為較佳載體。應瞭解術語"經處理載體"或"經處理二氧化矽"意謂用於製備本文所述之觸媒、對於一給定表面積而言具有最佳數量之表面羥基的載體。視如何製備二氧化矽而定，在一給定表面積內，二氧化矽可能不具有足夠數量之表面羥基。對於該二氧化矽而言，以鹼性水溶液處理二氧化矽以引入額外之表面羥基，且接著用水徹底洗滌，隨後在使用之前於 280°C 至 650°C 之溫度下煅燒。視情況吾人可試圖使市售二氧化矽載體再水化。將經再水化之二氧化矽於 280°C 至 650°C 之溫度下煅燒以在使用之前最優化表面羥基之數量密度。因此，用於製備固體觸媒之較佳二氧化矽載體為"

經處理二氧化矽"。一種較佳載體，尤其為二氧化矽載體係藉由用所述鹼性溶液處理來使表面羥基增加以獲得最大數量之羥基而不降低載體之實體完整性及強度的彼等載體。控制二氧化矽載體上之鈉含量對於製備諸如EPC及DPC之芳族碳酸酯而言非常重要，因為二氧化矽上之諸如鹼金屬氧化物之鹼性雜質引起不需要之副反應且傾向於引起觸媒不穩定性。二氧化矽載體上之鹼金屬引起觸媒效能之不穩定性且對於製造碳酸烷芳酯及碳酸二芳基酯之酯基轉移及歧化反應而言不需要之副反應。較佳"經處理二氧化矽"載體將具有低於約0.05重量%之鈉，較佳低於約0.03重量%之鈉。用鹼金屬水溶液處理二氧化矽具有使孔擴大之額外益處。然而，在用鹼金屬溶液處理期間自二氧化矽載體中濾出過多二氧化矽可引起維持實體完整性及強度之問題。

本發明中所揭示之其他觸媒為負載型金屬烷氧化物或合金屬烷氧化物觸媒，其藉由將金屬烷氧化物經由氧橋鍵鍵結至多孔支撐材料來製備。該等多孔支撐材料必須具有表面羥基，其與烷氧基反應以形成氧橋鍵。較佳載體為經處理二氧化矽，其具有低於約0.05重量%之鈉，較佳低於約0.03重量%之鈉。最優化二氧化矽載體上表面羥基之數量對於形成穩定、牢固錨定之金屬烷氧化物活性位點而言非常重要，因為無需使用高溫煅燒來使活性金屬原子經由M-O-Si橋鍵連接至二氧化矽之表面。最大化M-O-Si橋鍵之數量係迫切需要的。

因此，對於一給定表面而言，最佳數量之羥基包括對於該給定表面而言可在上述鹼金屬含量及載體強度之限制下獲得之最大數量的羥基。

較佳金屬烷氧化物為第IV及V族金屬烷氧化物，諸如烷氧化鈦、烷氧化鋯、烷氧化釩、烷氧化鈮及其類似物。族V金屬烷氧化物包括諸如四烷氧化物之較低價烷氧化物及諸如 $\text{VO}(\text{OR})_3$ 或氧代烷氧化物之寡聚物的氧基三烷氧化物。較佳載體之實例為二氧化矽、二氧化鋯、二氧化鈦、二氧化鈦-二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁及二氧化矽-二氧化鋯。使用經處理二氧化矽對於製備負載型金屬烷氧化物觸媒而言尤其重要。一載體上之烷氧化物觸媒可具有一或兩種不同金屬烷氧化物。

異質金屬烷氧化物觸媒係藉由使金屬烷氧化物溶液或兩種不同金屬烷氧化物之混合溶液與一諸如二氧化矽之載體於約 20°F 至約 400°F 、較佳約 40°F 至約 300°F 之溫度下相接觸來製備。該烷氧化物溶液係藉由將一或兩種不同金屬烷氧化物溶解於溶劑中來製備。該溶劑必須不以任何方式干擾形成氧橋鍵之反應。該等溶劑之實例為烴、醚、酮、醇及其混合物。當兩種不同金屬烷氧化物負載於一載體上時，視情況製備兩種不同金屬烷氧化溶液且依次使其與一載體反應。

$$\text{M}(\text{OR})_n + x\text{OH}(\text{在一載體表面上}) \Rightarrow (\text{RO})_{n-x}(\text{O}-)_x(\text{在觸媒上}) + x\text{ROH}$$

其中

$n=4$ 或 5 ， $x=1$ 、 2 、 3 或 4 且 R =烷基或芳基。

負載型烷氧化鈦為酸性觸媒。與均質觸媒中之烷氧化鈦相比，負載於二氧化矽上之烷氧化鈦觸媒之較高活性係歸因於負載型 Ti^{+4} 的較高酸度。觸媒酸度對於製造芳族碳酸酯之酸催化之酯基轉移及歧化反應而言具有重要作用。

作為一可選方法，有可能就地製備負載型金屬烷氧化物觸媒。反應器裝載有一經處理載體。使金屬烷氧化物溶液於周圍溫度至約 $400^{\circ}F$ 之溫度下經由該反應器來循環。在形成負載型金屬烷氧化物觸媒後，任何剩餘溶劑均自反應器中排出。在用諸如乙醇、戊醇或甲苯之合適溶劑洗滌反應器，且視情況在諸如氮氣之惰性氣流中於約 $80^{\circ}F$ 至約 $400^{\circ}F$ 、較佳約 $100^{\circ}F$ 至約 $350^{\circ}F$ 之溫度下對觸媒進行熱處理後，觸媒係準備用於酯基轉移及歧化反應中。對於製備負載型金屬或混合金屬烷氧化物觸媒而言，使用一"經處理載體"尤其重要。經處理載體之一實例為上述經處理二氧化矽。

