

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：96100865

※申請日期：96.1.10

※IPC 分類：C07C 31/20, (2006.01)

31/28, (2006.01)

68/06, (2006.01)

68/08, (2006.01)

69/96, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造二醇之工業方法

INDUSTRIAL PROCESS FOR PRODUCTION OF DIOL

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國 籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 福岡 伸典
FUKUOKA, SHINSUKE
2. 宮地 裕紀
MIYAJI, HIRONORI
3. 八谷 廣志
HACHIYA, HIROSHI
4. 松崎 一彦
MATSUZAKI, KAZUHIKO

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN
4. 日本 JAPAN

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. 日本；2006年01月26日；特願2006-017520

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工業上大量穩定長時期製造二醇之方法，該方法係藉由將環狀碳酸酯與脂肪族一元醇連續進給至一反應性蒸餾塔，實施一反應性蒸餾方法，並獲得一自該反應性蒸餾塔底部連續取出具有二醇作為其主要組份之高沸點反應混合物，並然後將該高沸點反應混合物連續進給至一連續多級蒸餾塔用於分離出沸點較該高沸點反應混合物中所包含二醇為低之材料，作為一塔頂組份及一側餾份組份連續獲得沸點較該二醇為低之材料，並作為一塔底組份連續獲得實質上不含沸點較該二醇為低之材料的二醇。

【先前技術】

一種用於藉助環狀碳酸酯與脂肪族一元醇間之反應製造碳酸二烷酯及二醇之反應性蒸餾方法首先由本發明者揭示(參見專利文件1：日本專利申請公開案第4-198141號，專利文件2：日本專利申請公開案第4-230243號，專利文件3：日本專利申請公開案第9-176061號，專利文件4：日本專利申請公開案第9-183744號，專利文件5：日本專利申請公開案第9-194435號，專利文件6：國際公開案第WO 97/23445號(對應於歐洲專利第0889025號及美國專利第5847189號)，專利文件7：國際公開案第WO 99/64382號(對應於歐洲專利第1086940號及美國專利第6346638號)，專利文件8：國際公開案第WO 00/51954號(對應於歐洲專

利第號1174406及美國專利第6479689號)，專利文件9：日本專利申請公開案第2002-308804號，專利文件10：日本專利申請公開案第2004-131394號)，且其中使用此一反應性蒸餾系統之專利申請案隨後亦由其他團體提出申請(參見專利文件11：日本專利申請公開案第5-213830號(對應於歐洲專利第0530615號及美國專利第5231212號)，專利文件12：日本專利申請公開案第6-9507號(對應於歐洲專利第0569812號及美國專利第5359118號)，專利文件13：日本專利申請公開案第2003-119168號(對應於國際公開案第WO 03/006418號)，專利文件14：日本專利申請公開案第2003-300936號，專利文件15：日本專利申請公開案第2003-342209號)。在使用一反應性蒸餾系統用於此反應之情況下，可使該反應以高轉化率進行。然而，至今所建議之反應性蒸餾方法皆係關於以少量或短時間製造碳酸二烷酯及二醇，且並非非關於以工業規模穩定製造一長時期。換言之，該等方法皆未能達成連續以大量(例如，不少於1噸/小時)穩定長時期(例如，不少於1000小時、較佳不少於3000小時、更佳不少於5000小時)製造二醇之目的。

舉例而言，在所揭示用於自碳酸乙二酯及甲醇製造碳酸二甲酯(DMC)及乙二醇(EG)之實例中，該反應性蒸餾塔之高度(H：公分)、直徑(D：公分)及級數(n)、乙二醇之產量P(公斤/小時)及連續製造時間T(小時)之最大值係如表1中給出者。

表 1

專利文件	H:公分	D:公分	級數: n	P : kg/hr	T:hr
1	100	2	30	0.073	400
4	160	5	40	0.213	註 5
5	160	5	40	0.358	註 5
7	200	4	填充塔(Dixon)	0.528	註 5
8	註 1	5	60	0.140	註 5
9	註 1	5	60	0.161	註 5
10	註 1	5	60	0.161	註 5
11	250	3	填充塔(Raschig)	0.154	註 5
12	註 2	註 2	註 2	0.256	註 5
13	註 3	註 3	42	註 4	註 5
14	註 3	註 3	30	2490	註 5
15	200	15	填充塔(BX)	19	註 5

註 1：OLDERSHAW 蒸餾塔。

註 2：無任何界定蒸餾塔之闡述。

註 3：僅闡述級數來界定蒸餾塔。

註 4：無任何關於產量之闡述。

註 5：無任何關於長時期穩定製造之闡述。

在專利文件 14(日本專利申請公開案第 2003-300936 號)中，其在第 0060 章闡述"本發明實例使用與上述圖 1 中所示之較佳模式相同之工藝流程，且實施目的係運作一工業規模裝置以藉由碳酸乙二酯與甲醇間之催化轉化反應藉助轉酯化製造碳酸二甲酯及乙二醇。應注意，本實例中以下數值可適當地用於一實際裝置之作業中"，且如該實例所述具體係以 2490 公斤/小時製備乙二醇。此實例中所闡述之規模對應於 30,000 噸或以上之碳酸二甲酯年產量，且因而此意味著，在將專利文件 14(日本專利申請公開案第 2003-300936 號)(2002 年 4 月 9 日)之專利申請案提出申請時，已經使用此方法實施世界最大規模工業設備之作業。然而，即

使在本申請案提出申請時，亦根本不存在上述事實。而且，在專利文件14(日本專利申請公開案第2003-300936號)之實例中，闡述與理論計算值完全相同之值係碳酸二甲酯之產量，但乙二醇之產率係約85.6%，且選擇性為約88.4%，且因此其實際上不可能說已達成一高產率及高選擇性。尤其是，該低選擇性表明，作為工業製造方法此方法具有一致命的缺點。(亦應注意專利文件14(日本專利申請公開案第2003-300936號)由於未請求審查而被視為於2005年7月26日撤消)。

利用此一反應性蒸餾方法，有甚多變動原因，例如由反應引起之成份變化及由該蒸餾塔中之蒸餾引起之成份變化，及該塔中之溫度變化及壓力變化，且因此長時期持續穩定作業通常伴隨若干困難，且尤其是在大量處理之情況下該等困難進一步增加。為使用一反應性蒸餾方法穩定長時期連續大規模製造碳酸二烷酯及二醇，同時保持高產率及高選擇性，且如此製造二醇，該方法必須經巧妙設計。然而，至今所建議利用一反應性蒸餾方法連續穩定製造一長時期之唯一闡述係專利文件1(日本專利申請公開案第4-198141號)及專利文件2(日本專利申請公開案第4-230243號)中之200小時至400小時。

本發明者已建議一種能以高產率及高選擇性連續且穩定長時期大規模製造碳酸二烷酯及二醇之工業反應性蒸餾方法，但除此方法之外，亦需要一種能夠將二醇自一連續大量自該蒸餾塔之下部部分取出之高沸點反應混合物大量穩

定長時期分離出來並純化之方法，需要一種以高產率製造大量二醇之方法。本發明已經設計以達成此目的。

如表1中所示，除專利文件14(日本專利申請公開案第2003-300936號)以外，至今所建議使用該等反應性蒸餾方法每小時製造的二醇之量皆係一小量。而且，利用專利文件14(日本專利申請公開案第2003-300936號)之方法，其闡述，自四步蒸餾塔可獲得作為塔底組份含有約130公斤/小時未反應之碳酸乙二酯及約226公斤/小時碳酸二羥乙酯之約2490公斤/小時乙二醇。然而，此僅係該反應混合物成份之闡述，並未有任何關於二醇製造之闡述。

作為一使用反應性蒸餾及二醇純化塔製造相對高純度二醇之方法，已知一其中自該二醇純化塔之側餾份獲得二醇之方法。舉例而言，在專利文件12(日本專利申請公開案第6-9507號(對應於歐洲專利第0569812號及美國專利第5359118號))之實例(圖5)中，將自一反應性蒸餾塔下部部分取出之高沸點反應混合物進給至薄膜蒸發器(III)中，將自薄膜蒸發器(III)獲得之高沸點材料進給至薄膜蒸發器(IV)中，將自薄膜蒸發器(IV)獲得之低沸點蒸發材料進給至蒸餾塔(VII)中，且自該蒸餾塔(VII)之濃縮部分作為側餾份組份22獲得乙二醇，且隨後使用純化器(IX)進一步實施純化，藉此以255克/小時之量製造乙二醇。換言之，在專利文件12(日本專利申請公開案第6-9507號(對應於歐洲專利第0569812號及美國專利第5359118號))之方法中，在使用四個純化裝置之前不能自高沸點反應混合物獲得乙二

醇。而且，專利文件 12(日本專利申請公開案第 6-9507 號(對應於歐洲專利第 0569812 號及美國專利第 5359118 號))之方法係一種其中製造少量乙二醇之方法，無任何關於一種穩定長時期(例如不少於 5000 小時)製造大量(例如不少於 1 噸/小時)二醇之方法的建議。

而且，舉例而言，在專利文件 15(日本專利申請公開案第 2003-342209 號)之實例 1(圖 5)中，將自一反應性蒸餾塔下部部分取出之高沸點反應混合物進給至一第二蒸餾塔 4 中，將自該第二蒸餾塔獲得之高沸點材料進給至一水解反應器 7 中，將自該水解反應器獲得之反應混合物進給至一脫羧罐(汽-液分離器 8)中，將自該脫羧罐獲得之液體組份進給至第三蒸餾塔 10 中，並以 19 公斤/小時之量自第三蒸餾塔 10 之汽提段作為側餾份組份製造乙二醇。然而，利用專利文件 15(日本專利申請公開案第 2003-342209 號)之方法，獲得之乙二醇含有 0.2 重量%之二乙二醇。為使用專利文件 15(日本專利申請公開案第 2003-342209 號)之方法獲得作為 PET 纖維或 PET 樹脂之起始材料所需的乙二醇，因此需要至少一個進一步純化裝置。換言之，利用專利文件 15(日本專利申請公開案第 2003-342209 號)之方法，乙二醇係自安裝於汽提段(其位於一用於進給至該蒸餾塔之入口的下方)之側餾份出口獲得，但該乙二醇之純度不夠，且專利文件 15(日本專利申請公開案第 2003-342209 號)之方法係一種其中製造少量乙二醇之方法，其中無任何關於一種穩定長時期(例如，不少於 5000 小時)製造大量(例如，不少

於1噸/小時)二醇之方法的建議。

而且，舉例而言，在專利文件8(國際公開案第WO 00/51954號(對應於歐洲專利第1174406號及美國專利第6479689號))中之實例10(圖6)及在專利文件9(日本專利申請公開案第2002-308804號)中之實例1(圖1)中，高純度乙二醇係自一安裝於EG純化塔41之濃縮段(其位於一進給至該塔之入口的上方)中之側餾份出口獲得，但在每一情況下產量皆係一小於200克/小時之小量，無任何關於用於穩定長時間(例如不少於5000小時)製造大量(例如不少於1噸/小時)二醇之方法的建議。

全世界每年製造約16,000,000噸(2004)乙二醇，但至今此全部藉助其中將水加至環氧乙烷之水合方法達成。然而，如在非專利文件1(Japan Petroleum Institute(編者)，"Sekiyu-kagaku Purosesu"("Petrochemical Processes")，第120至125頁，Kodansha，2001)中由闡述"藉由EO(環氧乙烷)之水合反應製造EG(乙二醇)，該反應通常係在150℃至200℃下...實施。此時，不僅產生靶物質MEG(單乙二醇)，且此外亦額外產生DEG(二乙二醇)及TEG(三乙二醇)。該等產物之比例取決於水/EO之比率，且為以約90%之選擇性獲得MEG，必須使水/EO之比率為約20(莫耳比)。因此必須在EG純化步驟中蒸餾出大量水，且在此方法中會消耗大量熱能。...關於自EO合成EG，自能效觀點不誇張地說，此係一不良方法"所示，此工業製造方法在乙二醇產率及選擇性方面及能源節約方面兩方面皆有大的缺陷。

