



(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 I859312 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 21 日

(21)申請案號：109129442

(22)申請日：中華民國 109 (2020) 年 08 月 28 日

(51)Int. Cl. : C07C68/04 (2006.01)

C07C69/96 (2006.01)

(30)優先權：2019/08/30 歐洲專利局

19194630.0

(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)；凡 德 海爾 彼得 VAN DE HAAR, PETER (NL)；
央吾索旭 伍德古 奇吉卡 ONWUSOGH, UDEOGU CHIJOKE (NG)；尼努 尼
可拉塔 克莉絲汀娜 NENU, NICOLETA CRISTINA (RO)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 201100376A

CN 1569808A

審查人員：吳倫宸

申請專利範圍項數：9 項 圖式數：1 共 17 頁

(54)名稱

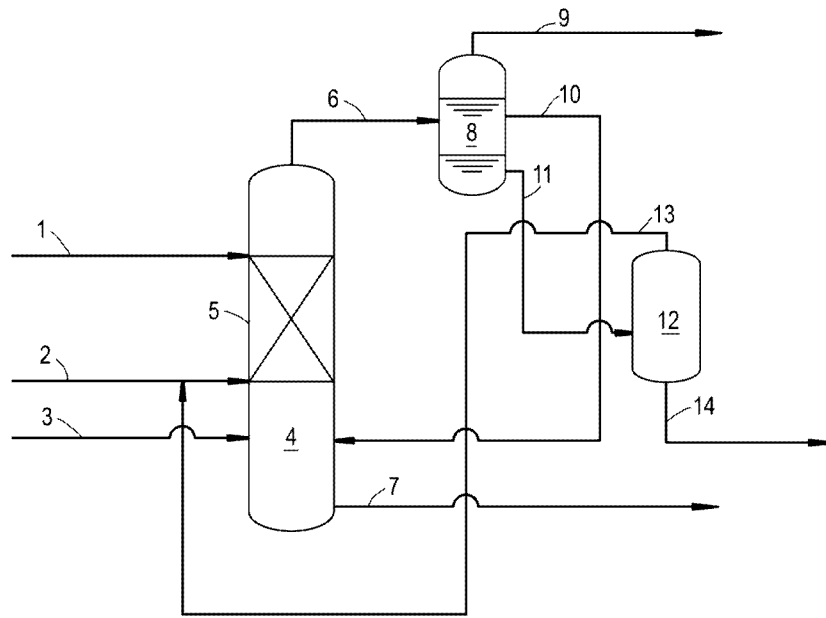
有機碳酸酯生產方法

(57)摘要

本發明係關於一種用於製備有機碳酸酯之方法，其包括使二氧化碳與醇在水及催化劑存在下在反應區中接觸，使得產生該有機碳酸酯，其中自該反應區連續移除該有機碳酸酯。

The present invention relates to a process for preparing an organic carbonate, comprising contacting carbon dioxide with an alcohol in the presence of water and a catalyst in a reaction zone resulting in the production of the organic carbonate, wherein the organic carbonate is continuously removed from the reaction zone.

指定代表圖：



【圖1】

符號簡單說明：

1:包括水之液態進料流

2:包括乙醇之液態進料流/乙醇進料流

3:包括二氧化碳之氣態進料流

4:反應性蒸餾塔

5:反應區

6:頂部流

7:底部流

8:傾析器

10:第一液流

11:第二液流

12:蒸餾塔

13:包括乙醇之頂部流

14:包括水之底部流



I859312

【發明摘要】

【中文發明名稱】 有機碳酸酯生產方法

【英文發明名稱】 ORGANIC CARBONATE PRODUCTION PROCESS

【中文】

本發明係關於一種用於製備有機碳酸酯之方法，其包括使二氧化碳與醇在水及催化劑存在下在反應區中接觸，使得產生該有機碳酸酯，其中自該反應區連續移除該有機碳酸酯。

【英文】

The present invention relates to a process for preparing an organic carbonate, comprising contacting carbon dioxide with an alcohol in the presence of water and a catalyst in a reaction zone resulting in the production of the organic carbonate, wherein the organic carbonate is continuously removed from the reaction zone.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