在本發明中，觀察到異質觸媒之鈍化。對於諸如 MPC、EPC 等之碳酸烷芳酯之歧化反應而言尤其如此。觀察到造成觸媒鈍化之原因係重聚合物沈積於固體觸媒上，此阻塞觸媒活性位點且填塞觸媒孔。已鈍化之觸媒視聚合物沈積之程度為暗棕色或黑色。對於一給定異質觸媒而言，歧化反應之鈍化速率比酯基轉移反應之鈍化速率快得多。發現已鈍化之觸媒可藉由經由於高溫下使已鈍化之觸媒與諸如蒸汽、甲醇、乙醇、苯酚或羥基化合物之混合物之含有羥

基的化合物相接觸來使沈積於觸媒上之聚合物解聚合而就地再生。視情況吾人可使用羥基化合物於溶劑中之溶液。較佳溶劑為苯、甲苯、二甲苯、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、THF或溶劑之任何混合物。使用使沈積於已鈍化觸媒上之聚合物解聚合的溶劑僅為可選的且並非必需的。使再生之觸媒在使用之前較佳在惰性氣體(例如氮氣)流中於200°F至約500°F之溫度下乾燥。用含羥基化合物之觸媒再生係藉由在醇或醇-水溶液流中或於250°F至600°F、較佳270°F至450°F之溫度下用蒸汽就地處理已鈍化之觸媒來執行。已鈍化觸媒之處理可用醇溶液與蒸汽來執行。舉例而言，已鈍化之觸媒可首先用醇或醇溶液處理，接著用蒸汽處理，或以相反之順序處理。較佳在足夠之壓力下執行觸媒再生以使觸媒床中存在至少某種液相。較佳醇為甲醇、乙醇或該等兩者之混合物。視情況，醇溶液可含有高達80重量%、較佳高達20重量%、最佳高達5%之量的水。來自解聚合反應器之流含有苯酚、DEC、EPC及痕量之苯乙醚及如解聚合反應產物之重物。

為使用二醇醚洗去觸媒上之聚合物並改良選擇率，將上述溶劑作為反應混合物之組份引入催化反應區中並將其自反應混合物中分離以進行再循環。該等醚溶劑之實例為乙二醇二乙醚、乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇二甲醚等。

本發明中所揭示之觸媒再生技術亦可以任何用於製造芳族碳酸酯之方法來使用，其中使用均質觸媒。對於均質觸

媒系統之再生而言，醇溶液必須相當乾燥以致水含量不可超過約0.2重量%。因此，本發明中所揭示之觸媒再生技術可適用於任何用於製造有機碳酸酯之方法中。

令人驚訝地發現，此觸媒鈍化可藉由在諸如苯酚之芳族羥基化合物存在下執行歧化反應來減輕。此外，在催化反應區中在痕量水存在下以高達0.3重量%、較佳高達0.10%之量執行歧化反應具有額外之益處。似乎沈積於觸媒上之大部分重聚合物為聚碳酸酯。在催化反應區中在芳族羥基化合物或芳族羥基化合物與痕量水存在下執行歧化反應產生可接受之穩定觸媒效能。然而，應瞭解由於酯轉移反應之平衡性質，因此過多芳族羥基化合物產生製造DPC之不可接受之低速率。因此，在歧化反應區中將芳族羥基化合物與DPC之莫耳比維持在0.05至10、較佳0.1至6對於確保長的可接受之觸媒循環時間與DPC之良好產量而言必不可少。對於酯轉移反應而言，將苯酚與DEC之莫耳比維持高於0.2、較佳高於約0.3、最佳高於約0.35。

製造DPC之示意性方法流程圖之實例已在圖中說明。存在兩個固定床雙相反應器及五個蒸餾塔。第一雙相反應器38主要用於酯基轉移反應以由DEC及苯酚製造EPC。第二雙相反應器37主要用於歧化反應以由EPC製造DPC。雙相反應器38與37皆裝載有本發明中所揭示之異質觸媒或視情況兩種不同異質觸媒。視情況吾人可在38與37之間串聯引入額外之固定床反應器(未圖示)。該額外反應器之主要目的在於製造額外之EPC。將新鮮苯酚原料流1及新鮮DEC原

料流2與再循環流11及25混合，且接著經由管線3引入該雙相反應器38中。視情況經由管線4將氮氣流引入38中。藉由在38中執行酯基轉移來製造產物EPC及副產物乙醇。在反應器38中，副產物乙醇汽化為氣相。反應器排出液流5經由管線5、6及7引入第一蒸餾塔30中。乙醇在塔30中汽提至具有少量DEC之塔頂產物流8中。流8經不完全冷卻且接著引入氣-液分離鼓室36中，且氣流9再循環至反應器38及37中。來自36之液流10(乙醇)再循環至DEC設備中以製造DEC。來自塔30之包含DEC、苯酚及EPC之側取口流11經由管線3再循環返回至反應器38中。視情況吾人可選擇在塔30側取口處以下之底部置放一觸媒床101以用於將苯酚另外轉化為EPC。蒸餾塔30經設計並操作以致側取口流11大體上不含乙醇。用於雙相反應器38之再循環迴路包含管線5、6及7，塔30，及管線11及3。來自塔30之底部流12經由管線13及14引入第二雙相反應器37中。該流12含有EPC及苯酚。但其亦含有少量DPC及副產物苯乙醚。塔30亦經設計並操作以使底部流12中之DEC降至最低。流12與再循環流19組合為流13。該流13與氮氣流15組合為流14，將該流14引入37中。產物DPC及副產物DEC在反應器37中藉由執行EPC之歧化反應來製造。DEC在反應器37中汽化為氣相。將反應器排出液流16引入第二蒸餾塔32中。該流16主要包含DEC、EPC、苯酚、DPC及少量乙醇及副產物。將流16中之乙醇及DEC與塔32中之蒸氣一起汽提為塔頂產物流17，其經由管線7引入第一塔30中。來自塔32之