【發明內容】

本發明欲解決之問題

本發明目的之一係提供一種用於藉由下列製造二醇之特定裝置及方法：採用環狀碳酸酯及脂肪族一元醇作為起始材料，將該等起始材料連續進給至一其中存在一觸媒之連續多級蒸餾塔A中，在該塔A中實施反應性蒸餾，自該塔A之上部部分連續取出呈氣態形式包含所製造碳酸二烷酯及該脂肪族一元醇之低沸點反應混合物A_T，自該塔A之下部部分連續取出呈液體形式含有所製造二醇之高沸點反應混合物A_B，然後將該高沸點反應混合物A_B連續進給至一連續多級蒸餾塔C用於分離出沸點較該高沸點反應混合物A_B中所含二醇之沸點為低之材料，該沸點較二醇為低之材料作為一塔頂組份C_T及/或一側餾份組份Cs連續獲得，並作為一塔底組份C_B連續獲得實質上不包含沸點較二醇為低之材料的二醇。此外，因此本發明目的之一係提供一種便宜且(例如)能以不少於1噸/小時之量穩定製造二醇一長時期(例如不少於1000小時，較佳不少於3000小時，更佳不少於5000小時)之特定工業裝置及工業製造方法。

解決該等問題之方法

換言之，根據本發明之第一態樣，其提供：

1. 一種用於製造二醇之工業方法，其中二醇係藉由下列製造：採用環狀碳酸酯及脂肪族一元醇作為起始材料，將該等起始材料連續進給至一其中存在一觸媒之連續多級蒸餾塔A中，在該塔A中實施反應性蒸餾，自該塔A之上部部

分連續取出呈氣態形式包含所製造碳酸二烷酯及該脂肪族一元醇之低沸點反應混合物 A_T ，自該塔A之下部部分連續取出呈液體形式包含所製造二醇之高沸點反應混合物 A_B ，然後將該高沸點反應混合物 A_B 連續進給至一連續多級蒸餾塔C中用於將沸點較該高沸點反應混合物 A_B 中所含二醇之沸點為低之材料分離出來，作為一塔頂組份 C_T 及一側餾份組份 C_S 連續獲得沸點較二醇為低之材料，並作為一塔底組份 C_B 連續獲得實質上不包含沸點較二醇為低之材料的二醇，其中該改良包括：

(a) 該連續多級蒸餾塔C包含一連續多級蒸餾塔，該連續多級蒸餾塔包含一具有長度 L_1 (公分)、內徑 D_1 (公分)及在其內部級數為 n_1 之內部構件之汽提段及一具有長度 L_2 (公分)、內徑 D_2 (公分)及在其內部級數為 n_2 之內部構件之濃縮段，其中 L_1 、 D_1 、 n_1 、 L_2 、 D_2 及 n_2 滿足下式(1)至(9)：

$$300 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$50 \leq D_1 \leq 700 \quad (2)$$

$$3 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$3 \leq n_1 \leq 30 \quad (4)$$

$$1000 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 500 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7)$$

$$20 \leq n_2 \leq 100 \quad (8) \text{ 及}$$

$$D_2 \leq D_1 \quad (9) ;$$

(b) 該連續多級蒸餾塔C之濃縮段具有至少一個安裝於

其內部作為內部構件之煙囪式塔盤，該煙囪式塔盤具有一或多個安裝於其內部之煙囪，各煙囪皆具有一橫截面積 S (平方公分)滿足式(10)之開口：

$$200 \leq S \leq 1000 \quad (10),$$

且每一該等煙囪應使自該煙囪之該開口至該煙囪之一氣體出口之高度 h (公分)滿足式(11)：

$$10 \leq h \leq 80 \quad (11); \text{ 且}$$

(c) 一側餾份出口係連接至該連續多級蒸餾塔C之該煙囪式塔盤之液體收集部分，

2. 如第1項之方法，其中該二醇之產量係不少於1噸/小時，

3. 如第1或2項之方法，其中在該汽提段最低部分中之內部構件的下部部分中進一步設置複數個(n_3 級)塔盤K，該汽提段係位於該連續多級蒸餾塔C之下部部分中，自該等塔盤K之最上級連續取出一液體，並在一再沸器中提供蒸餾所需熱量後，使該加熱液體自一進給埠返回至該蒸餾塔C，該進給埠係設置於該等塔盤K最上級與該汽提段最低部分中之內部構件之間，同時將剩餘液體依次進給至一下部塔盤，

4. 如第3項之方法，其中各塔盤K係一擋板式塔盤，

5. 如第3或4項之方法，其中該連續多級蒸餾塔C其中存在該等塔盤K處之內徑 D_3 滿足 $D_1 \leq D_3$ ，

6. 如第3至5中任一項之方法，其中該連續多級蒸餾塔C之 L_1 、 D_1 、 L_1/D_1 、 n_1 、 L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 及 n_3 分別滿足

$500 \leq L_1 \leq 2000$ 、 $70 \leq D_1 \leq 500$ 、 $5 \leq L_1/D_1 \leq 20$ 、 $5 \leq n_1 \leq 20$ 、
 $1500 \leq L_2 \leq 4000$ 、 $70 \leq D_2 \leq 400$ 、 $15 \leq L_2/D_2 \leq 40$ 、 $30 \leq n_2 \leq 90$ 及
 $3 \leq n_3 \leq 20$,

7. 如第1至6中任一項之方法，其中在該連續多級蒸餾塔C之汽提段中的內部構件及該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或填料，

8. 如第7項之方法，其中在該連續多級蒸餾塔C之汽提段中之內部構件係塔盤，且在該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或規則填料，

9. 如第7或8項之方法，其中該塔盤係一篩盤，

10. 如第9項之方法，其中該篩盤在其篩部分具有100個孔/平方米至1000個孔/平方米，且每一孔之橫截面積係介於0.5平方公分至5平方公分之間，

11. 如第9或10項之方法，其中在該連續多級蒸餾塔C之濃縮段中該篩盤之開孔率(一塔盤級中孔之總橫截面積與該塔盤面積之比)係介於2%至15%之間，

12. 如第9至11中任一項之方法，其中在該連續多級蒸餾塔C之濃縮段中該篩盤之開孔率(一塔盤級中孔之總橫截面積與該塔盤面積之比)係介於1.5%至12%之間，

13. 如第1至12中任一項之方法，其中該煙囪式塔盤之開孔率(該煙囪中開口之總橫截面積與包括該開口之總橫截面積在內的該煙囪式塔盤之面積之比)係介於10%至40%之間，

14. 如第1至13中任一項之方法，其中該連續多級蒸餾塔C

具有介於 150°C 至 250°C 之間之塔底部溫度，

15. 如第1至14中任一項之方法，其中該連續多級蒸餾塔C具有介於50000 Pa至300000 Pa之間之塔頂部壓力，

16. 如第1至15中任一項之方法，其中該連續多級蒸餾塔C具有介於0.3至5之間之回流比，

17. 如第1至16中任一項之方法，其中該二醇在該塔頂組份 C_T 中之含量不超過100 ppm，

18. 如第1至17中任一項之方法，其中該二醇在該側餾份組份 C_S 中之含量不超過進給至該連續多級蒸餾塔C之二醇的0.5%。

另外，根據本發明之第二態樣，其提供：

19. 一連續多級蒸餾塔，其係一連續多級蒸餾塔C，其用於藉由以下製造二醇：採用環狀碳酸酯及脂肪族一元醇作為起始材料，將該等起始材料連續進給至一其中存在一觸媒之連續多級蒸餾塔A中，在該塔A中實施反應性蒸餾，自該塔A之上部部分連續取出呈氣態形式含有所製造碳酸二烷酯及該脂肪族一元醇之低沸點反應混合物 A_T ，自該塔A之下部部分連續取出呈液體形式包含所製造二醇之高沸點反應混合物 A_B ，然後將該高沸點反應混合物 A_B 連續進給至一連續多級蒸餾塔C中用於分離出沸點較該高沸點反應混合物 A_B 中所含二醇之沸點為低之材料，連續獲得作為一塔頂組份 C_T 及一側餾份組份 C_S 之沸點較二醇為低之材料，並連續獲得作為一塔底組份 C_B 之實質上不包含沸點較二醇為低之材料的二醇，其中該改良包括：

(a) 該連續多級蒸餾塔 C 包含一蒸餾塔，該蒸餾塔包含一具有長度 L_1 (公分)、內徑 D_1 (公分)及一位於其內部級數為 n_1 之內部構件之汽提段及一具有長度 L_2 (公分)、內徑 D_2 (公分)及位於其內部級數為 n_2 之內部構件之濃縮段，其中 L_1 、 D_1 、 n_1 、 L_2 、 D_2 及 n_2 滿足下式(1)至(9)：

$$300 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$50 \leq D_1 \leq 700 \quad (2)$$

$$3 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$3 \leq n_1 \leq 30 \quad (4)$$

$$1000 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 500 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7)$$

$$20 \leq n_2 \leq 100 \quad (8) \text{ 及}$$

$$D_2 \leq D_1 \quad (9) ;$$

(b) 該連續多級蒸餾塔 C 之濃縮段具有至少一個安裝於其內部作為內部構件之煙囪式塔盤，該煙囪式塔盤具有一或多個安裝於其內部之煙囪，各煙囪皆具有一橫截面積 S (平方公分)滿足式(10)之開口：

$$200 \leq S \leq 1000 \quad (10),$$

且每一該等煙囪應使自該煙囪之該開口至該煙囪之一氣體出口之高度 h (公分)滿足式(11)：

$$10 \leq h \leq 80 \quad (11) ; \text{ 且}$$

(c) 一側餾份出口係連接至該連續多級蒸餾塔 C 之該煙囪式塔盤之液體收集部分，

20. 如第19項之連續多級蒸餾塔，其中在該汽提段最低部分中之內部構件的下部部分中進一步設置複數個(n_3 級)塔盤K，該汽提段係位於該連續多級蒸餾塔C之下部部分中，自該等塔盤K之最上級連續取出一液體，並在一再沸器中提供蒸餾所需熱量後，使該加熱液體自一進給埠返回至該蒸餾塔C，該進給埠係設置於該等塔盤K最上級與該汽提段最低部分中之內部構件之間，同時將剩餘液體依次進給至一下部塔盤，

21. 如第20項之連續多級蒸餾塔，其中各塔盤K係一擋板式塔盤，

22. 如第20或21項之連續多級蒸餾塔，其中該塔其中存在該等塔盤K處之內徑 D_3 滿足 $D_1 \leq D_3$ ，

23. 如第19至22中任一項之連續多級蒸餾塔，其中 L_1 、 D_1 、 L_1/D_1 、 n_1 、 L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 及 n_3 分別滿足 $500 \leq L_1 \leq 2000$ 、 $70 \leq D_1 \leq 500$ 、 $5 \leq L_1/D_1 \leq 20$ 、 $5 \leq n_1 \leq 20$ 、 $1500 \leq L_2 \leq 4000$ 、 $70 \leq D_2 \leq 400$ 、 $15 \leq L_2/D_2 \leq 40$ 、 $30 \leq n_2 \leq 90$ 及 $3 \leq n_3 \leq 20$ ，

24. 如第19至23中任一項之連續多級蒸餾塔，其中在該汽提段之汽提段中之內部構件及該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或填料，

25. 如第24項之連續多級蒸餾塔，其中在該汽提段中之內部構件係塔盤，且在該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或規則填料，

26. 如第24或25項之連續多級蒸餾塔，其中該塔盤係一篩

盤，

27. 如第26項之連續多級蒸餾塔，其中該篩盤在其篩部分具有100個孔/平方米至1000個孔/平方米，且每一孔之橫截面積係介於0.5平方公分至5平方公分之間，

28. 如第26或27項之連續多級蒸餾塔，其中在該汽提段中該篩盤之開孔率(一塔盤級中孔之總橫截面積與該塔盤面積之比)係介於2%至15%之間，

29. 如第26至28中任一項之連續多級蒸餾塔，其中在該濃縮段中該篩盤之開孔率(一塔盤級中孔之總橫截面積與該塔盤面積之比率)係介於1.5%至12%之間，

30. 如第19至29中任一項之連續多級蒸餾塔，其中該煙囪式塔盤之開孔率(該煙囪中開口之總橫截面積與包括該開口之總橫截面積在內的該煙囪式塔盤之面積之比)係介於10%至40%之間。