- 1: 包括水之液態進料流
- 2: 包括乙醇之液態進料流/乙醇進料流
- 3: 包括二氧化碳之氣態進料流
- 4: 反應性蒸餾塔
- 5: 反應區
- 6: 頂部流

7: 底部流

8: 傾析器

10: 第一液流

11: 第二液流

12: 蒸餾塔

13: 包括乙醇之頂部流

14: 包括水之底部流

【發明說明書】

【中文發明名稱】 有機碳酸酯生產方法

【英文發明名稱】 ORGANIC CARBONATE PRODUCTION PROCESS

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種用於製備有機碳酸酯之方法。

【先前技術】

【0002】 諸如碳酸二烷酯、碳酸二芳酯及碳酸仲烷酯之有機碳酸酯在化學工業中得到廣泛應用。有機碳酸酯由於其低毒性而廣泛用作溶劑、用作用於製備聚合物之單體以及若干其他用途。碳酸酯作為形成聚合物之單體的用途可能會擴大，使得其在世界市場上之需求大大增加。有機碳酸酯為用於聚碳酸酯、聚酯、聚胺酯及聚醯胺生產之重要前驅體。此外，有機碳酸酯可用作燃料含氧添加劑、或溶劑、或挾帶劑，或鋰電池之高電容率組分、或用於化學醇純化或醫療或化妝品用途之中間物。

【0003】 由於當前及習知合成技術之特徵在於使用光氣作為建構組元，此在若干個國家已遭禁，所以開發有機碳酸酯之新合成方法在世界範圍內受到許多關注。有機碳酸酯，諸如碳酸二甲酯（DMC）及碳酸二乙酯（DEC）之無光氣合成吸引了許多關注。持續需要研發改良之有機碳酸酯生產方法。本發明之目標為提供一種在技術上有利、高效且負擔得起之有機碳酸酯生產方法。

【發明內容】

【0004】 出人意料地發現以上提及之有機碳酸酯生產方法可作為以下方

法提供，其中二氧化碳在水與催化劑存在下在反應區中與醇接觸，使得產生有機碳酸酯，且其中自反應區連續移除有機碳酸酯。

【0005】因此，本發明係關於一種用於製備有機碳酸酯之方法，其包括使二氧化碳與醇在水及催化劑存在下在反應區中接觸，使得產生有機碳酸酯，其中自反應區連續移除有機碳酸酯。

【0006】已知由在催化劑存在下使醇與二氧化碳反應由此產生有機碳酸酯及水來生產有機碳酸酯。此反應類型之文獻概述提供於「表面科學及催化作用之研究(Studies in Surface Science and Catalysis)」, 第 178 卷, 2019, Elsevier B.V. 中由 T. Tabanelli 等人所著之標題為「將 CO₂ 轉化為有價值的化學物質：有機碳酸酯作為替代有毒反應物之綠色候選物 (Conversion of CO₂ to Valuable Chemicals: Organic Carbonate as Green Candidates for the Replacement of Noxious Reactants)」的第 7 章第 3.2 部分中。在該概述中，認識到 CO₂ 與醇及二醇之直接縮合反應遭遇到若干與該反應之不利熱力學平衡相關的瓶頸。在該概述中，提及自反應介質連續移除水將使不利的平衡移向產物。根據該概述之解決方案為使用有效脫水劑。然而，在該概述中未揭示或建議如本發明中所要求的連續移除有機碳酸酯產物。

【圖式簡單說明】

【0007】圖 1 繪示本發明之一實施例。

【實施方式】

【0008】雖然本發明之方法及該方法中所用之物流或組合物可分別以術語「包括」、「含有」、「包含」一或多個各種所描述之步驟及組分加以描述，

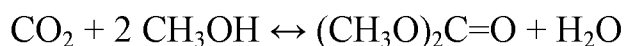
但其亦可分別「基本上由以下組成」或「由以下組成」：該一或多個各種所描述之步驟及組分。

【0009】 在本發明之上下文中，在物流或組合物包括兩種或更多種組分之情況下，將以不超過 100%之總量選擇此等組分。

【0010】 此外，在引用屬性之上限及下限的情況下，亦暗示由任一上限與任一下限之組合界定的值範圍。

【0011】 在以下實例及說明中，選擇不同進料流進入蒸餾塔之位置及產物流離開蒸餾塔之位置，以將組分引導至其相對揮發性所要求的位置。此意謂不同的醇反應物及不同的有機碳酸酯產物可引起不同的進料位置，以便驅動化學及分離過程。