底部流18分成兩股流19及20。該流19經由管線13及14再循環返回至第二反應器37中。用於第二雙相反應器37之再循環迴路包含管線16、塔32及管線18、19、13及14。將另一流20引入第三蒸餾塔34中，其中該流中之剩餘DEC回收為塔頂產物流21，該流21經由管線6及7送至第一塔30中。將來自34之側取口流22引入第四蒸餾塔35中以將副產物苯乙醚作為塔頂產物流24移除。來自塔35之底部流25回收至38中。視情況來自35之底部流25可經由管線31、21、5、6及7回收至第一塔30中。將來自34之底部流23引入蒸餾塔33中以回收產物DPC。主要包含EPC之塔頂產物流26經由管線14再循環至歧化反應器37中。在低氣壓下操作塔33。來自33之底部流27係粗DPC流。吾人可選擇使用諸如二乙醚、二甲醚、異戊烷或丁烷之其他材料替代用於雙相反應器38及37之操作之氮氣或部分地取代氮氣。

【實施方式】

對照實例1

負載於二氧化矽上之氧化鈦(9.2重量%)觸媒係根據先前技術(WO 03/066569)製備。將3.839 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{Hg-n})_4$ 溶解於90 ml無水甲苯中。將粒狀二氧化矽(+8網目，以重量計655 ppm Na，300 m^2/g BET SA及1 cc/g PV)於330°C下在空氣中預乾燥2小時。將丁氧化鈦溶液與25 ml(9.159)於沸騰甲苯溶液中之乾燥二氧化矽顆粒在一具有一冷凝器之200 ml燒瓶中回流。在回流約6小時後，將該燒瓶中過量之甲苯自燒瓶中煮去。自燒瓶中回收負載丁氧化鈦之二氧化矽並

在一真空烘箱中於120℃下乾燥1.5小時。將乾燥二氧化矽於500℃下煅燒2小時。經煅燒之產物為紙白色顆粒。總觸媒重量為9.67 g。此係觸媒A。

實例2

根據本發明製備負載於二氧化矽上之混合氧化鈮/氧化鈦觸媒。將0.592 g $\text{Nb}(\text{OC}_4\text{H}_9)_5$ 溶解於80 ml甲苯中。將對照實例1中所使用之粒狀二氧化矽在空氣中於320℃下乾燥2小時。將25 ml(9.27 g)該乾燥二氧化矽與上述丁氧化鈮溶液一起回流。在以與對照實例1相同之方式回流5.5小時後，將過量甲苯自燒瓶中排出。將藉由將0.209 g水與120 ml甲醇混合而製備之於甲醇中的水溶液倒入燒瓶中，且接著將該溶液在沸騰甲醇中回流1小時。將過量甲醇自燒瓶中排出。將藉由將3.56 g丁氧化鈦溶解於90 ml甲苯中而製備之四丁氧化鈦(titanium tetrabutoxide)溶液倒入燒瓶中，且接著將燒瓶中之內含物於沸騰甲苯中回流5.5小時。將燒瓶中之過量甲苯自燒瓶中煮去。自燒瓶中回收燒瓶中之材料並在一真空烘箱中於120℃下乾燥1.5小時。將乾燥二氧化矽於500℃下煅燒2小時。經煅燒之產物之外觀與對照實例1中之觸媒不同。其比對照實例1中之紙白色觸媒顯得更類似粒狀二氧化矽載體。總觸媒重量為10.28 g。此係觸媒B。

實例3

在此實例中，使用經處理二氧化矽來製備負載於二氧化矽上之混合氧化鈦/氧化鈮觸媒。根據本發明製備負載於

經處理二氧化矽上之混合氧化鈦/氧化鈮觸媒。使用對照實例1之相同粒狀二氧化矽製備此實例之經處理二氧化矽。在攪拌下，用藉由將8.059 NaOH溶解於226 g水中所製備之氫氧化鈉溶液將粒狀二氧化矽(40.56 g)於室溫下處理7分鐘。用冷水徹底洗滌經處理二氧化矽，且接著用熱水(約65°C)洗滌若干次以移除二氧化矽上之痕量鈉。將經處理二氧化矽於150°C下乾燥2小時且接著於325°C下煅燒2小時。此經煅燒之二氧化矽含有以重量計300 ppm Na。藉由將0.844 g Nb(OC₄H_{9-n})₅溶解於80 ml甲苯中來製備烷氧化鈮溶液。將經處理8.46 g二氧化矽在上述丁氧化鈮中於一具有水冷冷凝器之燒瓶中回流3小時。在冷卻後，將燒瓶中之過量溶液排出燒瓶。藉由將0.645 g水與90 ml甲醇混合來製備水-甲醇混合物。將此水-甲醇混合物倒入燒瓶中且將燒瓶內之內含物再回流。在回流1小時後，排出燒瓶中之過量溶液。將藉由將3.67 g丁氧化鈦溶解於80 ml甲苯中而製備之四丁氧化鈦溶液倒入燒瓶中，且接著將燒瓶中之内含物回流1小時45分鐘。將燒瓶中之之過量甲苯自燒瓶中蒸餾出去。自燒瓶回收燒瓶中之材料並將其在一真空烘箱中於120°C下乾燥1小時。將乾燥二氧化矽於500°C下煅燒2小時。該觸媒之外觀更類似粒狀二氧化矽載體。此係觸媒C。