本發明之有利作用

根據本發明所提供之特定裝置及方法，其提供一種便宜且能夠製造實質上不含沸點較該二醇為低之材料的二醇的工業裝置及工業方法，其可自環狀碳酸酯與脂肪族一元醇以高產率(例如，以所用環狀碳酸酯計，通常不少於97%、較佳不少於98%、更佳不少於99%)以不少於1噸/小時、較佳不少於2噸/小時、更佳不少於3噸/小時之工業規模穩定製造(例如)不少於1000小時、較佳不少於3000小時、更佳不少於5000小時之長時期。

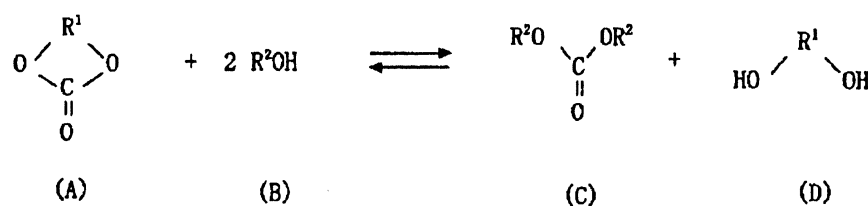
而且，本發明方法與現有乙二醇製造方法的不同之處在

於藉由本發明方法可以高產率及高選擇性而不使用大量水製造乙二醇，且因此作為同時解決兩個伴隨現有工業製造方法長期存在的問題(低選擇性、高能源消耗)之工業製造方法達成優良效果。

【實施方式】

下文係本發明之詳細闡述。

本發明之反應係一由下式代表之可逆平衡轉酯化反應，其中一碳酸二烷酯及二醇係自一環狀碳酸酯及脂肪族一元醇製得；



其中 R^1 代表一二價基團 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m 係自 2 至 6 的整數)，其一個或多個氫可視情況經具有 1 個至 10 個碳原子之烷基基團或芳基基團取代。此外， R^2 代表一具有 1 個至 12 個碳原子之單價脂肪族基團，其一個或多個氫可視情況經具有 1 個至 10 個碳原子之烷基基團或芳基基團取代。

在本發明中用作一起始材料之環狀碳酸酯係一由上式中之 (A) 代表之化合物。舉例而言，較佳可使用碳酸烷二酯 (例如碳酸乙二酯或碳酸丙二酯)、1,3-二氧雜環己-2-酮、1,3-二氧雜環庚-2-酮或諸如此類，更佳使用碳酸乙二酯或碳酸丙二酯 (此乃因容易獲得等之故)，且尤佳使用碳酸乙二酯。

而且，用作另一起始材料之脂肪族一元醇係由上式中之(B)代表之化合物，使用一沸點較所製造之二醇為低之脂肪族一元醇。儘管可端視所用環狀碳酸酯之類型而改變，但該脂肪族一元醇之實例包括甲醇、乙醇、丙醇(同分異構體)、烯丙醇、丁醇(同分異構體)、3-丁烯-1-醇、戊醇(同分異構體)、己醇(同分異構體)、庚醇(同分異構體)、辛醇(同分異構體)、壬醇(同分異構體)、癸醇(同分異構體)、十一醇(同分異構體)、十二醇(同分異構體)、環戊醇、環己醇、環庚醇、環辛醇、甲基環戊醇(同分異構體)、乙基環戊醇(同分異構體)、甲基環己醇(同分異構體)、乙基環己醇(同分異構體)、二甲基環己醇(同分異構體)、二乙基環己醇(同分異構體)、苯基環己醇(同分異構體)、苜醇、苯乙醇(同分異構體)、苯丙醇(同分異構體)等。此外，該等脂肪族一元醇可經諸如鹵素、低碳烷氧基、氰基、烷氧羰基、芳氧羰基、醯氧基及硝基等取代基取代。

在該等脂肪族一元醇中，所用之較佳者係具有1個至6個碳原子之醇，更佳者係具有1個至4個碳原子之醇，即甲醇、乙醇、丙醇(同分異構體)及丁醇(同分異構體)。在使用碳酸乙二酯或碳酸丙二酯作為該環狀碳酸酯之情況下，較佳脂肪族一元醇係甲醇及乙醇，其中甲醇尤佳。

在本發明方法中，使一觸媒存在於反應性蒸餾塔A中。使該觸媒存在於該反應性蒸餾塔A中之方法可係任何方法，但在(例如)在該等反應條件下溶於該反應液體之均相觸媒之情況下，可藉由將該觸媒連續進給至該反應性蒸餾

塔中使該觸媒呈液相存在於該反應性蒸餾塔中，或在該等反應條件下不容該反應液體之非均相觸媒之情況下，可藉由將該觸媒作為一固體佈置於該反應性蒸餾塔中使該觸媒存在於該反應系統中；該等方法亦可組合使用。

在一均相觸媒連續進給至該反應性蒸餾塔之情況下，該均相觸媒可與該環狀碳酸酯及/或該脂肪族一元醇一起進給，或可在不同於該等起始材料之位置處進給。該反應實際上係在該蒸餾塔中在一低於進給該觸媒之位置之區域中進行，且因此較佳將該觸媒進給至一介於該塔之頂部與進給該等起始材料之位置間之區域中。該觸媒必須存在於至少5個級中，較佳至少7個級，更佳至少10個級。

此外，在使用非均相固體觸媒之情況下，該觸媒必須存在於至少5個級中，較佳至少7個級，更佳至少10個級。亦可使用一在該蒸餾塔中亦可起一填料作用之固體觸媒。

作為本發明中所用之觸媒，可使用至今習知之各種觸媒中的任一種。該觸媒之實例包括：

鹼金屬及鹼土金屬，例如鋰、鈉、鉀、銨、銻、鎂、鈣、鋁及鋇；

鹼金屬及鹼土金屬之鹼性化合物，例如氫化物、氫氧化物、烷氧化物、芳氧化物及醯胺；

鹼金屬及鹼土金屬之鹼性化合物，例如碳酸鹽、碳酸氫鹽及有機酸鹽；

三級胺，例如三乙胺、三丁胺、三己胺及苄基二乙基胺；

含氮雜芳族化合物，例如N-烷基吡咯、N-烷基吡啶、噁唑、N-烷基咪唑、N-烷基吡唑、噁二唑、吡啶、烷基吡啶、喹啉、烷基喹啉、異喹啉、烷基異喹啉、吡啶、烷基吡啶、菲咯啉、烷基菲咯啉、嘧啶、烷基嘧啶、吡嗪、烷基吡嗪、三嗪及烷基三嗪；

環狀脒，例如二氮雜二環十一烯(DBU)及二氮雜二環壬烯(DBN)；

鉈化合物，例如氧化鉈、鹵化鉈、氫氧化鉈、碳酸鉈、硝酸鉈、硫酸鉈及鉈的有機酸鹽；

錫化合物，例如三丁基甲氧基錫、三丁基乙氧基錫、二丁基二甲氧基錫、二乙基二乙氧基錫、二丁基二乙氧基錫、二丁基苯氧基錫、二苯基甲氧基錫、乙酸二丁基錫、三丁基氯化錫及2-乙基己酸錫；

鋅化合物，例如二甲氧基鋅、二乙氧基鋅、仲乙基二氧基鋅及二丁氧基鋅；

鋁化合物，例如三甲醇鋁、三異丙醇鋁及三丁醇鋁；

鈦化合物，例如四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四丁氧基鈦、二氯二甲氧基鈦、四異丙氧基鈦、乙酸鈦及乙醯丙酮鈦；

磷化合物，例如三甲基磷、三乙基磷、三丁基磷、三苯基磷、三丁基甲基鹵化磷、三辛基丁基鹵化磷及三苯基甲基鹵化磷；

銨化合物，例如鹵化銨、乙醯丙酮銨、烷氧基銨及乙酸銨；

鉛及含鉛化合物，例如鉛氧化物，例如 PbO 、 PbO_2 及 Pb_3O_4 ；

鉛硫化物，例如 PbS 、 Pb_2S_3 及 PbS_2 ；

鉛氫氧化物，例如 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_2[\text{PbO}_2(\text{OH})_2]$ 及 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ ；

亞鉛酸鹽，例如 Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 NaHPbO_2 及 KHPbO_2 ；

鉛酸鹽，例如 Na_2PbO_3 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PbO}_4$ 、 K_2PbO_3 、 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 及 CaPbO_3 ；

碳酸鉛及其鹼性鹽，例如 PbCO_3 及 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ ；

烷氧基鉛化合物及芳氧基鉛化合物，例如 $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Pb}(\text{OPh})$ 及 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ ；

有機酸之鉛鹽、及其碳酸鹽及鹼性鹽，例如 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 及 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ；

有機鉛化合物，例如 Bu_4Pb 、 Ph_4Pb 、 Bu_3PbCl 、 Ph_3PbBr 、 Ph_3Pb (或 Ph_6Pb_2)、 Bu_3PbOH 及 Ph_2PbO (其中 Bu 代表丁基且 Ph 代表苯基)；

鉛合金，例如 Pb-Na 、 Pb-Ca 、 Pb-Ba 、 Pb-Sn 及 Pb-Sb ；

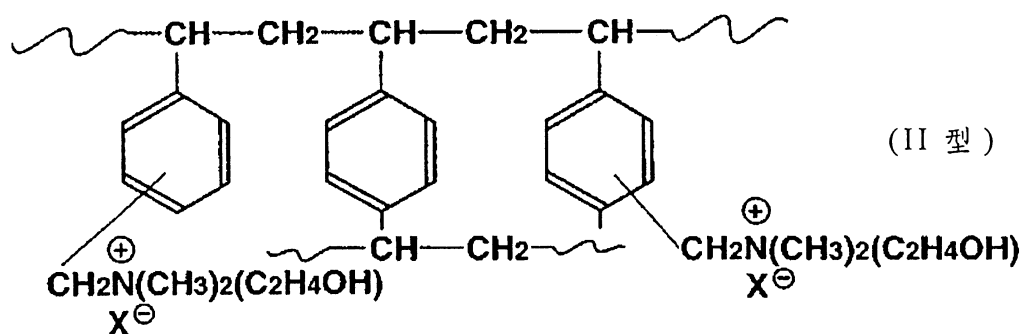
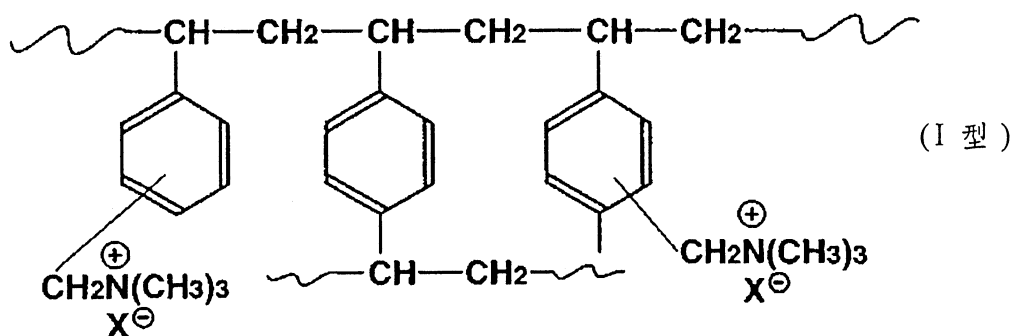
鉛礦石，例如方鉛礦及閃鋅礦；及該等鉛化合物之水合物。

在所用化合物溶於該反應之起始材料、該反應混合物、反應副產物或諸如此類的情況下，該化合物可作為一均相觸媒使用，而在該化合物不溶解之情況下，該化合物可作為一固體觸媒使用。此外，較佳亦可藉由將上述化合物溶

