

# 發明專利說明書

99.4.12

中文說明書替換本(99年4月)

(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：094107161

※ 申請日期：94.03.09.

※IPC 分類：C07C 67/16 (2006.01)

## 一、發明名稱：(中文/英文)

製備碳酸二烷酯之方法

PROCESS FOR MAKING DIALKYL 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 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. J 揚 由

RYU, J. YONG

2. 亞拉漢 P 吉賓

GELBEIN, ABRAHAM P.

國 籍：(中文/英文)

1.-2.均美國 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；2004年04月08日；10/821,225

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】

本發明係關於一種製備碳酸二烷酯、尤其C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>碳酸二烷酯之方法，其中反應與反應物及碳酸酯產物之分離同時發生。更特定言之，本發明係關於一種方法，其中醇與尿素及/或胺基甲酸烷酯在錯合物催化劑之存在下反應。更特定言之，本發明係關於一種方法，其中移除饋料流雜質以產生穩定催化劑效能、改良之反應速率及設備之無故障下游操作。

### 【先前技術】

碳酸二烷酯係重要商業化合物，其中最重要的係碳酸二甲酯(DMC)。碳酸二甲酯用作甲基化劑及羧基化劑且用作製備聚碳酸酯之原料。其亦可用作溶劑以替代諸如氯苯之鹵化溶劑。雖然當前碳酸二甲酯及碳酸二乙酯兩者之價格過於昂貴而不能用作燃料添加劑，但是兩者均可用作再重組汽油中之氧化劑及辛烷組份。碳酸二甲酯具有比MTBE(甲基第三丁基醚)或TAME(第三戊基甲基醚)更十分高之氧含量(53%)，且因此幾乎無需相同的量即可達成相同效應。其具有為130之研究法辛烷值(RON)且揮發性小於MTBE或TAME中之任一者。其具有舒適之氣味，且不像醚類，其更易於生物降解。

在較老的商業方法中，碳酸二甲酯係自甲醇及碳醯氯製備。由於碳醯氯之極度毒性及成本，曾努力開發更好、非基於碳醯氯之方法。

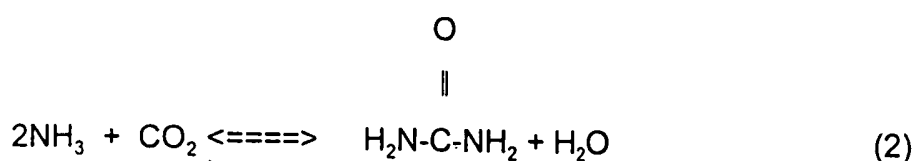
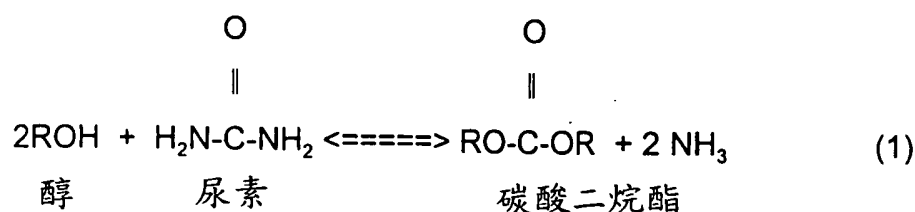
在一新商業方法中，碳酸二甲酯係自甲醇、一氧化碳、分子氧及氯化亞銅經由氧化性羰基化反應於兩步驟淤漿方法中產生。此一方法揭示於EP 0 460 735 A2中。該方法之主要缺點係低生產速率、產物及反應物分離之高成本、副產物之形成、高再循環要求及對抗腐蝕反應器及加工管線之需要。