實例4

根據本發明製備負載於經處理二氧化矽上之烷氧化鈦觸媒。在攪拌下，用藉由將8.3 g NaOH溶解於580 ml去離子

化水中而製備之氫氧化鈉溶液將對照實例1中所使用之相同粒狀二氧化矽(80.55 g)於室溫下處理8分鐘。用冷水洗滌經處理二氧化矽，且接著用熱水洗滌。用藉由將99 g硝酸銨溶解於2公升去離子水中而製備之硝酸銨溶液將經洗滌之二氧化矽於80℃下處理2小時。將用硝酸銨溶液對二氧化矽之處理重複13次。最後，於周圍溫度下用去離子水洗滌二氧化矽。將經洗滌之二氧化矽於110℃下乾燥1小時，隨後於370℃下煅燒1.5小時，且接著於375℃下煅燒30分鐘。經煅燒之二氧化矽含有以重量計23 ppm Na且在550℃下之煅燒中損失2.9重量%重量。藉由將4.74 g四丁氧化鈦溶解於70 ml甲苯中來製備四丁氧化鈦。將10.44 g(31 ml)經處理二氧化矽於四丁氧化鈦溶液中回流6小時，且接著排出燒瓶中之過量鈦溶液。所排出之鈦溶液含有0.50重量% Ti。於室溫下用90 ml甲苯洗滌二氧化矽。將經洗滌之產物在一真空烘箱中於170℃下乾燥3小時。成品觸媒之外觀顯得類似經處理二氧化矽顆粒。將小部分該成品觸媒在空氣中於500℃下煅燒2小時以測定該觸媒上之Ti含量。經煅燒之觸媒之Ti含量為3.25%。經煅燒之觸媒之外觀顯得類似經處理二氧化矽顆粒。此實驗表明烷氧化鈦成功負載於經處理二氧化矽上。

執行酯基轉移及歧化反應

在一具有一固定床反應器、一蒸餾塔及一回流鼓室之裝置中測試觸媒。該固定床之尺寸係1/2吋直徑且15吋長。其具有三個熱電偶以監測觸媒床正上方、觸媒床中間及觸媒

床正下方之三個位置之溫度。獨立控制反應器上半部及下半部之溫度。該裝置在固定觸媒床之頂部亦具有一進料預熱器，其溫度係受獨立控制。在向下流動模式下操作固定床反應器。該蒸餾塔由一2公升容量之再沸器及42"×1"OD (0.870" ID)管柱組成。存在三個控制並記錄塔頂壓力、觸媒床頂部及底部之壓力傳輸器。該再沸器亦具有一液體量傳輸器。固定床具有一再循環迴路；用泵使進入反應器之來自再沸器中之液體介質流向下流動穿過反應器，且接著返回至再沸器中。將新鮮進料DEC在進入反應器之前泵入再循環迴路中。將新鮮苯酚進料溶液在進入反應器之前獨立泵入再循環迴路中。必要時，將氮氣引入系統中。使來自蒸餾塔之蒸氣冷凝並將其作為塔頂液流移除。將不可冷凝之氣體自冷凝器中排出。

為使酯基轉移連續進行，以一給定速率連續饋入苯酚進料溶液，同時以一預定恆定速率自再沸器中連續移除產物流且連續移除塔頂產物。DEC進料速率為維持再沸器中恆定液體量之階梯式(cascade)。

測試 1

此運作之目的在於證明用於酯基轉移反應之雙相固定床反應器之效能。催化反應區中之雙相係藉由催化反應區中氣相與液相之沸騰混合物來形成。

將觸媒 A(25 ml; 9.67 g)裝入反應器中。將167.6 g 苯酚及737.4 g DEC裝入再沸器中。該測試係在如下條件下執行：

塔頂壓力：18 psig

再沸器溫度：335°F

蒸餾塔溫度：300-310°F

再循環速率：66 ml/min

固定床反應器頂部之壓力：24.6 psig

固定床反應器底部之壓力：20.5 psig

固定床反應器溫度：338-342°F

流入再沸器之氮氣流動速率：60 ml/min

來自回流鼓室之回流量：0

當固定床反應器溫度達到340°F之目的溫度時，運作時間開始。在運作期間，連續泵入DEC以維持恆定液體量。在運作45小時後，經55分鐘之時間以2 ml/min之流動速率將23 g苯酚以20.92重量%苯酚溶液裝入系統中。該運作之運轉時間持續77小時。塔頂液體之平均流動速率為約0.3 ml/min。塔頂產物流主要包含DEC及少量乙醇。自再沸器及塔頂產物流中取樣用於分析。在77小時之運作時間結束時，裝入裝置之64.8莫耳%的苯酚已經轉化。產率為以裝入系統之苯酚之總量計63.1莫耳%EPC；1.52莫耳%DPC及0.26莫耳%副產物。苯乙醚為主要副產物，其占副產物之33.6莫耳%。平均產量就EPC而言為1.81 m/h/kg觸媒；就DPC而言為0.041 m/h/kg觸媒且就副產物而言為0.01 m/h/kg觸媒。在此實例中EPC之產量高於先前技術中所揭示之彼等產量，證明本發明中所揭示之方法產量更高。

測試2

此運作之目的在於證明根據本發明用於酯基轉移反應之雙相固定床反應器及混合氧化鋯及氧化鈦觸媒之效能。催化反應區中之雙相係藉由在催化反應區中氣相與液相之沸騰混合物來形成。