於該反應之起始材料、反應混合物、反應副產物或諸如此類中或藉由反應致使溶解所獲得之混合物作為一均相觸媒使用。

此外，離子交換劑，例如具有三級胺基之陰離子交換樹脂、具有醯胺基團之離子交換樹脂、具有至少一種選自磺酸根基、羧酸根基及磷酸根基之交換基團之離子交換樹脂、及具有第四銨基團作為交換基團之固體強鹼性陰離子交換劑；固體無機化合物，例如二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-氧化鎂、鋁矽酸鹽、矽酸鎂、各種沸石、各種經金屬交換之沸石及經銨交換之沸石等亦可作為非均質觸媒使用。

作為一非均相觸媒，所用一尤佳者係一具有第四銨基團作為交換基團之固體強鹼性陰離子交換劑，其實例包括具有第四銨基團作為交換基團之強鹼性陰離子交換樹脂、具有第四銨基團作為交換基團之纖維素強鹼性陰離子交換劑及一具有第四銨基團作為交換基團經一無機載體支撐型之強鹼性陰離子交換劑。作為一具有第四銨基團作為交換基團之強鹼性陰離子交換樹脂，較佳可使用(例如)苯乙烯型強鹼性陰離子交換樹脂或諸如此類。一種苯乙烯型強鹼性陰離子交換樹脂係一具有苯乙烯與二乙烯基苯之共聚物作為母體材料、且具有第四銨基團(I型或II型)作為交換基團之強鹼性陰離子交換樹脂，且可由(例如)下式示意性代表：



其中X代表一陰離子；至於X，通常使用至少一種選自 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 $CH_3CO_2^-$ 、 HCO_2^- 、 IO_3^- 、 BrO_3^- 及 ClO_3^- 之陰離子，較佳至少一種選自 Cl^- 、 Br^- 、 HCO_3^- 及 CO_3^{2-} 之陰離子。此外，就該樹脂母體材料之結構而言，可使用一凝膠型結構或大網狀(MR)型結構，其中該MR型尤佳，此乃因其抗有機溶劑性高。

一具有第四銨基團作為交換基團之纖維素強鹼性陰離子交換劑之一實例係具有 $-OCH_2CH_2NR_3X$ 交換基團之纖維素，其係藉由將該纖維素中一些或所有 $-OH$ 基團轉化成三烷基胺基乙基基團獲得。此處，R代表一烷基基團；通常使用甲基、乙基、丙基、丁基或諸如此類，較佳甲基或乙基。而且，X代表一上述陰離子。

該可用於本發明之具有一第四銨基團作為交換基團經無機載體支撐類型之強鹼性陰離子交換劑係指一具有藉由修

飾該無機載體之一些或所有-OH表面羥基基團引入其中之 $-\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_3\text{X}$ 第四銨基團的無機載體。此處，R及X皆係如上文所定義，n通常係1至6的整數，較佳n=2。就該無機載體而言，可使用二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽-氧化鋁、二氧化鈦、沸石或諸如此類，較佳使用二氧化矽、氧化鋁或二氧化矽-氧化鋁，尤佳為二氧化矽。可使用任何方法作為修飾該無機載體之表面羥基基團之方法。

就具有一第四銨基團作為交換基團之固體強鹼性陰離子交換劑而言，可使用市售品。在此情況下，該陰離子交換劑在預先作為預處理與期望陰離子物質離子交換後亦可作為轉酯化觸媒使用。

此外，較佳亦可使用包含一具有鍵結至其每一包含至少一個氮原子之雜環基團之大網狀或凝膠型有機聚合物、或一具有鍵結至其每一皆包含至少一個氮原子之雜環基團之無機載體之固體觸媒作為該轉酯化觸媒。此外，同樣可使用一其中一些或所有該等含氮雜環基團皆轉化成一第四鹽之固體觸媒。應注意，諸如離子交換劑等固體觸媒在本發明中亦可起填料作用。

本發明中所用觸媒之量係端視所用觸媒之類型而定，但在連續進給在該等反應條件下溶於反應液體之均相觸媒的情況下，所用之量以佔作為起始材料進給之該環狀碳酸酯與該脂肪族一元醇之總重量之比例表示通常係介於0.0001重量%至50重量%之間、較佳0.005重量%至20重量%、更佳0.01重量%至10重量%。而且，在使用一安裝於該蒸餾

塔中之固體觸媒的情況下，以該蒸餾塔之空塔體積計，該觸媒較佳以介於0.01體積%至75體積%之間、更佳0.05體積%至60體積%、再更佳0.1體積%至60體積%之量使用。

對於將該環狀碳酸酯及該脂肪族一元醇連續進給至一構成本發明反應性蒸餾塔之連續多級蒸餾塔A中之方法並無特殊限制；可使用任何進給方法，只要使該環狀碳酸酯及該脂肪族一元醇在該蒸餾塔A之至少5個級、較佳至少7個級、更佳至少10個級之區域中接觸該觸媒即可。換言之，該環狀碳酸酯及該脂肪族一元醇可自滿足上述條件之連續多級蒸餾塔A之級中所需數目入口連續進給。此外，該環狀碳酸酯及該脂肪族一元醇可引入該蒸餾塔之相同級中，或可彼此引入不同級中。

該等起始材料可以液體形式、氣態形式或作為液體與氣體之混合物連續進給至該蒸餾塔A。除此方式將該等起始材料進給至該蒸餾塔A以外，亦較佳自該蒸餾塔A之下部部分另外間歇或連續進給一氣態起始材料。而且，另一較佳方法係一其中將該環狀碳酸酯以液體形式或氣體/液體混合形式連續進給至該蒸餾塔A其中存在觸媒之級以上的一級中、並將該脂肪族一元醇以氣態形式及/或液體形式進給至該蒸餾塔A之下部部分之方法。在此情況下，該環狀碳酸酯當然可含有該脂肪族一元醇。

在本發明中，進給的起始材料可包含產物碳酸二烷酯及/或二醇。對於該碳酸二烷酯而言，以該脂肪族一元醇/碳酸二烷酯混合物中該碳酸二烷酯之質量百分數計，其含量

通常介於0重量%至40重量%之間、較佳0重量%至30重量%、更佳0重量%至20重量%，且對於該二醇而言，以該環狀碳酸酯/二醇混合物中該二醇之重量百分數計，通常介於0重量%至10重量%之間、較佳0重量%至7重量%、更佳0重量%至5重量%。

當工業上實施本發明反應時，除新引入該反應系統中之新鮮環狀碳酸酯及/或脂肪族一元醇以外，自該方法及/或另一方法所回收具有該環狀碳酸酯及/或該脂肪族一元醇作為其主要組份之材料較佳亦可用作該等起始材料。此係本發明可能之優良特徵特性。另一方法之實例係一種其中自該碳酸二烷酯及一芳族單羥基化合物製造一碳酸二芳酯之方法，在此方法中該脂肪族一元醇係副產物且被回收。所回收之副產物脂肪族一元醇通常包含該碳酸二烷酯、芳族單羥基化合物、烷基芳基醚等，且亦可包含少量碳酸烷基酯芳基酯、碳酸二芳酯等。該副產物脂肪族一元醇可不經處理用作本發明之起始材料，或可在藉助蒸餾或諸如此類使所包含沸點較該脂肪族一元醇為高之材料之量降低後用作一起始材料。

用於本發明之較佳環狀碳酸酯係一種藉助(例如)環氧烷(例如環氧乙烷、環氧丙烷、或氧化苯乙烯)與二氧化碳間之反應產生者；一種包含少量該等起始材料化合物或諸如此類之環狀碳酸酯可用作本發明之起始材料。

在本發明中，進給至該反應性蒸餾塔中的環狀碳酸酯與脂肪族一元醇之量間的比例係隨該轉酯化觸媒之類型及量

及該等反應條件而變，然而進給的該脂肪族一元醇與該環狀碳酸酯的莫耳比通常介於0.01倍至1000倍之間。為增加環狀碳酸酯轉化率，較佳以超過該環狀碳酸酯莫耳數的至少2倍進給該脂肪族一元醇。然而，若所用脂肪族一元醇之量過高，則必需使該裝置變大。出於該等原因，該脂肪族一元醇與該環狀碳酸酯之莫耳比較佳係介於2至20、更佳3至15、再更佳5至12之間。而且，若剩餘大量未經反應環狀碳酸酯，則該未經反應環狀碳酸酯可與該產物二醇反應成副產物寡聚物(例如二聚物或三聚物)，且因此在工業實施中，較佳盡可能地減少剩餘未經反應環狀碳酸酯之量。在本發明方法中，即使上述莫耳比不超過10，亦可使該環狀碳酸酯轉化率不小於98%，較佳不小於99%，更佳不小於99.9%。此係本發明之另一特徵特性。

在本發明中，在該反應性蒸餾塔A連續製造較佳不少於約1噸/小時包含該二醇高沸點反應混合物A_B，將其進給至一連續多級蒸餾塔C，以便作為塔底組份C_B製造不少於約1噸/小時實質上不含沸點較該二醇為低之材料的二醇；為達成此連續進給的環狀碳酸酯之最小量以欲製造二醇之量P(噸/小時)計通常為1.55 P噸/小時、較佳1.5 P噸/小時、更佳1.45 P噸/小時。在一仍更佳情況下，可使此量小於1.43 P噸/小時。

對於用於實施本發明反應性蒸餾方法之連續多級蒸餾塔A並無特殊限制，但該連續多級蒸餾塔A較佳係既能實施蒸餾且同時能實施反應之蒸餾塔以便能穩定長時期製造較

佳不少於1.5噸/小時之碳酸二烷酯及/或較佳不少於1噸/小時之二醇。

在本發明中，該二醇係藉由以下製造：採用環狀碳酸酯與脂肪族一元醇作為起始材料，將該等起始材料連續進給至其中存在觸媒之連續多級蒸餾塔A，在該塔A中實施反應性蒸餾，自塔A上部部分連續取出呈氣態形式包含所製造碳酸二烷酯及該脂肪族一元醇之低沸點反應混合物A_T，自塔A下部部分連續取出呈液體形式一包含所製造二醇之高沸點反應混合物A_B，將該高沸點反應混合物A_B連續進給至一連續多級蒸餾塔C，連續獲得作為一塔頂組份C_T及/或側餾份組份C_S沸點較該高沸點反應混合物A_B中所包含之二醇為低之材料，並連續獲得實質上不包含沸點較二醇為低之材料的二醇。因此，該連續多級蒸餾塔C必須具有能夠使該高沸點反應混合物A_B中所包含沸點較該二醇為低之材料作為塔頂組份C_T及/或側餾份組份C_S有效去除之功能；本發明提供一具有一特定結構具有此功能之工業蒸餾裝置，且已發現，藉由使用此裝置可達成本發明之目標。

該高沸點反應混合物A_B可包含微量至少量未反應環狀碳酸酯。在此情況下，較佳使該未反應環狀碳酸酯實質上不存在於來自該連續多級蒸餾塔C之塔底組份C_B中。為達成此，較佳添加少量水至該連續多級蒸餾塔C中以便該未反應環狀碳酸酯藉助水解轉化成二醇，及/或設計該連續多級蒸餾塔C以便該未反應環狀碳酸酯與該二醇反應並由此轉化成二烷二醇或諸如此類(例如，就確保該反應實施完