【0012】 在本發明中，使二氧化碳與醇在水及催化劑存在下在反應區中接觸，由此產生有機碳酸酯。下文參考作為目標有機碳酸酯之碳酸二甲酯來說明整個反應：



醇之該羧化由於熱動力學而具有限制。其對產物有機碳酸酯及水具有不利的平衡。然而，由於在本發明中自反應區連續移除有機碳酸酯，熱力學平衡有利地移向產物。另外，在本發明中，除催化劑以外，應存在水，該水可如下文進一步描述來進料。因此，在本發明中，如上述提及之文獻概述中，不使用脫水劑，諸如分子篩或硫酸鈉或硫酸鎂。

【0013】 此外，有利地，本發明使得能夠以二氧化碳（例如自廢氣獲取）及例如（生物）醇為起始物質直接合成有機碳酸酯，該（生物）乙醇可來源於通常含有水的醱酵及醇進料流。由於在本發明中無論如何都需要水，因此有利地，該水在用於本發明中之前不必與醇分離。

【0014】 因此，在本發明中，自反應區連續移除有機碳酸酯。本發明方法較佳為連續方法。較佳地，對有機碳酸酯之該連續移除藉由在蒸餾塔中進行反應來達成。在本說明書中，「蒸餾塔」係指進行蒸餾之塔，該蒸餾為藉由使用選擇性沸騰及冷凝自組分之液體混合物分離該等組分之方法，其中一部分經冷凝液體可或可不再循環（回流）至塔中。

【0015】 以此方式，有利的是，在蒸餾塔中同時進行有機碳酸酯之生產及分離，由此亦使熱力學平衡移向產物，從而產生更多的有機碳酸酯。因此，較佳地，反應區為蒸餾塔之一部分且自蒸餾塔連續移除有機碳酸酯。該蒸餾塔亦稱為「反應性蒸餾塔」。

【0016】 在本發明中，較佳地，二氧化碳、醇及水進料至反應區。其可單獨地及/或一起進料。舉例而言，醇與水可一起進料至反應區。以進料至反應區之水與醇之總量計，進料至反應區之水的量可為 1 至 99 重量%，較佳地 5 至 95 重量%，更佳地 10 至 80 重量%，最佳地 20 至 50 重量%。本發明方法中之水的存在可具有多種優勢。首先，水為用於其中二氧化碳可溶解之預期反應的適合之極性反應介質，如下文進一步描述。其次，水可有助於包括二氧化碳、水、醇及有機碳酸酯之物流的任何進一步純化，如下文進一步描述。第三，可需要水活化及穩定本發明方法中所用之催化劑，如下文進一步描述。

【0017】 較佳地，將二氧化碳進料至反應區，其量使得存在於反應區中之水性液相經溶解之二氧化碳飽和。該溶解之二氧化碳亦可稱為「液態」二氧化碳。

【0018】 在本發明中，較佳在水及催化劑存在下在第一蒸餾塔之反應區中使二氧化碳與醇接觸，產生包括二氧化碳、水、醇及有機碳酸酯之混合物，其中在來自第一蒸餾塔之底部流中自第一蒸餾塔連續移除有機碳酸酯，且其中來

自第一蒸餾塔之頂部流包括二氧化碳、水、醇及視情況存在之有機碳酸酯。有機碳酸酯可存在於該頂部流中，因為其可與水形成共沸物。舉例而言，已知碳酸二烷酯與水形成共沸物，而碳酸仲烷酯則不與水形成共沸物。因此，在有機碳酸酯為碳酸二烷酯之情況下，其將最終出現在底部流及頂部流兩者中。

【0019】 在本說明書內，來自塔之「頂部流」或「底部流」係指在如下位置離開塔之物流，以塔總長度計，該位置分別為自塔頂部或塔底部之 0%與 30% 之間，更適當地 0%與 20%之間，甚至更適當地 0%與 10%之間。