將觸媒B(24 ml; 9.172 g)裝入反應器中。此測試係在與測試1相同之條件下執行。將167.6 g 苯酚及737.4 g DEC裝入再沸器中。當固定床反應器溫度達到340°F之目的溫度時，運作時間開始。在運作期間，連續泵入DEC以維持恆定液體量。在運作22小時後，經2小時20分鐘之時間以2 ml/min之流動速率將91.62 g 苯酚以31.38重量%苯酚溶液裝入系統中。該運作之運轉時間持續73小時。塔頂液體之平均流動速率為約0.3 ml/min。塔頂產物流主要包含DEC及少量乙醇。自再沸器及塔頂產物流中取樣用於分析。在運作73小時結束時，裝入裝置之64.6莫耳%之苯酚已經轉化。產率為以裝入系統之苯酚之總量計63.1莫耳%EPC；1.4莫耳% DPC；及0.27莫耳%副產物。主要副產物為苯乙醚，其占副產物之55.9莫耳%。平均產量就EPC而言為2.567 m/h/kg觸媒；就DPC而言為0.059 m/h/kg觸媒且就副產物而言為0.022 m/h/kg觸媒。主要副產物為苯乙醚，其占總副產物之33.6莫耳%。此實例中EPC之產量高於先前技術及測試1中所揭示之觸媒。

測試3

執行該測試以證明分批操作EPC至DPC之歧化反應。在沸點模式下藉由使用所述之相同設備來操作固定床反應

器。

如測試2中製備粗進料，且接著將該粗進料中之過量DEC蒸餾出去以濃縮EPC，且接著向其中添加甲苯。將甲苯添加至濃縮粗進料中之目的在於在雙相模式下在向下流動反應器中執行該歧化反應。在反應區中形成氣相與液相之沸騰反應混合物。當固定床反應器溫度達到340°F之目的溫度時，運作時間開始。用測試2中所用之相同觸媒來執行該測試。在運作期間，連續泵入甲苯以維持恆定液體量且塔頂產物流動速率為約7 ml/min。塔頂產物流主要包含甲苯、少量DEC及痕量乙醇。再沸器中之進料總重量為635.3 g。進料之組成為44.19重量%甲苯；8.42重量%DEC；0.07重量%苯乙醚；0.29重量%副產物；11.21重量%苯酚；31.88重量%EPC及3.94重量%DPC。測試係在如下條件下執行：

塔頂壓力：16.3 psig

再沸器溫度：311°F

蒸餾塔溫度：295-305°F

再循環速率：67 ml/min

固定床反應器頂部之壓力：32.8 psig

固定床反應器底部之壓力：18.5 psig

固定床反應器溫度：327-330°F

流入再沸器之氮氣流動速率：50 ml/min

來自回流鼓室之回流量：0

在操作6小時後，對來自再沸器之產物之分析表明以

95.2 莫耳 % 之選擇率 EPC 至 DPC 之轉化率為 5.8 莫耳 %。DPC 之產量為 0.614 m/h/kg 觸媒。

測試 4

執行該測試以證明在穩定狀態條件下用在沸點反應器模式下操作之固定床反應器製造 EPC 之連續運作。

製備另一批與實例 2 中之觸媒 B 相同的觸媒。將 9.04 g (約 25 ml) 之該觸媒裝入反應器中。將 200 g 苯酚及 610 g DEC 裝入再沸器中用於連續運作。當固定床反應器溫度達到 340°F 之目的溫度時，運作時間開始。在運作期間，連續泵入 DEC 以維持恆定液體量。在運作 23.25 小時後，經 2 小時 15 分鐘之時間以 2 ml/min 之流動速率將 85.58 g 苯酚以 31.38 重量 % 苯酚溶液裝入系統中。在穩定狀態條件下藉由將 32.2 重量 % 苯酚溶液以 0.18 ml/min 連續泵入 DEC 中且以 0.15 ml/min 連續移除產物流來執行該連續運作。泵入 DEC 以維持再沸器中之 81% 恆定液體量。在穩定狀態操作條件下，在 242.5 小時之運轉時間時，獲得如下結果：

運轉時間：242.5 小時

塔頂壓力：19.6 psig

再沸器溫度：354°F

蒸餾塔溫度：330°F

再循環速率：67 ml/min

固定床反應器頂部之壓力：20.8 psig

固定床反應器底部之壓力：19.2 psig

固定床反應器溫度：341°F

流入再沸器之氮氣流動速率：60 ml/min

來自回流鼓室之回流量：0

再沸器中之液體量：81.04%

32.2 重量% PhOH/DEC 溶液之進料速率：0.15 ml/min

DEC 流動速率：0.28 ml/min

塔頂產物流動速率：0.269 ml/min

底部產物流動速率：0.185 ml/min

流之組成(重量%)：

組份	塔頂	底部
乙醇	3.5793	0.0448
DEC	96.1344	62.5443
苯乙醚	-	0.0176
苯酚	0.2208	17.5226
EPC	0.0655	19.2401
DPC		0.6306

苯酚轉化率(莫耳%)：39.5

EPC 產率：37.6 莫耳%

EPC 選擇率：95.04 莫耳%

DPC 產率：1.9 莫耳%

DPC 選擇率：4.87 莫耳%

苯乙醚選擇率：0.05%

EPC 產量：1.50 m/h/kg 觸媒

苯乙醚為在產物流中由 gc 及 gc-ms 偵測到之唯一副產物。此係優於先前技術之結果。觀察到觸媒之鈍化。

測試 5

執行該測試以證明藉由使用在沸點模式下操作之固定床

反應器進行碳酸丙二酯與乙醇之間之酯基轉移反應以製造DEC及丙二醇副產物的連續運作。

製備另一批與實例2中之觸媒B相同的觸媒。將9.6 g(約25 ml)之該觸媒裝入反應器中。將280 g碳酸丙二酯及635 g乙醇裝入再沸器中用於連續運作。當固定床反應器溫度達到335°F之目的溫度時，運作時間開始。在運作期間，以0.14 ml/min之恆定速率自再沸器中連續移除產物流。為維持85%之恆定液體量，將於乙醇中之23.1重量%碳酸丙二酯溶液連續泵入反應器級聯模式中。運作持續162小時。在運作期間，碳酸丙二酯之轉化率相當恆定。在運作期間，丙烯之平均轉化率為14.5莫耳%。平均DEC產量為1.81 mole/h/kg觸媒。