全所需之溫度及停留時間、減少該塔底組份反混等而言)。因此，可使來自該連續多級蒸餾塔C之塔底組份C_B中實質上無未反應環狀碳酸酯，當實施本發明反應時此較佳。

應注意，本發明中所用術語"實質上不包含"係指該含量不超過50 ppm、較佳不超過10 ppm、更佳不超過5 ppm。

為達成以上目標，必須使用於本發明之連續多級蒸餾塔C同時滿足各種條件。

特定而言，該連續多級蒸餾塔C必須係如下：

(a) 該連續多級蒸餾塔C包含一蒸餾塔，該蒸餾塔包含一具有長度L₁(公分)、內徑D₁(公分)及在其內部級數為n₁之內部構件之汽提段，及一具有長度L₂(公分)、內徑D₂(公分)及在其內部級數為n₂之內部構件之濃縮段，其中L₁、D₁、n₁、L₂、D₂及n₂滿足下式(1)至(9)：

$$300 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$50 \leq D_1 \leq 700 \quad (2)$$

$$3 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$3 \leq n_1 \leq 30 \quad (4)$$

$$1000 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 500 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7)$$

$$20 \leq n_2 \leq 100 \quad (8) \text{及}$$

$$D_2 \leq D_1 \quad (9) ;$$

(b) 該連續多級蒸餾塔C之濃縮段具有至少一個安裝於

其內部作為內部構件之煙囪式塔盤，該煙囪式塔盤具有一或多個安裝於其內部之煙囪，每一煙囪具有一橫截面積 S (平方公分)滿足式(10)之開口：

$$200 \leq S \leq 1000 \quad (10),$$

且每一該等煙囪應使自該煙囪之開口至該煙囪之氣體出口之高度 h (公分)滿足式(11)：

$$10 \leq h \leq 80 \quad (11); \text{ 及}$$

(c) 一側餾份出口係連接至該連續多級蒸餾塔C之該煙囪式塔盤的液體收集部分。

已發現，藉由使用此一連續多級蒸餾塔C，可以不少於1噸/小時、較佳不少於2噸/小時、更佳不少於3噸/小時之工業規模穩定長時期(例如不少於1000小時、較佳不少於3000小時、更佳不少於5000小時)自大量高沸點反應混合物 A_B 製造實質上不含沸點較該二醇為低之材料的塔底組份 C_B ，該高沸點反應混合物 A_B 係藉助該環狀碳酸酯與該脂肪族一元醇間之反應性蒸餾方法製造。關於藉由實施本發明方法使得以工業規模分離並純化二醇成為可能同時具有該等優良效應之原因並不清楚，但據認為此係由於當結合式(1)至(11)之條件時所帶來的複合效應所致。

各因素之較佳範圍係闡述於下文。

若 L_1 (公分)小於300，則該汽提段之分離效率降低，且因此不能獲得合意的分離效率。而且，為縮減設備成本同時確保合意的分離效率，必須使 L_1 不超過3000。此外，若 L_1 大於3000，則該塔頂部與底部間之壓差變得過大，且因此

使長期穩定作業變得困難，且此外，必須增加該塔下部部分之溫度，且因此易於出現副反應。 L_1 (公分)之更佳範圍係 $500 \leq L_1 \leq 2000$ ，其中再更佳係 $600 \leq L_1 \leq 1500$ 。

若 D_1 (公分)小於50，則不可能達成該合意蒸餾量。而且，為縮減設備成本同時獲得合意蒸餾量，必須使 D_1 不超過700。 D_1 (公分)之更佳範圍係 $70 \leq D_1 \leq 500$ ，其中再更佳係 $190 \leq D_1 \leq 400$ 。

若 L_1/D_1 小於3或大於30，則使穩定作業變得困難。 L_1/D_1 之更佳範圍係 $4 \leq L_1/D_1 \leq 20$ ，其中再更佳係 $5 \leq L_1/D_1 \leq 15$ 。

若 n_1 小於3，則該汽提段之分離效率降低，且因此不能獲得合意的分離效率。而且，為縮減設備成本同時確保合意的分離效率，必須使 n_1 不超過30。此外，若 n_1 大於30，則該塔頂部與底部間之壓差變得過大，且因此使長期穩定作業變得困難，且此外，必須增加該塔下部部分之溫度，且因此易於出現副反應。 n_1 之更佳範圍係 $5 \leq n_1 \leq 20$ ，其中再更佳係 $6 \leq n_1 \leq 15$ 。

若 L_2 (公分)小於1000，則該濃縮段之分離效率降低，且因此不能獲得合意分離效率。而且，為縮減設備成本同時確保合意的分離效率，必須使 L_2 不超過5000。而且，若 L_2 大於5000，則該塔頂部與底部之壓力差變得過大，且因此使長時間穩定作業變得困難。而且，必須增加該塔下部部分之溫度，且因此易於出現副反應。 L_2 (公分)之更佳範圍係 $1500 \leq L_2 \leq 4000$ ，其中再更佳係 $2000 \leq L_2 \leq 3500$ 。

若 D_2 (公分)小於50，則不可能達成該合意蒸餾量。而

且，為縮減設備成本同時獲得合意蒸餾量，必須使 D_2 不超過500。 D_2 (公分)之更佳範圍係 $70 \leq D_2 \leq 400$ ，其中再更佳係 $90 \leq D_2 \leq 350$ 。

若 L_2/D_2 小於10或大於50，則使穩定作業變得困難。 L_2/D_2 之更佳範圍係 $15 \leq L_2/D_2 \leq 40$ ，其中再更佳係 $20 \leq L_2/D_2 \leq 35$ 。

若 n_2 小於20，則該濃縮段之分離效率降低，且因此不能獲得合意的分離效率。而且，為縮減設備成本同時確保合意的分離效率，必須使 n_2 不超過100。此外，若 n_2 大於100，則該塔頂部與底部間之壓力差變得過大，且因此使長時間穩定作業變得困難。而且，必須增加該塔下部部分之溫度，且因此易於出現副反應。 n_2 之更佳範圍係 $30 \leq n \leq 90$ ，其中仍更佳係 $40 \leq n \leq 80$ 。應注意，在本發明中，至少一個煙囪式塔盤必須安裝於該濃縮部分中，且因此級數包括在以上 n_2 中。而且，對於本發明之連續多級蒸餾塔C而言，較佳 $D_2 \leq D_1$ 。

此外，在進給至該連續多級蒸餾塔C中之高沸點反應混合物 A_B 包含少量未反應環狀碳酸酯之情況下，較佳經設計以便時該未反應環狀碳酸酯在該塔下部部分進行反應，以便該塔底組份 C_B 中實質上不包含未反應環狀碳酸酯。因此，在本發明一較佳實施例中，複數個(n_3 級)塔盤K進一步設置於該汽提段(其位於該連續多級蒸餾塔C之下部部分)最低部分中該等內部構件之下部部分中，自該等塔盤K之最上級連續取出一些液體，並在一再沸器中提供蒸餾及

反應所需熱量，並然後使該加熱液體自一進給埠返回至該蒸餾塔C，該進給埠係設置於該等塔盤K最上級與該濃縮段最低部分中之內部構件之間，同時將剩餘液體依次進給至一下部塔盤。

藉由以此方式設計該連續多級蒸餾塔C，可增加液體在該塔下部部分中之停留時間。而且，藉由使該塔其中存在該等塔盤K之處及之下之直徑 D_3 大於該濃縮段之直徑 D_1 ($D_1 < D_3$)，可增加所保持液體數量並因此可增加停留時間，且因此可維持一足夠反應時間。此外，藉由使該塔頂部液體水平低於該等塔盤K中最低一個，可防止該塔下部部分中之液體反混。由於以上所述，在本發明中，甚至在包含少量未反應環狀碳酸酯之情況下，未反應環狀碳酸酯可與通常大量過量存在之二醇反應，且因此完全轉化成具有高沸點之二烷二醇或諸如此類。

該等塔盤K可係任何類型之塔盤，只要該等塔盤起上述作用即可，但就性能與設備成本間之關係而言，一篩盤或擋板式塔盤較佳，該擋板式塔盤尤佳。在篩盤或擋板式塔盤之情況下，較佳設置一溢流堰，該溢流堰較佳應使溢出該溢流堰之液體自一降液管部分連續落入下級塔盤中。在此情況下，溢流堰高度較佳介於4公分至30公分之間，更佳6公分至20公分，仍更佳8公分至15公分。在擋板式塔盤之情況下，一其中該溢流堰係擋板之簡單塔盤尤佳。

D_3 之較佳範圍係 $1.2 D_1 < D_3 \leq 5 D_1$ ，更佳 $1.5 D_1 < D_3 \leq 4 D_1$ ，仍更佳 $1.7 D_1 < D_3 \leq 3 D_1$ 。

而且， n_3 係不小於 2， n_3 之較佳範圍係 $3 \leq n_3 \leq 20$ ，更佳 $4 \leq n_3 \leq 15$ ，仍更佳 $5 \leq n_3 \leq 10$ 。

安裝於該連續多級蒸餾塔 C 之濃縮段中的煙囪式塔盤具有至少一個設置於其中之煙囪，每一煙囪在該塔盤之平面中具有一橫截面積為 S (平方公分) 之開口。而且，煙囪蓋較佳係安裝於各煙囪之上部開口上。此煙囪蓋對自下部級上升在該煙囪上部開口 (氣體出口) 處側向流動之氣態組份起作用，且此外起到阻止自上部級落下之液體組份直接落入下部級之作用。

各煙囪之橫截面形狀可係三角形、正方形、多邊形、圓形、橢圓形、星形或諸如此類中任何一種，但較佳使用正方形或圓形。而且，對各煙囪而言，該橫截面形狀及面積自該煙囪之上部部分至下部部分可不同，但較佳恆定，此乃因如此製造簡單且便宜。而且，該等至少兩個煙囪可具有彼此不同之形狀，但較佳具有彼此相同之形狀。

在本發明中，連接至該煙囪式塔盤之各煙囪開口 (該煙囪具有最小橫截面積之部分) 之橫截面積 S (平方公分) 必須滿足式 (10)：

$$200 \leq S \leq 1000 \quad (10)。$$

若 S 小於 200，則需要大量煙囪以達到預定產量，且因此使設備成本變高。若 S 大於 1000，則易於使在該煙囪式塔盤級中之氣體流動變得不均勻，且因此使長期穩定作業變得困難。 S (平方公分) 之更佳範圍係 $300 \leq S \leq 800$ ，其中再更佳係 $400 \leq S \leq 700$ 。

而且，自各煙囪之開口至彼煙囪氣體出口(該煙囪上部開口之下端)間之高度 h (公分)必須滿足式(11)：

$$10 \leq h \leq 80 \quad (11)。$$

本發明中所用煙囪式塔盤其中通常安裝有一用於使液體組份落入下部級之降液管部分及一用於保存液體組份之溢流堰。該溢流堰之高度取決於 h ，但通常設定為較 h 小約5公分至20公分。因此，若 h 小於10，則保存於該煙囪式塔盤中之液體量變少，且因此使長期穩定作業變得困難。而且，若 h 大於80，則所保存的液體量增加，且因此必須增加設備強度，且因而使設備成本變高，且此外純化的二醇在該塔中之停留時間增加，此係所不期望的。 h (公分)之更佳範圍係 $15 \leq h \leq 60$ ，其中再更佳係 $20 \leq h \leq 50$ 。

該煙囪式塔盤之開孔率(該等煙囪中開口之總橫截面積與包括該等開口之總橫截面積在內的該煙囪式塔盤面積之比)較佳係介於10%至40%之間。若該開孔率小於10%，則使長期穩定作業變得困難。而且，若該開孔率大於40%，則必須增加煙囪數目，或加高各煙囪，而在任一情況中皆使設備成本變高。該開孔率之更佳範圍係13%至35%，其中仍更佳15%至30%。

在本發明中，該至少一個煙囪式塔盤係安裝於該多級蒸餾塔C之濃縮段(一高於用於進給至該塔中之入口但低於該塔頂部之部分)中，且自該側餾份出口連續取出一具有沸點較該二醇為低但沸點較脂肪族一元醇為高之中間沸點材料作為其主要組份之餾份，該側餾份出口係連接至該煙囪

式塔盤液體收集部分之底部。可使煙囪式塔盤之數目為二個或更多(若需要)，但通常係一個。安裝有該煙囪式塔盤之級可位於該濃縮段中之任何位置處，但較佳係該濃縮段中自該等級之底部至少3級且該濃縮段中自該等級之頂部至少10級中的一級，更佳該濃縮段中自該等級之底部至少4級且該濃縮段中自該等級之頂部至少15級中的一級，再更佳該濃縮段中自該等級之底部至少5級且該濃縮段中自該等級之頂部至少4級中的一級。