【0020】 較佳地，將新鮮水進料至第一蒸餾塔中高於進料新鮮醇之位置的位置處，較佳處於或高於反應區頂部之位置處。此外，較佳地，將新鮮醇進料至第一蒸餾塔中低於進料新鮮水之位置的位置處，較佳處於或低於反應區底部之位置處。該反應區可為第一蒸餾塔內包括填料之區域，該填料含有非均相催化劑，例如結構化填料。「新鮮」水或醇係指非再循環水或醇。或者或另外，新鮮水及新鮮醇可作為水性醇流之一部分共進料，較佳在處於或低於反應區底部之位置處共進料。此外，較佳地，二氧化碳進料位置低於進料新鮮醇之位置。諸如氮氣之惰性氣體可與二氧化碳一起共進料。此外，二氧化碳可與水一起共進料。有利的是，無需自包括二氧化碳及水兩者之進料流中移除水，因為在本發明方法中無論如何都需要水，尤其如上文所描述用於溶解二氧化碳。在本發明中，可進料包括 5 至 100 重量%二氧化碳，其餘部分包括惰性氣體及/或水之物流。

【0021】 在上述來自第一蒸餾塔之頂部流包括二氧化碳、水、醇及有機碳酸酯之情況下，該頂部流較佳至少部分冷凝且分離成包括二氧化碳之氣流、包括有機碳酸酯與醇之第一液流及包括醇與水之第二液流。後一分離可藉由使用傾析器進行。可自該方法移除包括二氧化碳之經分離物流或將其再循環至第一

蒸餾塔。包括有機碳酸酯與醇之經分離物流可再循環至第一蒸餾塔，使得可回收進一步的有機碳酸酯，且醇可再循環至反應區。較佳地，該物流進料至第一蒸餾塔中低於反應區底部且低於進料新鮮醇之位置的位置處。可將包括醇與水之經分離物流進料至第二蒸餾塔，在該第二蒸餾塔中進行分離，得到包括醇之物流及包括水之物流。可將來自第二蒸餾塔的包括醇之經分離物流再循環至第一蒸餾塔。該物流可單獨進料或與新鮮醇一起共進料至第一蒸餾塔。可將來自第二蒸餾塔的包括水之經分離物流自該方法移除。

【0022】較佳地，反應區中之溫度為 50°C 至 200°C，更佳 60°C 至 160°C，最佳 70°C 至 140°C。此外，較佳地，反應區中之壓力為 5 mbar 至 10 bar，更佳 10 mbar 至 5 bar。可選擇及設定壓力以使得實現反應區中之所期望的沸騰溫度。

【0023】在本發明中，醇可為芳族 C₅-C₉ 醇及/或脂族 C₁-C₃₀ 醇。芳族 C₅-C₉ 醇可為苯酚。較佳地，在本發明中，醇為脂族 C₁-C₃₀ 醇。較佳地，脂族 C₁-C₃₀ 醇具有 1 至 10 個碳原子、更佳 1 至 5 個碳原子、最佳 1 至 3 個碳原子。此外，較佳地，脂族 C₁-C₃₀ 醇係選自甲醇、乙醇及異丙醇，更佳甲醇及乙醇，最佳乙醇。

【0024】另外，在本發明中，醇可含有一個羥基（一元醇）或兩個或更多個羥基（多元醇）。在一元醇之情況下，形成直鏈有機碳酸酯，該直鏈有機碳酸酯可為碳酸二烷酯（在起始醇為脂族之情況下）或碳酸二芳酯（在起始醇為芳族之情況下）。在多元醇之情況下，羥基中之兩者，尤其彼此間隔 2 或 3 個碳原子之兩個羥基可與二氧化碳反應以形成環狀有機碳酸酯。該多元醇之實例為單烷二醇，例如單乙二醇或單丙二醇，其在與二氧化碳反應時引起形成碳酸伸烷酯，例如碳酸伸乙酯及碳酸伸丙酯。該多元醇之另一實例為甘油，其在與二氧化碳反應時引起形成碳酸甘油酯。