測試6

該實驗之目的在於證明負載於經處理二氧化矽上之混合氧化物觸媒比先前技術中所揭示之習知觸媒具有更優之效能。證明觸媒C具有更慢鈍化速率、更高活性且藉由將已鈍化之觸媒C解聚合使觸媒再生。在測試6A中執行負載於二氧化矽上之習知氧化鈦觸媒(對照實例1)之測試。在測試6B中執行負載於經處理二氧化矽上之混合氧化鈦/氧化鋇觸媒(實例3中之觸媒C)之測試。

測試6A

製備與對照實例1中之觸媒A類似之另一種氧化鈦觸媒。與對照實例1之唯一不同之處在於相同二氧化矽在空氣中於340°C下煅燒4小時。將25 ml(9.0 g)觸媒裝入所述之固定

床反應器中。該觸媒之外觀為與對照實例1之觸媒相同之經白糖塗覆的二氧化矽顆粒。將285 g苯酚及530 g DEC裝入再沸器中。該測試係在如下條件下執行：

塔頂壓力：19-21 psig

再沸器溫度：345-347°F

蒸餾塔溫度：270-285°F

再循環速率：66-67 ml/min

固定床反應器頂部之壓力：20-22 psig

固定床反應器底部之壓力：19-22 psig

固定床反應器溫度：332-337°F

流入再沸器之氮氣流動速率：60 ml/min

來自回流鼓室之回流量：0

PhOH/DEC溶液之流動速率：0.17-0.18 ml/min

底部流動速率：0.18-0.19 ml/min

在運作期間，DEC流與88%之液體量(任意比例)串聯以維持恆定液體量。藉由連續排出再沸器中之反應混合物，同時以約0.19 ml/min之恆定速率泵入於DEC中之40.4重量%苯酚溶液來執行該運作。該運作在不中斷之情況下持續115小時。塔頂產物流主要包含DEC、乙醇及少量苯酚及EPC。自再沸器及塔頂產物流中取樣用於分析。苯乙醚為來自再沸器之底部產物流中之唯一副產物。結果列於表1中。

表 1

運轉時間	31	61	85	115
苯酚轉化率(m%)	17.8	20.8	17.7	11.9
EPC產量(m/h/kg)	0.771	0.869	0.754	0.502
DPC產量(m/h/kg)	0.008	0.013	0.013	0.0092
苯乙醚產量(m/h/kg)	0.0016	0.0018	0.0018	0.0017

測試 6B

測試實例 3 中所製備之觸媒 C 的效能以用於 DEC 與苯酚之酯基轉移。將 8.4 g (25 ml) 觸媒 C 裝入所述之固定床反應器中。將 287 g 苯酚及 530 g DEC 裝入再沸器中。該測試係在如下條件下執行：

塔頂壓力：17-19 psig

再沸器溫度：345-348°F

蒸餾塔溫度：270-285°F

再循環速率：66-67 ml/min

固定床反應器頂部之壓力：19-21 psig

固定床反應器底部之壓力：19-22 psig

固定床反應器溫度：331-335°F

流入再沸器之氮氣流動速率：60 ml/min

來自回流鼓室之回流量：0

PhOH/DEC 溶液流動速率：0.18-0.19 ml/min

底部流動速率：0.18-0.20 ml/min

在運作期間，DEC 流與 88% 之液體量 (任意比例) 串聯以維持恆定液體量。藉由連續排出再沸器中之反應混合物，同時泵入於 DEC 中之 36.5 重量 % 苯酚溶液來執行該運作。

234小時運轉時間之結果列於表2中。塔頂產物流主要包含DEC、乙醇及少量苯酚及EPC。自再沸器及塔頂產物流中取樣用於分析。苯乙醚為來自再沸器之底部流中之唯一副產物。表2中該運作之結果清楚地表明比測試6A之觸媒A更慢的鈍化及更高的活性。

表2中該運作之結果清楚地表明觸媒C比觸媒A具有更慢之鈍化及更高之活性。

運作之運轉時間持續360小時。觀察到連續之觸媒鈍化。在360小時之運轉時間時，停止合成芳族碳酸酯之反應器操作以執行觸媒再生。於340°F及230 psig下藉由經由將乙醇在反應器中循環17小時使觸媒上之聚合物解聚合來執行觸媒再生。使用乙醇之解聚合反應之主要產物為苯酚、DEC及未鑑定之副產物。用再生觸媒使運作繼續進行。再生觸媒之測試結果列於表3中。

表3之結果清楚地證明藉由執行沈積於觸媒上之聚合物之解聚合可使觸媒再生。

表 2

運轉時間	33	56	94	160	216	234
苯酚轉化率(m%)	23.5	38.5	34.7	31.9	29.1	25.0
EPC產量(m/h/kg)	0.686	1.119	1.027	0.976	0.556	0.510
DPC產量(m/h/kg)	0.008	0.020	0.019	0.019	0.012	0.012
苯乙醚產量(m/h/kg)	0.0018	0.0019	0.0014	0.011	0.0006	0.0006