另一新方法揭示於EP 0 742 198 A2及EP 0 505 374 B1中，其中碳酸二甲酯係經由形成亞硝酸甲酯代替上文所述之甲氧基氯化銅而製備。副產物為氧化氮、二氧化碳、甲酸甲酯等。自反應器之產物流中之碳酸二甲酯係藉由溶劑萃取蒸餾法使用草酸二甲酯作為溶劑以破壞共沸混合物而分離。雖然該化學處理看似簡單且改良了生產速率，但該方法由於許多物質之分離、方法各流段之平衡物質、複雜之方法控制及對危險化學品亞硝酸甲酯之處理而十分複雜。

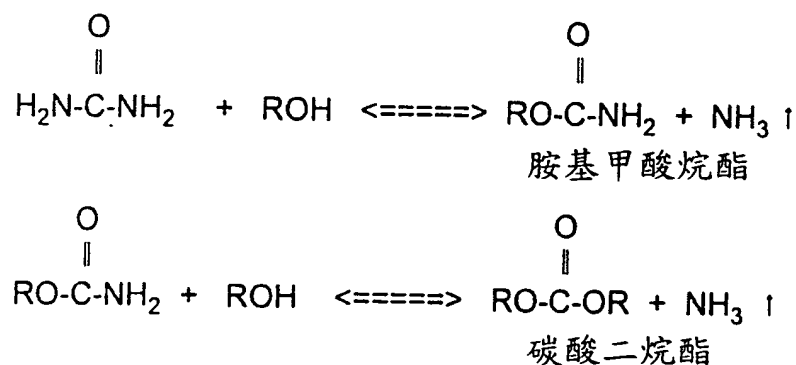
在另一商業方法中，碳酸二甲酯係自甲醇及二氧化碳於兩步驟方法中產生。在第一步驟中，藉由使環氧化物與二氧化碳反應而製備，如美國專利第4,786,741號、第4,851,555號及第4,400,559號中所揭示。在第二步驟中，藉由環碳酸酯與甲醇之交換反應，碳酸二甲酯隨乙二醇一起製備。參見例如Y. Okada等人，"Dimethyl Carbonate Production for Fuel Additives", ACS, Div. Fuel Chem., Preprint, 41(3), 868, 1996及John F. Knifton等人，"Ethylene Glycol-Dimethyl Carbonate Cogeneration", Journal of Molecular Chemistry，

第67卷，第389-399頁，1991。雖然該方法具有其優點，但環氧化物與二氧化碳之反應速率慢且需要高壓。此外，環碳酸酯與甲醇之交換反應受平衡之限制且甲醇及碳酸二甲酯形成之共沸物使得分離較為困難。

已知碳酸二烷酯可藉由使諸如甲醇之初級脂族醇與尿素(1)在各種異質及同質催化劑(諸如二甲氧化二丁基錫、四苯基錫等)之存在下反應來製備。參見例如P. Ball等人，"Synthesis of Carbonates and Polycarbonates by Reaction of Urea with Hydroxy Compounds", *Cl Mol. Chem.*，第1卷，第95-108頁，1984。氨為一共產物且其可以下列反應序列再循環至尿素(2)。

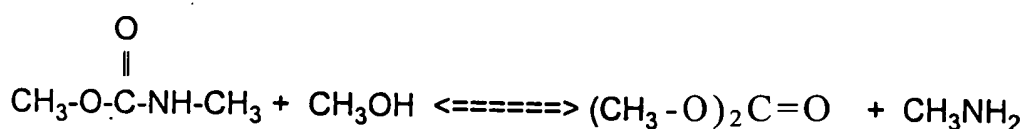
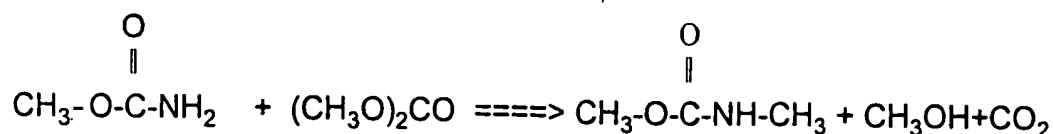