【0025】如上文所提及，在本方法中，可進料芳族 C_5-C_9 醇及脂族 C_1-C_{30} 醇兩者。此具有可形成碳酸烷酯芳酯之優點，該碳酸烷酯芳酯可歧化成碳酸二烷酯及碳酸二芳酯。舉例而言，在使用甲醇與苯酚之混合物的本發明方法中之情況下，可形成碳酸二甲酯及碳酸甲酯苯酯。隨後，碳酸甲酯苯酯之歧化將產生碳酸二苯酯及進一步地碳酸二甲酯。

【0026】在本發明中，應使用催化劑。可使用催化自二氧化碳及醇形成有機碳酸酯的任何催化劑。

【0027】較佳地，催化劑為酸性催化劑。此外，可能較佳地，催化劑為鹼性催化劑。一般而言，可使用具有酸性及鹼性兩種特性之催化劑。因此，在本發明中，催化劑可為酸性或鹼性或可具有酸性及鹼性特性。此外，較佳地，催化劑為非均相催化劑。此外，較佳地，該非均相催化劑為固定化催化劑，此暗示其無法離開反應區。固定非均相催化劑可例如藉由將催化劑併入反應區之填料中來達成。

【0028】上述酸性催化劑可為酸性樹脂，特定言之酸性離子交換樹脂。該酸性樹脂可以為可使如本發明方法中所存在的水及/或醇質子化的任何酸性樹脂。該酸性樹脂之酸性官能基之質子可有利地活化醇以進行所期望的反應。在使用該酸性樹脂之情況下，本發明方法中所存在之水可有利地用於活化及穩定該酸性樹脂。對於酸性樹脂，當與水接觸時可實質上溶脹。若其變乾，則載體聚合物基質可能會變脆且任何破碎的碎片可自籠中逸出，在該籠中其與填料一起保持在反應區中。此意味著穩定及活化催化酸性樹脂兩者。另外，水亦使樹脂之孔保持打開以及酸性官能基可達。

【0029】酸性樹脂之適合之實例為基於磺化聚苯乙烯之酸性樹脂。後一種酸性樹脂含有磺酸($-SO_3H$)基團。該酸性樹脂可為大網狀的（大孔的）。基於磺

化聚苯乙烯之酸性離子交換樹脂之適合的市售實例為 Amberlyst 15 及 Amberlyst 48。

【0030】通常，廣泛多種催化劑可用於本發明中。催化劑之性質對於本發明並非必需的。舉例而言，在本發明中可使用如下參考文獻[1]至[9]中所述之催化劑中之一或多者。該等參考文獻之揭示內容以引用之方式併入本文中。

【0031】如參考文獻[1]中所揭示之 MgO-CeO_2 可用作本發明中之催化劑。

【0032】如參考文獻[2]中所揭示之有機錫材料，例如 $\text{n-Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ ，可在本發明中用作催化劑。

【0033】如參考文獻[3]中所揭示之有機銅材料，例如 Cu-AC [AC=活性碳]，可用作本發明中之催化劑。

【0034】如參考文獻[4]中所揭示之 CeO_2 可用作本發明中之催化劑。

【0035】參考文獻[5]揭示以下內容。已針對碳酸二甲酯（DMC）之直接合成測試各種各樣的催化劑，包含有機金屬烷氧基化合物、金屬氧化物、金屬負載型催化劑及離子液體。一般提出，充分平衡之酸性及鹼性特性在用於甲醇活化之 DMC 合成中起關鍵作用。大部分金屬氧化物研究涉及二氧化鈾或氧化鋯。晶體結構及形態對活性之影響仍受爭論。呈現奈米棒、奈米立方體、八面體及轉軸類形態之二氧化鈾催化劑展示不同活性。一般而言，觀測到之傾向為混合氧化物通常比純氧化物表現更佳。因此，作者已探索經改質之二氧化鈾及氧化鋯，諸如 H_3PO_4 -官能化 ZrO_2 、摻雜有 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 之二氧化鈾以及二氧化鈾-氧化鋯之混合氧化物。如參考文獻[5]中所揭示，該等催化劑中之一或多者可用作本發明中之催化劑。該 CeO_2 可與 Al、Zn、Fe、La、Y、Gd、Sm、Zr、Nd、Nb、Ti 中之一或多者組合使用。