表 3 觸媒再生

運轉時間：	360	393	428
塔頂壓力(psig)：	18.2	19.5	18.1
再沸器溫度(°F)：	347	344	344
蒸餾塔溫度(°F)：	273-285	273-286	271-285
再循環速率(ml/min)：	65	66	67
反應器頂部之壓力(psig)：	20	22.2	20.4
反應器底部之壓力(psig)：	19.2	22.1	20
固定床反應器溫度(°F)：	330-330	330-331	331-330
PhOH/DEC溶液流動速率(ml/min)：	0.18	0.18	0.18
底部流動速率(ml/min)：	0.16	0.18	0.18
苯酚轉化率(m%)：	17.5	23.4	27.2
EPC產率(m%)：	16.47	22.8	26.2
DPC產率(m%)：	0.95	0.610	1.017
EPC選擇率(m%)：	94.35	97.3	96.3
DPC選擇率(m%)：	5.44	2.60	3.73
苯乙醚選擇率(m%)：	0.21	0.13	0.10
EPC產量(m/h/kg)：	0.452	0.681	0.830
DPC產量(m/h/kg)：	0.013	0.009	0.016

【圖式簡單說明】

該圖為本發明之方法之一實施例的示意圖像。

【主要元件符號說明】

- | | |
|---|------------|
| 1 | 新鮮苯酚原料流 |
| 2 | 新鮮DEC原料流 |
| 3 | 管線 |
| 4 | 管線 |
| 5 | 管線/反應器排出液流 |
| 6 | 管線 |
| 7 | 管線 |

8	塔頂產物流/流
9	氣流
10	液流
11	側取口流/再循環流/管線
12	底部流/流
13	管線/流
14	管線/流
15	氮氣流
16	反應器排出液流/管線/流
17	管線/塔頂產物流
18	底部流/管線
19	再循環流/流/管線
20	流
21	管線/塔頂產物流/流
22	側取口流
23	底部流
24	塔頂產物流
25	底部流/再循環流
26	塔頂產物流
27	底部流
30	第一蒸餾塔/蒸餾塔/塔/第一塔
31	管線
32	第二蒸餾塔/塔
33	蒸餾塔/塔

34	第三蒸餾塔
35	第四蒸餾塔/塔
36	氣-液分離鼓室
37	第二雙相反應器/雙相反應器/第二反應器/反應器/歧化反應器
38	第一雙相反應器/雙相反應器/反應器
101	觸媒床

102年1月8日修正本

第095126529號專利申請案

中文申請專利範圍替換本(102年1月)

公告本

十、申請專利範圍：

1. 一種製造碳酸二芳酯之方法，其係在包含第一級及第二級反應區之複數反應區中，且其包含：

(a)將碳酸二烷酯及芳族羥基化合物供應至該第一級反應區；

(b)將該第一級反應區維持在有助於形成碳酸烷芳酯之雙相及反應條件下；

(c)在固體觸媒存在下，將該碳酸二烷酯與該芳族羥基化合物進行酯基轉移，該固體觸媒係選自由負載於具有表面羥基之多孔材料上之兩至四種來自週期表之第IV、V及VI族的元素組成之群；

(d)自該第一級反應區中回收雙相產物流；

(e)分離來自(d)之該雙相產物流以回收蒸氣烷基醇及液體碳酸烷芳酯；

(f)將該第二級反應區維持在有助於碳酸烷芳酯歧化為碳酸二芳酯之雙相及反應條件下；

(g)在固體觸媒存在下，歧化該碳酸烷芳酯，該固體觸媒係選自於具有表面羥基之多孔材料上之兩至四種來自週期表之第IV、V及VI族的元素組成之群；

(h)自該第二級反應區中回收雙相產物流；及

(i)分離來自(h)之該雙相產物流以回收包含碳酸芳烷酯之蒸氣組份及包含碳酸二芳酯之液體產物。

2. 如請求項1之方法，其中該碳酸二烷酯為DEC，該芳族羥基化合物為苯酚，該碳酸烷芳酯為EPC，且碳酸二芳酯

為 DPC。

3. 如請求項2之方法，其中該碳酸烷基酯為DEC，該碳酸芳酯為EPC，且該芳族羥基化合物為苯酚。
4. 如請求項3之方法，其中(g)中苯酚與DPC之莫耳比在0.05至10之範圍內。
5. 如請求項1之方法，其中(c)之該固體觸媒為來自第IV、V及VI族之元素之氧化物、氫氧化物、氧基氫氧化物、烷氧化物或其混合物。
6. 如請求項5之方法，其中該載體包含經處理二氧化矽。
7. 如請求項5之方法，其中(g)之該固體觸媒為來自第IV、V及VI族之元素之氧化物、氫氧化物、氧基氫氧化物、烷氧化物或其混合物。
8. 如請求項6之方法，其中(c)之該固體觸媒係選自由第IV及V族之金屬烷氧化物及混合金屬烷氧化物組成之群。
9. 如請求項5之方法，其中(c)之該固體觸媒為負載於經處理二氧化矽上之 $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ，該經處理二氧化矽具有少於0.05重量% Na。
10. 如請求項1之方法，其中(g)之該固體觸媒為來自第IV、V及VI族之元素之氧化物、氫氧化物、氧基氫氧化物、烷氧化物或其混合物。
11. 如請求項10之方法，其中該載體包含經處理二氧化矽。
12. 如請求項11之方法，其中(g)之該固體觸媒為來自第IV、V及VI族之元素之氧化物、氫氧化物、氧基氫氧化物、烷氧化物或其混合物。