胺基甲酸酯在低溫下產生接著在高溫下產生碳酸二烷酯，在兩步驟中均產生氨。



如所述，上文之兩個反應在反應條件下可逆。有機錫化合物催化活性之順序為  $\text{R}_4\text{Sn} < \text{R}_3\text{SnX} < \text{R}_2\text{SnX}_2$ ，其中  $\text{X} = \text{Cl}$ 、 $\text{RO}$ 、 $\text{RCOO}$ 、 $\text{RCOS}$ 。報道了二烷基錫(IV)化合物之最大反應速率及副產物之最小形成。對於大多數催化劑(路易斯酸)而言，若反應係在適當共催化劑(路易斯鹼)之存在下進行，則要求較高之催化活性。例如，用於諸如二甲氧化二丁基錫、氧化二丁基錫等之有機錫(IV)催化劑之較佳共催化劑為三苯基磷及4-二甲胺吡啶。然而，藉由胺基甲酸二烷酯之合成中所採用之有機錫化合物(諸如二甲氧化二丁基錫或氧化二丁基錫)亦便利了中間體胺基甲酸烷酯及尿素至異氰酸( $\text{HNCO}$ )或異三聚氰酸( $(\text{HNCO})_3$ )及醇或氨(尿素分解之共產物)之熱分解。WO 95/17369揭示了一種利用P. Ball等人所公佈之化學處理及催化劑在兩步驟中自醇類及尿素製備例如碳酸二甲酯之碳酸二烷酯之方法。在第一步驟中，使醇與尿素反應以至被胺基甲酸烷酯。在第二步驟中，藉由進一步使胺基甲酸烷酯與醇在高於第一步驟之溫度下反應而製備碳酸二烷酯。藉由採用高壓釜反應器來執行該等反應。然而，當甲醇與胺基甲酸甲酯或尿素反應時，諸如N-甲基氨基甲酸酯(N-MMC)及N-烷基脲之N-烷基副

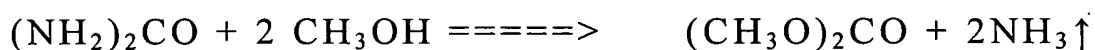
產物亦根據下列反應而產生：



碳

酸二烷酯以基於反應器溶液之總胺基甲酸酯及醇含量之1及3重量%之間之量存在於反應器中以使副產物之形成降至最低。

在美國專利第6,010,976號中，碳酸二甲酯(DMC)自尿素及甲醇以高產率於單一步驟中在高沸點醚類及一新穎同質錫錯合催化劑之存在下合成。



醚溶劑亦用作錯合劑以自二甲氧化二丁基錫或氧化二丁基錫就地形成同質錯合催化劑。

DMC方法中所涉及之物質之分離由於經濟原因對於DMC之商業生產十分重要。EP 0 742 198 A1及US 5,214,185中揭示藉由使用草酸二甲酯(DMOX)作為萃取溶劑而自甲醇及DMC之蒸氣混合物中分離DMC。由於DMOX之高熔點(54°C)，因此使用DMOX係不方便的且增加了分離之額外成本。

尿素及醇類均具高吸濕性。尿素含有胺基甲酸銨雜質。因此，水及胺基甲酸銨為尿素及醇饋料中之雜質。已發現

尿素及醇饋料中之雜質(諸如水、胺基甲酸銨等)導致催化劑鈍化及管線堵塞於反應器之頂部蒸氣流之冷卻區段(冷凝器)中之冷卻點。水導致含烷氧基之催化劑鈍化，舉例而言，有機錫錯合物分子上之甲氧基與水分子高度反應，導致錫原子與甲氧基之氧原子之間之鍵水解。由於胺基甲酸銨之沈積，胺基甲酸銨導致控制碳酸二烷基酯製備反應器中背壓及自二烷基反應器之產物蒸氣流之冷卻系統(冷凝器)堵塞之問題。