【0036】如參考文獻[6]中所揭示之氧化釔 Y_2O_3 可用作本發明中之催化

劑。

【0037】如參考文獻[7]中所揭示之金屬/活性碳材料，例如 Cu-Ni/AC 及 Ru-Fe/AC [AC=活性碳]可用作本發明中之催化劑。

【0038】參考文獻[8]揭示以下內容。與 2-氰基吡啶組合之 ZnO-CeO₂ 可用於移除反應期間形成之水。優良催化活性為 CeO₂ 結晶尺寸及存在最佳數目之酸性及鹼性位點之聯合作用。如參考文獻[8]中所揭示之該 ZnO-CeO₂ 催化劑可用作本發明中之催化劑。

【0039】參考文獻[9]揭示以下內容。在 DMC 合成中已報導不同類型之催化劑，諸如：有機錫、基於銅之催化劑、均相及非均相催化劑、有機金屬錯合物、膦、有機鹼、金屬氧化物、酸鹼雙官能系統、沸石-膨潤石催化劑及負載型有機鹼催化劑。如參考文獻[9]中所揭示，該等催化劑中之一或多者可用作本發明中之催化劑。

【0040】參考文獻[1]至[9]

【0041】[1] Pawar 等人，「瞭解作為有效促進劑之 MgO-CeO₂ 與離子液體之間的協同作用以自 CO₂ 及甲醇中大量生產碳酸二甲酯（Understanding the synergy between MgO-CeO₂ as an effective promoter and ionic liquids for high dimethyl carbonate production from CO₂ and methanol）」, 2020, 《化學工程雜誌（Chemical Engineering Journal）》395, 124970。

【0042】[2] Ballivet-Tkatchenko 等人，「用超臨界二氧化碳直接合成碳酸二甲酯：關鍵有機錫氧化物中間物之表徵（Direct synthesis of dimethyl carbonate with supercritical carbon dioxide: characterization of a key organotin oxide intermediate）」, 《當今催化劑（Catal.Today）》, 115, 2006, 第 80-87 頁。

【0043】[3] Merza 等人，「藉由在碳 norit 上負載之銅上氧化羰基化甲醇來

合成碳酸二甲酯 (The synthesis of dimethyl carbonate by the oxycarbonylation of methanol over Cu supported on carbon norit) 」, 《催化劑通訊 (Catal.Lett.) 》, 145, 2015, 第 881-892 頁。

【0044】 [4] Tomishige 等人, 「CeO₂在CO₂與乙醇的非還原轉化中之催化作用 (Catalytic function of CeO₂ in non-reductive conversion of CO₂ with alcohols) 」, 2020, 《當今材料可持續性 (Materials Today Sustainability) 》, 9, 100035。

【0045】 [5] Daniel 等人, 「藉由篩選大量不同的催化劑庫來發現用於甲醇羧化成 DMC 之高活性催化劑 (Discovery of very active catalysts for methanol carboxylation into DMC by screening of a large and diverse catalyst library) 」, 2020, 《新化學雜誌 (New Journal of Chemistry) 》, 44(16), 第 6312-6320 頁。

【0046】 [6] Sun 等人, 「二氧化碳及甲醇在氧化釔上直接合成碳酸二甲酯之熱力學研究和實驗 (Study of thermodynamics and experiment on direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol over yttrium oxide) 」, 2020, 《工業與工程化學研究 (Industrial and Engineering Chemistry Research) 》, 59(10), 第 4281-4290 頁。

【0047】 [7] Arbeláez 等人, 「二氧化碳在負載在顆粒活性碳上之 Cu-Ni 及 Ru-Fe 上轉化為線性碳酸鹽及甲烷 Transformation of carbon dioxide into linear carbonates and methane over Cu-Ni and Ru-Fe supported on pellets activated carbon 」, 2020, 《化學工程交易 (Chemical Engineering Transactions) 》, 79, 第 109-114 頁。

【0048】 [8] Challa 等人, 「CH₃OH 及 CO₂ 與 2-氰基吡啶之偶合提高碳酸二甲酯在 ZnO-CeO₂ 催化劑上之產率 (Coupling of CH₃OH and CO₂ with 2-cyanopyridine for enhanced yields of dimethyl carbonate over ZnO-CeO₂ catalyst) 」, 2019, 《化學學報 (Journal of Chemical Sciences) 》 131(8), 86。