13. 如請求項12之方法，其中(g)之該固體觸媒係選自由第IV及V族之金屬烷氧化物及混合金屬烷氧化物組成之群。
14. 如請求項10之方法，其中(g)之該固體觸媒為負載於經處理二氧化矽上之 $\text{TiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ ，該經處理二氧化矽具有少於0.05重量% Na。
15. 如請求項1之方法，其中(g)係在芳族羥基化合物存在下執行，該芳族羥基化合物與DPC之莫耳比在0.05:1至10:1之範圍內。
16. 如請求項15之方法，其中(g)係在高達0.3重量%之量的痕量水存在下執行。
17. 如請求項1之方法，其中(c)係在芳族羥基化合物存在下執行，該芳族羥基化合物與DEC之莫耳比在0.2以上。
18. 一種再活化因沈積於其上之聚合物而鈍化的固體歧化反應或酯基轉移反應觸媒組合物之方法，其中該觸媒組合物係選自由負載於具有表面羥基之多孔材料上之兩至四種來自週期表之第IV、V及VI族之元素的氧化物、氫氧化物、氧基氫氧化物及烷氧化物組成之群，該方法包含：
於250°F至600°F範圍內之溫度下將該鈍化之觸媒與流體相接觸，該流體包含含羥基化合物於選自由苯、甲苯、二甲苯、戊烷、己烷、辛烷、癸烷、THF及其混合物組成之群之溶劑中；及
藉由使該聚合物與該含羥基化合物反應使該聚合物解聚合。

19. 如請求項18之方法，其中該含羥基化合物係選自由水、醇、酚及其混合物所組成之群。
20. 如請求項18之方法，其中該載體藉由用鹼性溶液處理來增加表面羥基，以在不降低該載體之實體完整性及強度的情況下獲得最大數量的羥基。
21. 一種固體歧化反應或酯基轉移反應觸媒組合物，其係選自由負載於具有表面羥基之多孔材料上之兩至四種週期表之第IV、V及VI族的元素之氧化物、氫氧化物、氧基氫氧化物及烷氧化物組成之群。
22. 如請求項21之固體歧化反應或酯基轉移反應觸媒組合物，其中該載體已受處理以增加其上之羥基數量。
23. 如請求項22之固體歧化反應或酯基轉移反應觸媒組合物，其中該處理包含使該載體與鹼性溶液接觸。
24. 如請求項23之固體歧化反應或酯基轉移反應觸媒組合物，其中該載體包含二氧化矽。

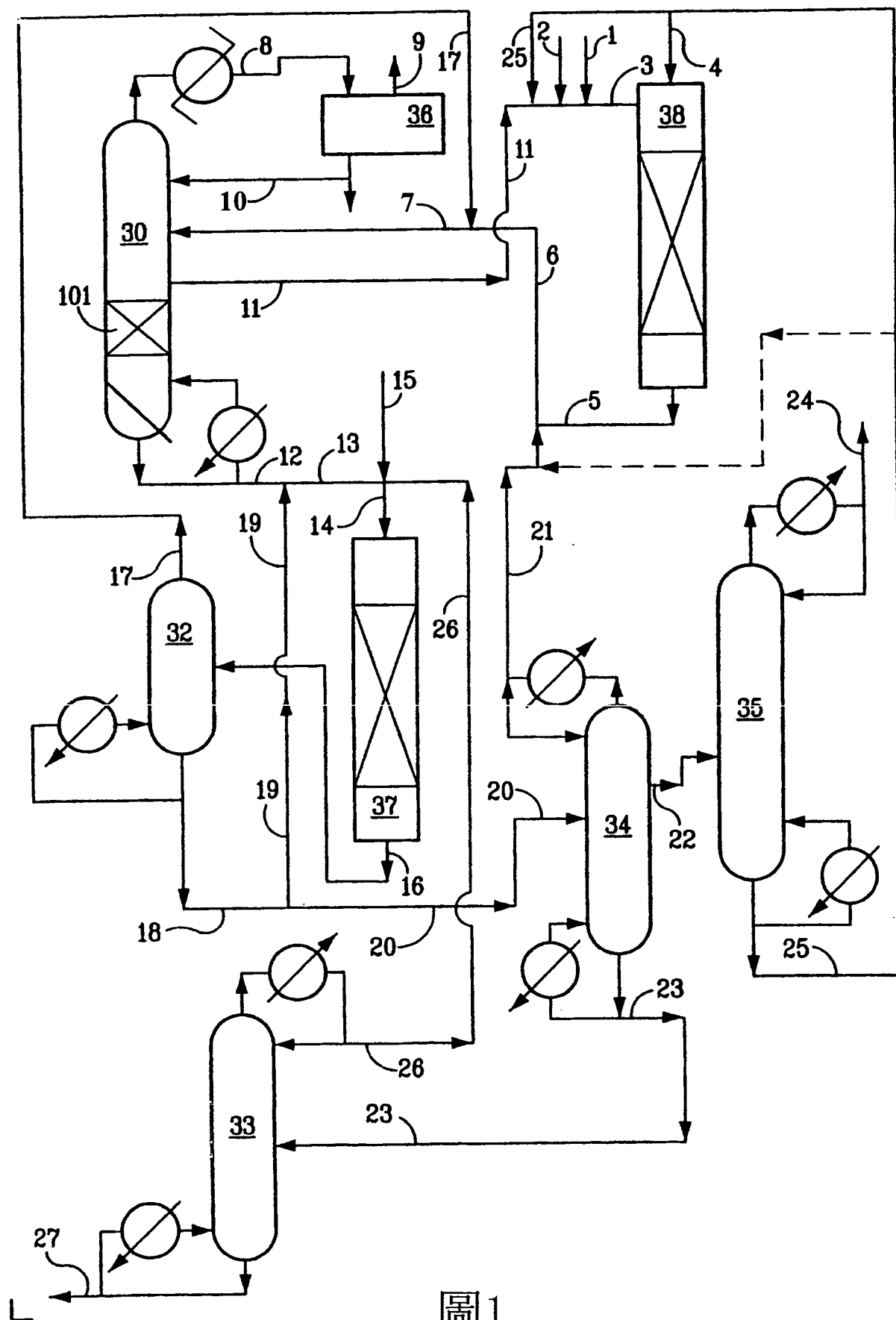


圖 1