### 【發明內容】

簡言之，本發明係一種製備碳酸二烷基酯之改良之方法，其包含下列步驟：

- (a)將含有尿素、醇、水及胺基甲酸銨之物流饋入至第一反應區；
- (b)同時在該第一反應區中，
  - (i)使水與尿素反應以形成胺基甲酸銨，
  - (ii)使饋料中之胺基甲酸銨及自水與尿素反應而產生胺基甲酸銨分解為氨及二氧化碳，及
- (c)將氨、二氧化碳及該醇作為第一塔頂產物自該第一反應區中移除；
- (d)自該第一反應區移除尿素及該醇；
- (e)將該尿素及該醇饋入至第二反應區；
- (f)使該醇與尿素在包含二烷基甲氧化物之有機錫錯合物的同質催化劑之存在下於高沸點溶劑中反應以形成碳酸二烷基酯，及



(g)自該第二反應區中移除碳酸二烷酯及該醇。

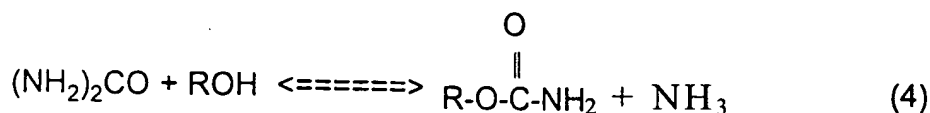
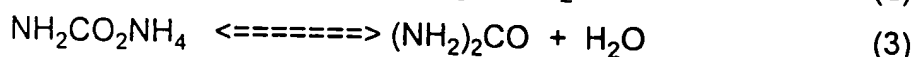
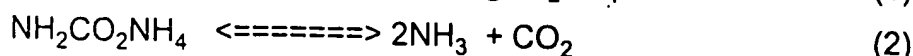
藉由使醇(較佳 $C_1$ - $C_3$ 醇)與尿素或胺基甲酸烷酯或兩者在有機錫化合物與作為溶劑之高沸點電子供體化合物之錯合物(較佳二烷氧化二丁基錫錯合物及高沸點含氧有機溶劑)之存在下反應來製備碳酸二烷酯，其中該反應較佳在蒸餾釜或攪拌槽反應器之再煮器中進行同時蒸餾碳酸二烷酯。藉由移除水及胺基甲酸銨、N-烷基化副產物及少量餾份之胺基甲酸烷酯來純化尿素及醇饋料。

藉由使水與尿素在具有預備反應區之預反應器中反應來移除水。胺基甲酸銨藉由在預反應器中分解為氨及二氧化碳而得以移除。此外，尿素在預反應器中部分且選擇性地轉化為胺基甲酸烷酯，其導致主反應器中更快之反應速率、自碳酸二烷酯回收單元或管柱至主反應器之醇再循環之減少及在子、主反應器之頂部物流中碳酸二烷酯之更高濃度。在自主反應器之頂部物流中碳酸二烷酯之更高濃度降低了分離碳酸二烷酯之成本。

### 【實施方式】

藉由使水與尿素在預反應器中反應來移除尿素及醇饋料中之水雜質，而胺基甲酸銨藉由在預反應器中分解為氨及二氧化碳而得以移除。預反應器必須在對分解有利之條件下操作以使氨及二氧化碳可作為蒸氣而移除。若分解不完全，則未轉化之胺基甲酸銨將進入主反應器且可轉化為尿素及水，由於其分解為氨及二氧化碳導致催化劑之鈍化。尿素在預反應器中部分轉化為胺基甲酸烷酯。於預反應器