【0049】 [9] Pawar 等人, 「使用可調式離子液體催化劑自二氧化碳及甲醇更綠色地合成碳酸二甲酯 (Greener synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol using a tunable ionic liquid catalyst) 」, 2020, 《開放化學 (Open Chemistry) 》, 17(1), 第 1252-1265 頁。

【0050】 在圖 1 中進一步繪示本發明。

【0051】 在如圖 1 中所示之方法中, 將包括水之液態進料流 (1)、包括乙醇之液態進料流 (2) 及包括二氧化碳之氣態進料流 (3) 在不同位置處輸送至反應性蒸餾塔 (4), 其中在最高位置處進料水且在最低位置處進料二氧化碳, 如圖 1 中所指示。反應性蒸餾塔 (4) 含有反應區 (5), 該反應區含有可催化自二氧化碳及醇 (例如乙醇) 形成有機碳酸酯 (例如碳酸二乙酯) 之非均相催化劑。

【0052】 來自反應性蒸餾塔 (4) 之底部流 (7) 包括所期望的產物, 亦即碳酸二乙酯。來自反應性蒸餾塔 (4) 之頂部流 (6) 包括碳酸二乙酯、水、乙醇及二氧化碳, 且經由部分冷凝步驟遞送至傾析器 (8) 中。氣態二氧化碳經由傾析器 (8) 頂部自傾析器排出。在傾析器 (8) 中, 分離兩個液相, 其中將包括碳酸二乙酯及乙醇之頂部相在第一液流 (10) 中再循環至反應性蒸餾塔 (4), 且將包括乙醇及水之底部相在第二液流 (11) 中傳送至蒸餾塔 (12)。在蒸餾塔 (12) 中, 將物流 (11) 分離成包括乙醇之頂部流 (13) 及包括水之底部流 (14), 該頂部流藉由將其與乙醇進料流 (2) 組合來再循環至反應性蒸餾塔 (4), 所述底部流自該方法移除。

【符號說明】

【0053】

- 1: 包括水之液態進料流
- 2: 包括乙醇之液態進料流/乙醇進料流
- 3: 包括二氧化碳之氣態進料流
- 4: 反應性蒸餾塔
- 5: 反應區
- 6: 頂部流
- 7: 底部流
- 8: 傾析器
- 10: 第一液流
- 11: 第二液流
- 12: 蒸餾塔
- 13: 包括乙醇之頂部流
- 14: 包括水之底部流

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種用於製備有機碳酸酯之方法，其包括使二氧化碳與醇在水及催化劑存在下在反應區中接觸，使得產生該有機碳酸酯，其中自該反應區連續移除該有機碳酸酯，且其中該反應區為蒸餾塔之一部分且自該蒸餾塔連續移除該有機碳酸酯。

【請求項 2】如請求項 1 之方法，其中該醇為芳族 C₅-C₉ 醇及/或脂族 C₁-C₃₀ 醇。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之方法，其中該反應區中之溫度為 50°C 至 200 °C。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之方法，其中該反應區中之壓力為 5 mbar 至 10 bar。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之方法，其中在水及催化劑存在下在第一蒸餾塔之反應區中使二氧化碳與醇接觸，產生包括二氧化碳、水、醇及有機碳酸酯之混合物，其中在來自該第一蒸餾塔之底部流中自該第一蒸餾塔連續移除有機碳酸酯，且其中來自該第一蒸餾塔之頂部流包括二氧化碳、水、醇及視情況存在之有機碳酸酯。