本發明之連續多級蒸餾塔C較佳包括一在該汽提段及該濃縮段每一段中皆具有塔盤及/或填料作為內部構件之蒸餾塔。本發明中所用術語"內部構件"係指在該蒸餾塔中使氣體與液體實際上彼此接觸之部件。該塔盤之實例包括泡罩塔盤、篩盤、波紋塔盤、平穩塔盤、浮閥塔盤、逆流塔盤、Unifrac塔盤、Superfrac塔盤、Maxfrac塔盤、雙流塔盤、柵板塔盤、渦輪式柵板塔盤、Kittel塔盤或諸如此類。該填料之實例包括不規則填料，例如拉西環(Raschig ring)、勒辛環(Lessing ring)、鮑爾環(Pall ring)、貝爾鞍(Berl saddle)、英特洛克斯鞍(Intalox saddle)、Dixon填料、McMahon填料或Heli-Pak，或規則填料，例如Mellapak、Gempak、Techno-pack、Flexipac、Sulzer填料、Goodroll填料或Glitschgrid。亦可使用具有塔盤部分及裝有填料之部分二者之多級蒸餾塔。此外，本發明所用術語"內部構件之級數 n_1 或 n_2 "就該等塔盤而言係指塔盤數量，且就填料而言係指理論級數。因此就具有塔盤部分及

裝有填料之部分二者之連續多級蒸餾塔而言， n_1 或 n_2 係指塔盤數與理論級數之總和。

在本發明中，該連續多級蒸餾塔C之汽提段中之內部構件及該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件較佳係塔盤及/或填料。此外，已發現，若該汽提段中之內部構件係塔盤，且該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或規則填料，則尤佳。此外，已發現，就性能與設備成本間之關係而言，每一皆具有一篩部分及一降液管部分之篩盤作為該等塔盤尤其佳。亦已發現，每一篩盤在其篩部分中較佳具有100個孔/平方米至1000個孔/平方米。一更佳孔數係150個孔/平方米至900個孔/平方米，再更佳200個孔/平方米至800個孔/平方米。此外，已發現，每一篩盤每一孔之橫截面積較佳介於0.5平方公分至5平方公分之間。每一孔之橫截面積更佳係自0.7平方公分至4平方公分，再更佳自0.9平方公分至3平方公分。而且，已發現，若每一篩盤在其篩部分具有150個孔/平方米至1200個孔/平方米，且每一孔之橫截面積介於0.5平方公分至5平方公分之間則尤佳。

在該連續多級蒸餾塔C之濃縮段中每一篩盤之開孔率(一塔盤級中孔之總橫截面積與該塔盤面積之比)較佳係介於2%至15%之間、更佳2.5%至12%、再更佳3%至10%。而且，該連續多級蒸餾塔C之濃縮段中每一篩盤之開孔率(一塔盤孔之總橫截面積與該塔盤面積之比)較佳係介於1.5%至12%之間、更佳2%至11%、再更佳2.5%至10%。應注意

在本發明中，將安裝於該濃縮段中之煙囪式塔盤計算在級數內，但如上所述，該煙囪式塔盤之開孔率不同於該等篩盤之開孔率。

已展示，藉由將以上條件附加至該連續多級蒸餾塔C，可更容易地達成本發明之目的。

在本發明中，藉助該連續多級蒸餾塔A中之反應性蒸餾製造之碳酸二烷酯係自該塔之上部部分以氣態形式作為低沸點反應混合物A_T連同由於通常過量使用而仍未反應之脂肪族一元醇一起連續取出。而且，包含所製造二醇之高沸點反應混合物A_B係自該塔之下部部分以液體形式連續取出。具有該二醇作為其主要組份之高沸點反應混合物A_B通常含有10重量%至45重量%之剩餘脂肪族一元醇、微量碳酸二烷酯、極少量(通常不超過0.2重量%)未反應之環狀碳酸酯、少量(通常不超過0.4重量%)沸點較二醇為低之副產物(2-烷氧基乙醇等)及少量(通常不超過0.4重量%)包括觸媒在內的沸點較二醇沸點為高之副產物(例如二烷二醇)。

因此將沸點較二醇沸點為低之材料(脂肪族一元醇、微量碳酸二烷酯及副產物CO₂、低沸點副產物)及連續進給至該連續多級蒸餾塔C中之高沸點反應混合物A_B中之少量二醇作為塔頂組份C_T及/或側餾份組份C_S連續取出，同時將含有觸媒及少量高沸點副產物之二醇作為該塔底組份C_B連續取出。在本發明中，該塔底組份C_B中二醇濃度通常不少於95重量%，較佳不少於97重量%，更佳不少於98重量%。

而且，在本發明之方法中，極少量(通常不超過0.2重量

%)進給至該連續多級蒸餾塔C之未反應環狀碳酸酯可與大量存在於該連續多級蒸餾塔C中之二醇反應產生二烷二醇，且因此容易使所存在的未反應環狀碳酸酯之量實質為0；在本發明中，連續獲得通常實質上不具有未反應環狀碳酸酯之塔底組份C_B。

應注意，通常出於獲得一具有可以微量包含於該二醇中的醛之含量進一步降低之超高純度二醇或具有高UV透射率之超高純度二醇之目的，亦較佳根據專利文件9(日本專利申請公開案第2002-308804號)或專利文件10(日本專利申請公開案第2004-131394號)中所闡述之方法將少量水進給至該連續多級蒸餾塔C之下部部分中。

本發明所用連續多級蒸餾塔C之蒸餾條件隨該蒸餾塔中內部構件之形式及級數、類型、進給的該高沸點反應混合物A_B之成份及數量、所需二醇之純度等而變。該塔底部溫度通常較佳係一介於150℃至250℃之間之特定溫度。一更佳塔底部溫度範圍係自170℃至230℃，再更佳自190℃至210℃。該塔底部壓力隨該塔中之成份及所用塔底部溫度而變，但通常係介於50000 Pa至300000 Pa之間、較佳80000 Pa至250000 Pa、更佳100000 Pa至200000 Pa。

而且，該連續多級蒸餾塔C之回流比較佳係介於0.3至5之間、更佳0.5至3、再更佳0.8至2。

在本發明中，在來自該連續多級蒸餾塔C之塔頂組份C_T中該二醇之含量通常不超過100 ppm、較佳不超過50 ppm、更佳不超過10 ppm、仍更佳不超過5 ppm。在本發

明中，甚至可能使二醇在塔頂組份 C_T 中之含量為0。

來自該連續多級蒸餾塔C之側餾份組份 C_S 通常包含脂肪族一元醇、沸點較該二醇為低之副產物(2-烷氧基乙醇等)、二醇及少量沸點較二醇為高之雜質(例如，二烷二醇)。該側餾份組份 C_S 之量通常不超過進給至該連續多級蒸餾塔C之高沸點反應混合物 A_B 的4%、較佳不超過3%、更佳不超過2%。

而且，在本發明中，可容易地使二醇在該側餾份組份 C_S 中之含量不超過進給至該連續多級蒸餾塔C之二醇的0.5%、較佳不超過0.4%、更佳不超過0.3%。

作為來自該連續多級蒸餾塔C之塔底組份 C_B ，可連續獲得通常包含不超過2%、較佳不超過1.5%、更佳不超過1%沸點較二醇為高之副產物(例如，二烷二醇)及少量觸媒組份之二醇。作為塔底組份 C_B 獲得之二醇通常不少於進給至該連續多級蒸餾塔C之二醇的99.5%、較佳不少於99.6%、更佳不少於99.7%。本發明之一特徵特性在於以此一高回收率獲得二醇。

而且，在本發明一較佳實施例中，該反應係使用不含有鹵素之起始材料及觸媒實施，且因此可使所製造的二醇根本不含有鹵素。因此在本發明中可容易地製造鹵素含量不超過0.1 ppm、較佳不超過1 ppb之二醇。

因此在本發明中，反應產率及純化產率較高，且因此以所用環狀碳酸酯計可以通常不少於97%、較佳不少於98%、更佳不少於99%之高產率製造二醇。

構成本發明所用連續多級蒸餾塔A及C中每一塔之材料通常係一金屬材料，例如碳鋼或不銹鋼。就欲製造碳酸二烷酯與二醇之品質而言，較佳為不銹鋼。

實例

下文藉助實例更詳細闡述本發明。然而，本發明並不限於以下實例。應注意，鹵素含量係使用離子層析法測得。

實例1：

使用一如圖1所示具有 $L_1=1100$ 公分、 $D_1=110$ 公分、 $L_1/D_1=10$ 、 $n_1=10$ 、 $L_2=3000$ 公分、 $D_2=110$ 公分、 $L_2/D_2=27.3$ 且 $n_2=60$ 之連續多級蒸餾塔C。內徑(D_3)在自該塔底部約500公分上增加至200公分，且在此部分中安裝有8級擋板式塔盤K，該等塔盤具有一降液管部分且其中溢流堰(高度10公分)為該擋板。其經設計以便自該等擋板式塔盤K最上級之下部部分連續取出一些液體，並藉由一再沸器加熱所取出液體，並然後返回進給至此級之上部部分。而且，在該濃縮段中，一上部部分填充有理論級數為52之Mellapak，一個煙囪式塔盤級係安裝於該Mellapak之下，且在該煙囪式塔盤之下設置8級塔盤。在此實例中，篩盤用作該汽提段中之內部構件，且篩盤在該濃縮段中係用作塔盤。該等篩盤每一孔之橫截面積為約1.3平方公分。在該汽提段中，每一篩盤之孔數係約250個/平方米至300個/平方米，且開孔率係介於3%至4%之間。而且，在該濃縮段中，每一篩盤之孔數係約150個/平方米至300個/平方米，且開孔率係介於2.8%至3.6%之間。該煙囪式塔盤其中

具有4個煙囪，每一煙囪具有 S =約500平方公分且 h =55公分，且開孔率係介於18%至25%之間。該煙囪式塔盤具有一降液管部分，該溢流堰高度係10公分。

將含有碳酸乙二酯(EC)及甲醇(MeOH)(莫耳比 MeOH/EC =8.4)及一觸媒(存於乙二醇中經歷熱脫水處理之KOH；以EC計K濃度為0.1重量%)之起始材料連續進給至一連續多級蒸餾塔A中並實施反應性蒸餾，藉此連續取出3.205噸/小時之塔底組份 A_B 。該碳酸乙二酯轉化率係100%，且該乙二醇選擇性係99.8%。該塔底組份 A_B 含有0.99噸/小時之甲醇、0.001噸/小時之碳酸二甲酯、0.009噸/小時之2-甲氧基乙醇、2.186噸/小時之乙二醇及0.019噸/小時之二乙二醇及觸媒組份，將該塔底組份 A_B 自一入口連續進給至一連續多級蒸餾塔C中。此入口係安裝於自該連續多級蒸餾塔C之底部第10級及第11級中之塔盤之間。

該連續多級蒸餾塔C係以約200℃之塔底部溫度、約11000 Pa之塔底部壓力及0.9之回流比連續運行。而且，該塔底部液體水平保持低於該等塔盤K中最低一個。

24小時後可達成穩定的穩態作業。

自該連續多級蒸餾塔C連續取出含有0.968噸/小時之甲醇及0.001噸/小時之碳酸二甲酯之塔頂組份 C_T 、含有0.022噸/小時之甲醇、0.009噸/小時之2-甲氧基乙醇及0.004噸/小時乙二醇之側餾份組份 C_S 及含有2.182噸/小時之乙二醇及0.019噸/小時之二乙二醇、觸媒組份及高沸點副產物之塔底組份 C_B 。

乙二醇在該塔頂組份 C_T 中之含量不超過 5 ppm，即，實質上為 0。而且，乙二醇在該側餾份組份 C_s 中之含量係進給至該連續多級蒸餾塔 C 之乙二醇的 0.18%。

乙二醇在該塔底組份 C_B 中之濃度為 99.1 重量%。而且，99.82% 進給至該連續多級蒸餾塔 C 的乙二醇作為該塔底組份 C_B 被回收。該乙二醇產率以碳酸乙二酯計為 99.6%。