中發生下列必需之反應：



由於上文四個反應為平衡反應且必須同時出現於預反應器中之預備反應區中，控制預反應器及主反應器之溫度及壓力係重要的。在預反應器中，反應(1)、(2)、(3)及(4)在200至380°F、較佳250至350°F之溫度下於預反應器中之液相中進行。預反應器頂部壓力之較佳範圍為約30至300 psig。然而，頂部壓力主要取決於預反應器管柱所要之溫度及反應器中液體組合物。在無催化劑之狀況下反應(4)進入平衡，但在承載於惰性支持物諸如矽石、高溫(>850°C)煅燒氧化鋁之催化劑(諸如二烷氧化二丁基錫錯合催化劑之催化劑及諸如氧化鋅、氧化錫、氧化鈦、氧化鋯、氧化鉬、滑塊石、碳酸鈣、碳酸鋅氫氧化物、碳酸鋯氫氧化物等之弱酸性或鹼性異質催化劑)之存在下反應更快。在特定條件下，預備反應區中液相中尿素之較佳濃度小於約80 wt.%，較佳為50 wt.%。氮及二氧化碳之部分壓力必須保持低於胺基甲酸銨之分解壓力以實現胺基甲酸銨之分解。亦非常希望較佳將產物、氮及二氧化碳以蒸氣混合物形式連同醇及所採用的視情況之任何惰性汽提氣體一起有效地自預反應器之預備反應區移除。若需要，則醇蒸氣可用作唯一汽提

氣體。因此，改良之處係在製備碳酸二烷酯之方法中藉由包含具有作為雜質之水及胺基甲酸銨的尿素及醇之反應物反應，其包含下列步驟：

(a)將包含尿素及醇之反應物饋入至主反應區中；

(b)將有機錫化合物及高沸點含電子供體原子之溶劑饋入至該主反應區中；且

(c)同時在該主反應區中

(i)使醇與尿素在該有機錫化合物及該高沸點含電子供體原子之溶劑之存在下反應以製備碳酸二烷酯；及

(ii)將碳酸二烷酯及氨作為蒸氣自該主反應區中移除，其中改良係在主反應區之前使用預備反應區以自該等反應物移除水及胺基甲酸銨，其藉由首先在使該水與尿素反應以形成胺基甲酸銨並使胺基甲酸銨分解為氨及二氧化碳之條件下饋入該等反應物且在於步驟(b)中饋入反應物之前自該等反應物移除氨及二氧化碳，較佳在200至380°F，更佳250至350°F範圍內之溫度下且較佳於液相中之條件下。在預備反應區中，較佳一部分尿素與醇反應形成胺基甲酸酯。

製備碳酸二烷酯之方法之一較佳實施例包含下列步驟：

(a)將尿素、C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>醇饋入至預反應區中；

(i)於預反應區中清除饋料中之雜質；

(ii)將氨、二氧化碳及醇作為蒸氣移除；

(iii)使一部分尿素與醇反應以製備胺基甲酸酯；及

(iv) 移除含有胺基甲酸烷酯、尿素及醇之液體流以引入至主反應區中；

(b) 將有機錫化合物及高沸點含電子供體原子之溶劑饋入至該主反應區中；

(c) 同時在該主反應區中

(i) 使  $C_1$ - $C_3$  醇、尿素及胺基甲酸烷酯在該有機錫化合物及該高沸點含電子供體原子之溶劑之存在下反應以製備碳酸二烷酯；且

(ii) 將碳酸二烷酯及氨、醚、二氧化碳、胺基甲酸  $N$ -烷基酯及胺基甲酸烷酯作為蒸氣自該主反應區中移除；及

(d) 在該第三清除反應區中，將自主反應器之蒸氣流分離出之胺基甲酸  $N$ -烷基酯及於主反應區之液體反應介質之小滑流中之胺基甲酸  $N$ -烷基酯轉化為該雜環化合物  $((RNCO)_3$ ，其中  $R$  為  $H$  或  $C_nH_{2n+1}$  且  $n = 1, 2$  或  $3$ ) 且將胺基甲酸烷酯轉化為碳酸二烷酯；

(i) 將雜環化合物作為固體自該第三反應區物流中移除；

(ii) 使殘餘液體流返回主反應區及清除反應區，且

(iii) 將氨、醇及碳酸二烷酯作為頂部蒸氣流來移除。

該實施例提供下列改良，其包括預備反應區之使用以較佳在  $200$  至  $380^\circ F$ 、更佳在  $250$  至  $350^\circ F$  範圍內之溫度下且較佳於液相中自該尿素及醇移除水及胺基甲酸銨，及清除反應區之使用以在  $300$  至  $400^\circ F$  範圍內之溫度下於液相中將副