【請求項 6】如請求項 5 之方法，其中來自該第一蒸餾塔之該頂部流包括二氧化碳、水、醇及有機碳酸酯，且其中：

該頂部流至少部分冷凝且分離成包括二氧化碳之氣流、包括有機碳酸酯與醇之第一液流及包括醇與水之第二液流；

將包括有機碳酸酯與醇之經分離第一液流再循環至該第一蒸餾塔；

將包括醇與水之經分離第二液流進料至第二蒸餾塔，在該第二蒸餾塔中進行分離，得到包括醇之物流及包括水之物流；

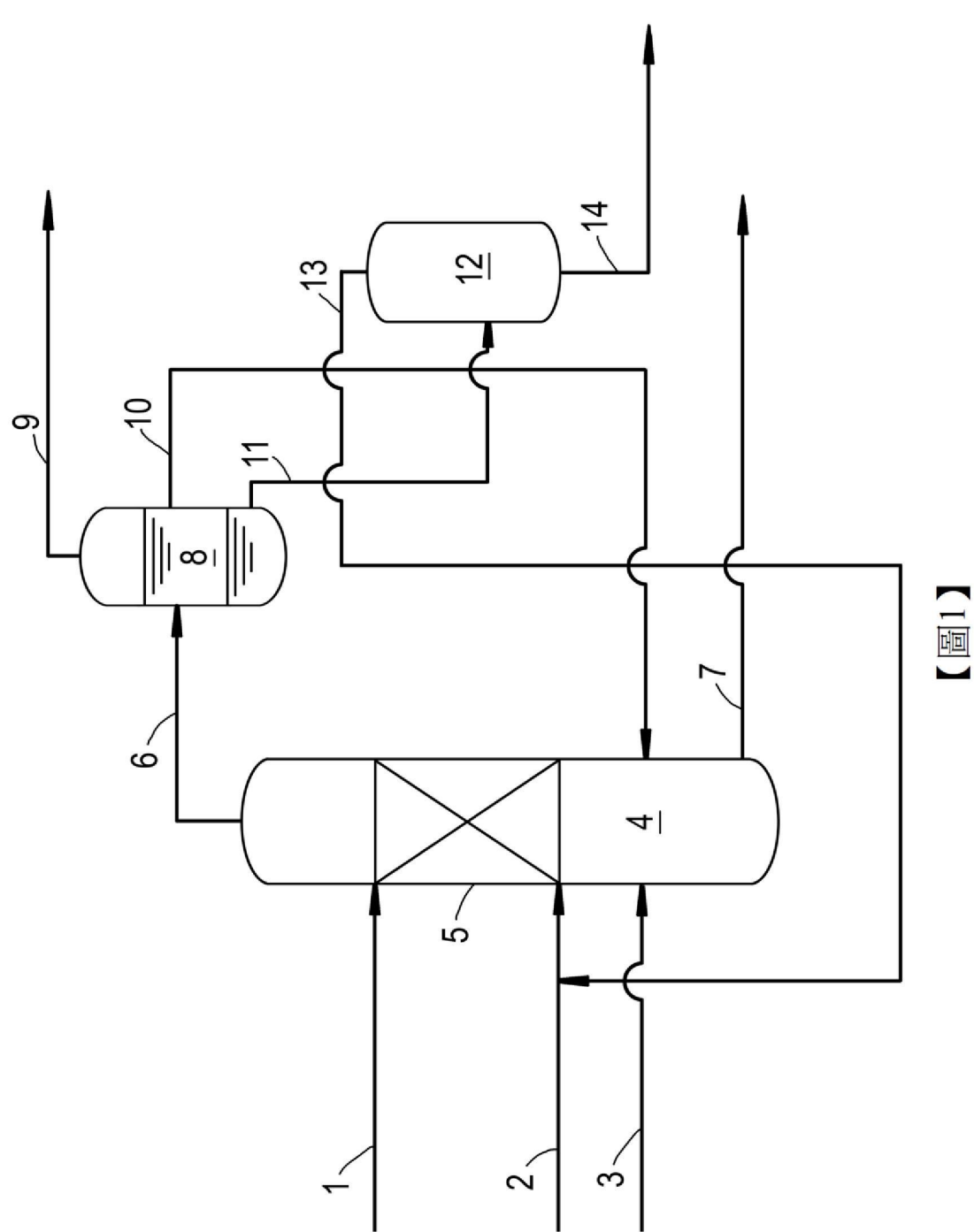
將來自該第二蒸餾塔的包括醇之經分離物流再循環至該第一蒸餾塔。

【請求項 7】 如請求項 1 或 2 之方法，其中該催化劑為酸性催化劑。

【請求項 8】 如請求項 7 之方法，其中該酸性催化劑為酸性樹脂。

【請求項 9】 如請求項 1 或 2 之方法，其中該催化劑為非均相固定化催化劑。

【發明圖式】



【圖1】