在該等條件下實施長時期連續作業。500 小時、2000 小時、4000 小時、5000 小時及 6000 小時後，每小時乙二醇之產量係 2.182 噸、2.182 噸、2.182 噸、2.182 噸及 2.182 噸，且因此作業極為穩定。

實例 2：

將含有碳酸乙二酯 (3.565 噸/小時) 及甲醇 (莫耳比 $\text{MeOH}/\text{EC}=8$) 及一觸媒 (存於乙二醇中經歷熱脫水處理之 KOH ；以 EC 計 K 濃度為 0.1 重量%) 之起始材料連續進給至一連續多級蒸餾塔 A 中並實施反應性蒸餾，藉此以類似於實例 1 之反應結果製造碳酸二甲酯及乙二醇，連續取出具有乙二醇作為其主要組份之塔底組份 A_B 。該乙二醇係藉由使用與實例 1 相同之連續多級蒸餾塔 C 及類似方法蒸餾進行分離。

24 小時後可達成穩定的穩態作業。

以 2.472 噸/小時自該連續多級蒸餾塔 C 連續取出之塔底組份 C_B 包含 2.439 噸/小時乙二醇、及 0.033 噸/小時二乙二醇、觸媒組份及高沸點副產物。乙二醇在該塔底組份 C_B 中之濃度為 99.1 重量%。而且，99.8% 進給至該連續多級蒸餾

塔 C 的乙二醇作為該塔底組份 C_B 被回收。乙二醇產率以該碳酸乙二酯計係 99.5%。

在該等條件下實施長時期連續作業。1000 小時、2000 小時、3000 小時及 5000 小時後，每小時乙二醇產量係 2.439 噸、2.439 噸、2.439 噸及 2.439 噸，且因此作業極為穩定。

實例 3：

使用一與實例 1 中極為相似之連續多級蒸餾塔 C。然而，在該汽提段及濃縮段中，每一該等篩盤之孔數係約 550 個/平方米至 650 個/平方米，且開孔率係介於 6.5% 至 8.5% 之間。

將含有碳酸乙二酯 (8.20 噸/小時) 及甲醇 (莫耳比 $\text{MeOH}/\text{EC}=9$) 及一觸媒 (存於乙二醇中經熱脫水處理之 KOH ；以 EC 計 K 濃度為 0.1 重量%) 之起始材料連續進給至一連續多級蒸餾塔 A 中並實施反應性蒸餾，藉此以類似於實例 1 之反應結果製造碳酸二甲酯及乙二醇，連續取出具有乙二醇作為其主要組份之塔底組份 A_B 。該乙二醇係藉由使用連續多級蒸餾塔 C 及與實例 1 類似之方法蒸餾進行分離。

24 小時後可達成穩定的穩態作業。

以 5.852 噸/小時自該連續多級蒸餾塔 C 連續取出之塔底組份 C_B 包含 5.754 噸/小時乙二醇、及 0.098 噸/小時二乙二醇、觸媒組份及高沸點副產物。乙二醇在該塔底組份 C_B 中之濃度為 98.3 重量%。而且，99.8% 進給至該連續多級蒸餾塔 C 的乙二醇作為該塔底組份 C_B 被回收。乙二醇產率以該

碳酸乙二酯計為99.6%。

在該等條件下實施長時期連續作業。500小時、1000小時及1500小時後，每小時乙二醇產量為5.754噸、5.754噸及5.754噸，且因此作業極為穩定。

工業實用性

根據本發明，提供一種便宜且能夠以不少於1噸/小時、較佳不少於2噸/小時、更佳3噸/小時之量穩定長時期(例如，不少於1000小時、較佳不少於3000小時、更佳不少於5000小時)製造二醇之特定工業裝置及工業製造方法，其籍由採用環狀碳酸酯及脂肪族一元醇作為起始材料，將該等起始材料連續進給至一其中存在觸媒之連續多級蒸餾塔A，在該塔A中實施反應性蒸餾，自塔A上部部分連續取出呈氣態形式包含所製造碳酸二烷酯及脂肪族一元醇之低沸點反應混合物A_T，自塔A下部部分連續取出呈液體形式包含所製造二醇之高沸點反應混合物A_B，然後將該高沸點反應混合物A_B連續進給至連續多級蒸餾塔C用於分離出沸點較該高沸點反應混合物A_B中所包含之二醇為低之材料，作為塔頂組份C_T及側餾份組份C_S連續獲得沸點較該二醇為低之材料，並作為塔底組份C_B連續獲得實質上不含沸點較該二醇為低之材料的二醇。因此本發明工業上極為有用。

【圖式簡單說明】

圖1係展示較佳用於實施本發明之連續多級蒸餾塔C實例之示意圖，n₁級塔盤係安裝於一汽提段中，且若干塔盤安

裝於一濃縮段之下部部分中且規則填料係在上部部分中(總級數 n_2)，該等作為該塔之塔身部分中之內部構件，且一個煙囪式塔盤級係安裝於該濃縮部分中高於入口 1(應注意，在圖 1 中，除煙囪式塔盤以外該汽提段及該濃縮段中之塔盤皆省略)，且該塔下部部分之直徑 D_3 大於該濃縮段之直徑 D_1 ，其中設置有塔盤 $K(n_3$ 級)。

【主要元件符號說明】

1	入口
2	塔頂組份 C_T 之出口
3	塔底組份 C_B 之出口
4	側餾份組份 C_S 之出口
5	內部構件(填料)
6	熱交換器
7	再沸器
8	回流液體之入口
9	煙囪式塔盤
h	自一煙囪之開口至煙囪氣體出口之高度(公分)
L_1	連續多級蒸餾塔 C 汽提段之長度(公分)
L_2	連續多級蒸餾塔 C 濃縮段之長度(公分)
D_1	連續多級蒸餾塔 C 汽提段之內徑(公分)
D_2	連續多級蒸餾塔 C 濃縮段之內徑(公分)
K	塔盤

五、中文發明摘要：

本發明目的之一係提供一種用於藉由下列製造二醇之特定裝置及方法：採用環狀碳酸酯及脂肪族一元醇作為起始材料，將該等起始材料連續進給至一其中存在一觸媒之連續多級蒸餾塔A中，在該塔A中實施反應性蒸餾，自該塔A之上部部分連續取出呈氣態形式包含所製造碳酸二烷酯及該脂肪族一元醇之低沸點反應混合物A_T，自該塔A之下部部分連續取出呈液體形式含有所製造二醇之高沸點反應混合物A_B，將該高沸點反應混合物A_B連續進給至一連續多級蒸餾塔C中，將沸點較該高沸點反應混合物A_B中所含二醇之沸點為低之材料作為一塔頂組份C_T及一側餾份組份C_S蒸餾出來以便獲得一塔底組份C_B，將該塔底組份C_B連續進給至一連續多級蒸餾塔C中，並自該連續多級蒸餾塔C之一側餾份出口獲得作為側餾份組份E_S之二醇。此外，因此本發明目的之一係提供一種便宜且能以(例如)不少於1噸/小時、較佳不少於2噸/小時、更佳不少於3噸/小時之量穩定長時期(例如不少於1000小時、較佳不少於3000小時、更佳不少於5000小時)製造二醇之特定工業裝置及工業製造方法。根據本發明，上述目的可藉由使用具有一特定結構之連續多級蒸餾塔C並自側餾份出口取出液體組份來達成，該側餾份出口係安裝於具有一特定結構安裝於該連續多級蒸餾塔C之濃縮段內的煙囪式塔盤底部。

六、英文發明摘要：

200740734

96100825

ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

It is an object of the present invention to provide a specific apparatus and process for producing a diol by taking a cyclic carbonate and an aliphatic monohydric alcohol as starting materials, continuously feeding the starting materials into a continuous multi-stage distillation column A in which a catalyst is present, carrying out reactive distillation in the column A, continuously withdrawing a low boiling point reaction mixture A_T containing a produced dialkyl carbonate and the aliphatic monohydric alcohol from an upper portion of the column A in a gaseous form, continuously withdrawing a high boiling point reaction mixture A_B containing a produced diol from a lower portion of the column A in a liquid form, continuously feeding the high boiling point reaction mixture A_B into a continuous multi-stage distillation column C, distilling off material having a lower boiling point than that of the diol contained in the high boiling point reaction mixture A_B as a column top component C_T and a side cut component C_S so as to obtain a column bottom component C_B , continuously feeding the column bottom component C_B into a continuous multi-stage distillation column C, and obtaining the diol as a side cut component E_S from a side cut outlet of the continuous multi-stage distillation column C. Moreover, it is an object to thus provide a specific industrial apparatus and industrial production process that are inexpensive and, for example, enable the diol to be produced in an amount of not less than 1 ton / hr, preferably not less than 2 tons / hr, more preferably not less than 3 tons / hr, stably for a prolonged period of time (e.g. not less than 1000 hours, preferably not less than 3000 hours,

more preferably not less than 5000 hours). According to the present invention, the above objects can be attained by using a continuous multi-stage distillation column C having a specified structure, and withdrawing a liquid component from the side cut outlet, which is
5 installed at the bottom of a chimney tray having a specified structure installed in an enrichment section of the continuous multi-stage distillation column C.

十、申請專利範圍：

1. 一種製造二醇之工業方法，其中二醇係藉由以下製造：
採用環狀碳酸酯及脂肪族一元醇作為起始材料，將該等起始材料連續進給至一其中存在一觸媒之連續多級蒸餾塔A，在該塔A中實施反應性蒸餾，自該塔A之上部部分連續取出呈氣態形式之一包含所製造之碳酸之二烷酯及該脂肪族一元醇之低沸點反應混合物A_T，自該塔A之下部部分連續取出呈液體形式之一包含所製造之二醇之高沸點反應混合物A_B，然後將該高沸點反應混合物A_B連續進給至一連續多級蒸餾塔C以分離出沸點較該高沸點反應混合物A_B所含二醇之沸點為低之材料，連續獲得作為一塔頂組份C_T及側餾份組份C_S之沸點較該二醇為低之材料，並連續獲得作為一塔底組份C_B之實質上不含沸點較該二醇為低之材料的二醇，其中該改良包括：

(a) 該連續多級蒸餾塔C包含一連續多級蒸餾塔，該連續多級蒸餾塔包含一具有長度L₁(公分)、內徑D₁(公分)及在其內部級數為n₁之內部構件之汽提段及一具有長度L₂(公分)、內徑D₂(公分)及在其內部級數為n₂之內部構件之濃縮段，其中L₁、D₁、n₁、L₂、D₂及n₂滿足下式(1)至(9)：

$$300 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$50 \leq D_1 \leq 700 \quad (2)$$

$$3 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$3 \leq n_1 \leq 30 \quad (4)$$

$$1000 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 500 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7)$$

$$20 \leq n_2 \leq 100 \quad (8) \text{ 及}$$

$$D_2 \leq D_1 \quad (9);$$

(b) 該連續多級蒸餾塔 C 之該濃縮段具有至少一個安裝於其內部作為內部構件之煙囪式塔盤，該煙囪式塔盤具有一或多個安裝於其內部之煙囪，各煙囪具有一橫截面積 S (平方公分) 滿足式 (10) 之開口：

$$200 \leq S \leq 1000 \quad (10),$$

且每一該等煙囪應使自該煙囪之該開口至該煙囪之一氣體出口之高度 h (公分) 滿足式 (11)：

$$10 \leq h \leq 80 \quad (11); \text{ 及}$$

(c) 一側餾份出口係連接至該連續多級蒸餾塔 C 之該煙囪式塔盤的液體收集部分。

2. 如請求項 1 之方法，其中該二醇之產量不少於 1 噸/小時。
3. 如請求項 1 或 2 之方法，其中在該汽提段最低部分中之內部構件的下部部分中進一步設置複數個 (n_3 級) 塔盤 K，該汽提段係位於該連續多級蒸餾塔 C 之下部部分中，自該等塔盤 K 之最上級連續取出一液體，並在一再沸器中提供蒸餾所需熱量後，使該加熱液體自一進給埠返回至該蒸餾塔 C，該進給埠係設置於該等塔盤 K 最上級與該汽提段最低部分中之內部構件之間，同時將剩餘液體依次進給至一下部塔盤。

4. 如請求項3之方法，其中每一該等塔盤K皆係一擋板式塔盤。
5. 如請求項3之方法，其中該連續多級蒸餾塔C之其中存在該等塔盤K處之內徑 D_3 滿足 $D_1 \leq D_3$ 。
6. 如請求項3之方法，其中該連續多級蒸餾塔C之 L_1 、 D_1 、 L_1/D_1 、 n_1 、 L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 及 n_3 分別滿足 $500 \leq L_1 \leq 2000$ 、 $70 \leq D_1 \leq 500$ 、 $5 \leq L_1/D_1 \leq 20$ 、 $5 \leq n_1 \leq 20$ 、 $1500 \leq L_2 \leq 4000$ 、 $70 \leq D_2 \leq 400$ 、 $15 \leq L_2/D_2 \leq 40$ 、 $30 \leq n_2 \leq 90$ 及 $3 \leq n_3 \leq 20$ 。
7. 如請求項1至2中任一項之方法，其中在該連續多級蒸餾塔C之汽提段中的內部構件及該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或填料。
8. 如請求項7之方法，其中在該連續多級蒸餾塔C之汽提段中之內部構件係塔盤，且在該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或規則填料。
9. 如請求項7之方法，其中該塔盤係一篩盤。
10. 如請求項9之方法，其中該篩盤在其篩部分具有100個孔/平方米至1000個孔/平方米，且每一孔之橫截面積係介於0.5平方公分至5平方公分之間。
11. 如請求項9之方法，其中在該連續多級蒸餾塔C之濃縮段中該篩盤之開孔率(一個塔盤級中孔之總橫截面積與該塔盤面積之比率)係介於2%至15%之間。
12. 如請求項9之方法，其中在該連續多級蒸餾塔C之濃縮段中該篩盤之開孔率(一個塔盤級中孔之總橫截面積與該塔

盤面積之比)係介於1.5%至12%之間。

13. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該煙囪式塔盤之開孔率(該煙囪中開口之總橫截面積與包括該開口之總橫截面積在內之該煙囪式塔盤的面積之比)係介於10%至40%之間。
14. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該連續多級蒸餾塔C具有介於150°C至250°C之間之塔底部溫度。
15. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該連續多級蒸餾塔C具有介於50000 Pa至300000 Pa之間之塔頂部壓力。
16. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該連續多級蒸餾塔C具有介於0.3至5之間之回流比。
17. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該二醇在該塔頂組份C_T中之含量不超過100 ppm。
18. 如請求項1至2中任一項之方法，其中該二醇在該側餾份組份C_S中之含量不超過進給至該連續多級蒸餾塔C之二醇的0.5%。
19. 一種連續多級蒸餾塔，其係一連續多級蒸餾塔C，其用於藉由以下製造二醇：採用環狀碳酸酯及脂肪族一元醇作為起始材料，將該等起始材料連續進給至一其中存在一觸媒之連續多級蒸餾塔A中，在該塔A中實施反應性蒸餾，自該塔A之上部部分連續取出呈氣態形式之含有所製造之碳酸二烷酯及該脂肪族一元醇之低沸點反應混合物A_T，自該塔A之下部部分連續取出呈液體形式之包含所製造之二醇之高沸點反應混合物A_B，然後將該高沸點

反應混合物 A_B 連續進給至一連續多級蒸餾塔 C 中以分離出沸點較該高沸點反應混合物 A_B 中所含二醇之沸點為低之材料，連續獲得作為一塔頂組份 C_T 及一側餾份組份 C_S 之沸點較二醇為低之材料，並連續獲得作為一塔底組份 C_B 之實質上不包含沸點較二醇為低之材料的二醇，其中該改良包括：

(a) 該連續多級蒸餾塔 C 包含一蒸餾塔，該蒸餾塔包含一具有長度 L_1 (公分)、內徑 D_1 (公分) 及一位於其內部級數為 n_1 之內部構件之汽提段及一具有長度 L_2 (公分)、內徑 D_2 (公分) 及位於其內部級數為 n_2 之內部構件之濃縮段，其中 L_1 、 D_1 、 n_1 、 L_2 、 D_2 及 n_2 滿足下式(1)至(9)：

$$300 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$50 \leq D_1 \leq 700 \quad (2)$$

$$3 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$3 \leq n_1 \leq 30 \quad (4)$$

$$1000 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 500 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7)$$

$$20 \leq n_2 \leq 100 \quad (8) \text{ 及}$$

$$D_2 \leq D_1 \quad (9) ;$$

(b) 該連續多級蒸餾塔 C 之濃縮段具有至少一個安裝於其內部作為內部構件之煙囪式塔盤，該煙囪式塔盤具有一或多個安裝於其內部之煙囪，各煙囪具有一橫截面積 S (平方公分)滿足式(10)之開口：

$$200 \leq S \leq 1000 \quad (10),$$

且每一該等煙囪應使自該煙囪之該開口至該煙囪之一氣體出口之高度 h (公分)滿足式(11)：

$$10 \leq h \leq 80 \quad (11); \text{ 及}$$

(c) 一側餾份出口係連接至該連續多級蒸餾塔 C 之該煙囪式塔盤之液體收集部分。

20. 如請求項 19 之連續多級蒸餾塔，其中在該汽提段最低部分中之內部構件的下部部分中進一步設置複數個(n_3 級)塔盤 K，該汽提段係位於該連續多級蒸餾塔 C 之下部部分中，自該等塔盤 K 之最上級連續取出一液體，並在一再沸器中提供蒸餾所需熱量後，使該加熱液體自一進給埠返回至該蒸餾塔 C，該進給埠係設置於該等塔盤 K 最上級與該汽提段最低部分中之內部構件之間，同時將剩餘液體依次進給至一下部塔盤。
21. 如請求項 20 之連續多級蒸餾塔，其中每一該等塔盤 K 係一擋板式塔盤。
22. 如請求項 20 或 21 之連續多級蒸餾塔，其中該塔之其中存在該等塔盤 K 處之內徑 D_3 滿足 $D_1 \leq D_3$ 。
23. 如請求項 19 至 21 中任一項之連續多級蒸餾塔，其中 L_1 、 D_1 、 L_1/D_1 、 n_1 、 L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 及 n_3 分別滿足 $500 \leq L_1 \leq 2000$ 、 $70 \leq D_1 \leq 500$ 、 $5 \leq L_1/D_1 \leq 20$ 、 $5 \leq n_1 \leq 20$ 、 $1500 \leq L_2 \leq 4000$ 、 $70 \leq D_2 \leq 400$ 、 $15 \leq L_2/D_2 \leq 40$ 、 $30 \leq n_2 \leq 90$ 及 $3 \leq n_3 \leq 20$ 。
24. 如請求項 19 至 21 中任一項之連續多級蒸餾塔，其中在該

汽提段之汽提段中之內部構件及該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或填料。

25. 如請求項24之連續多級蒸餾塔，其中在該汽提段中之內部構件係塔盤，且在該濃縮段中除該煙囪式塔盤以外之內部構件係塔盤及/或規則填料。
26. 如請求項24之連續多級蒸餾塔，其中該塔盤項一篩盤。
27. 如請求項26之連續多級蒸餾塔，其中該篩盤在其篩部分中具有100個孔/平方米至1000個孔/平方米，且每一孔之橫截面積係介於0.5平方公分至5平方公分之間。
28. 如請求項26之連續多級蒸餾塔，其中在該汽提段中該篩盤之開孔率(一個塔盤級中孔之總橫截面積與該塔盤面積之比率)係介於2%至15%之間。
29. 如請求項26之連續多級蒸餾塔，其中在該濃縮段中該篩盤之開孔率(一個塔盤級中孔之總橫截面積與該塔盤面積之比率)係介於1.5%至12%之間。
30. 如請求項19至21中任一項之連續多級蒸餾塔，其中該煙囪式塔盤之開孔率(該等煙囪中開口之總橫截面積與包括該開口之總橫截面積在內的該煙囪式塔盤之面積之比)係介於10%至40%之間。

十一、圖式：

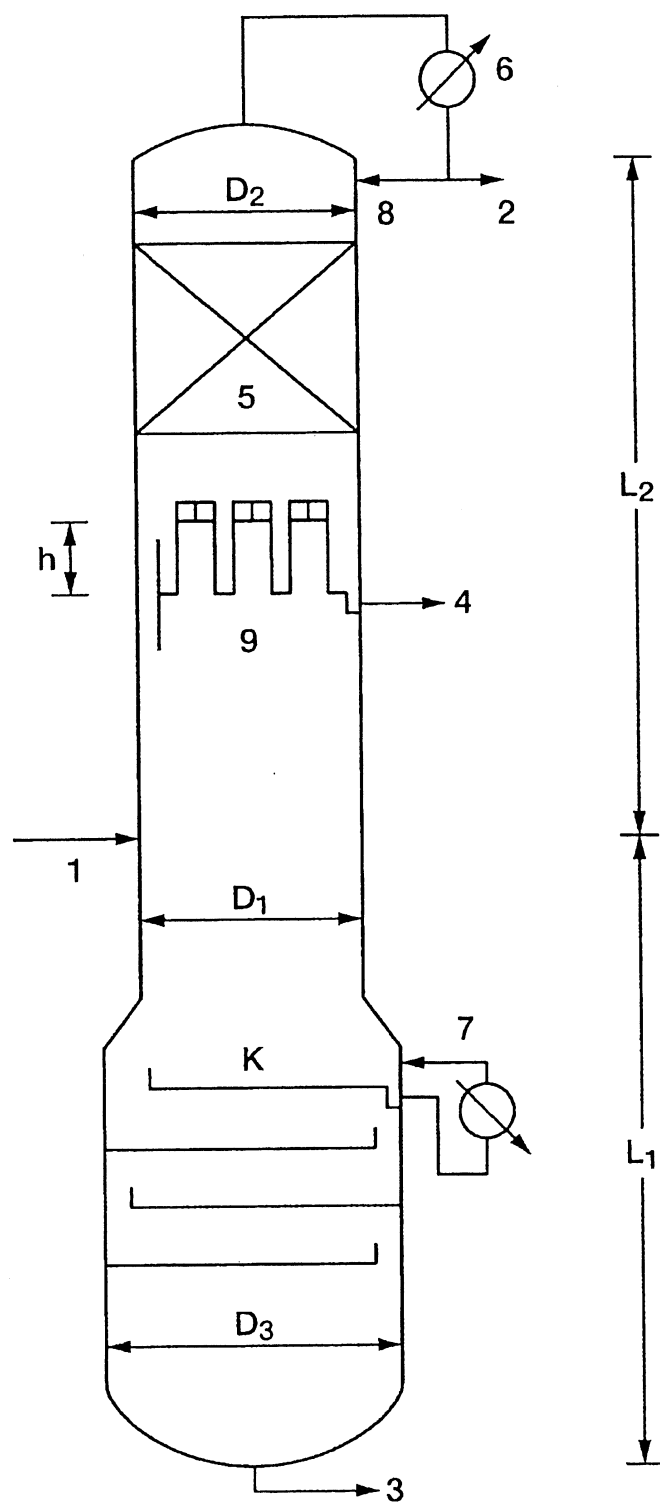


圖 1

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 | 入口 |
| 2 | 塔頂組份 C_T 之出口 |
| 3 | 塔底組份 C_B 之出口 |
| 4 | 側餾份組份 C_S 之出口 |
| 5 | 內部構件(填料) |
| 6 | 熱交換器 |
| 7 | 再沸器 |
| 8 | 回流液體之入口 |
| 9 | 煙囪式塔盤 |
| h | 自一煙囪之開口至煙囪氣體出口之高度(公分) |
| L_1 | 連續多級蒸餾塔C汽提段之長度(公分) |
| L_2 | 連續多級蒸餾塔C濃縮段之長度(公分) |
| D_1 | 連續多級蒸餾塔C汽提段之內徑(公分) |
| D_2 | 連續多級蒸餾塔C濃縮段之內徑(公分) |
| K | 塔盤 |

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)