產物胺基甲酸N-烷基酯烷基酯轉化為雜環化合物從而作為固體自系統移除。

較佳預反應器為雙直徑管柱反應器(下部區段直徑較寬)。將醇中之尿素饋料溶液引入較窄直徑上部區段之中部區段處之管柱預反應器中。尿素饋料中之胺基甲酸銨分解為氨及二氧化碳。在50至350 psig下管柱之溫度維持在約200至約380°F。輕反應產物氨及二氧化碳作為頂部蒸氣流隨醇蒸氣一起自管柱移除。饋料流中之尿素在該預反應器中至少部分轉化為胺基甲酸烷酯。該反應放熱。尿素之轉化大於10%，較佳大於50%。尿素至胺基甲酸烷酯之轉化可在無錯合催化劑之狀況下進行。但在存在催化劑時轉化速率更快。

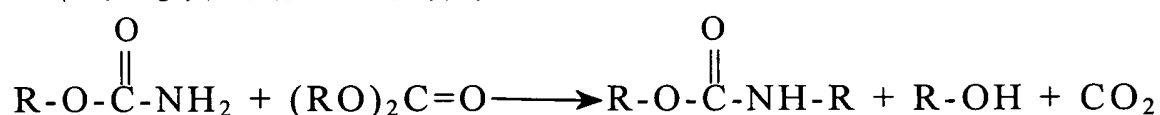
移除饋料流中之水及胺基甲酸銨雜質解決了與保持催化劑於活性狀態、控制蒸餾塔之頂部壓力及藉由胺基甲酸銨沈積引起的主反應器頂部蒸氣流冷卻區之堵塞相關聯之問題。饋料中雜質之清除在雙直徑蒸餾塔之預反應器中進行。移除饋料流中之雜質為預反應器之主要目的。進一步改良藉由於預反應器中將尿素至少部分轉化為胺基甲酸烷酯而實現，其由於主反應器頂部流中碳酸二烷酯之較高濃度而導致主反應器中製備碳酸二烷酯之更快反應速率、自碳酸二烷酯回收單元至主反應器之醇再循環之減少。在碳酸二烷酯之製備中，主反應器頂部物流中碳酸二烷酯之較高濃度降低了碳酸二烷酯之分離成本。

其中形成碳酸二烷酯之主反應器為配備有一熱交換器之

攪拌槽反應器，以回收自主反應器之產物蒸氣流之潛熱。所回收之熱量用於使醇自醇回收管柱再循環至主反應器。非必需但視情況可對液體反應介質進行機械攪拌。在本發明中，非習知地操作主反應器之反應/蒸餾塔以使非所要之N-烷基化副產物作為頂部產物流之部分自液體反應區移除，其使副產物維持在最小含量以使反應器可在恆定的液體含量下操作，而在連續的反應器操作之延長之時期內不會以非所要副產物填充液體反應區。碳酸二烷酯之成功商業製備高度需要此狀況。液體介質中低濃度之尿素、胺基甲酸烷酯及碳酸二烷酯用於使N-烷基化副產物之形成速率降至最低，其藉由使用較高濃度的高沸點溶劑(諸如三乙二醇二甲醚)來實現。然而，若胺基甲酸烷酯之濃度太低，則可出現無法接受之DMC低空間產率。

為避免主反應器中諸如胺基甲酸N-烷基酯烷基酯及雜環化合物之副產物之積聚，發現藉由控制主反應器蒸氣流之蒸流管柱之溫度及壓力兩者，胺基甲酸N-烷基酯烷基酯可連續自液體反應介質中蒸餾出而同時執行碳酸二烷酯製備反應，且轉化為可作為固體自系統移除之雜環化合物。換言之，吾人發現可在穩態反應器操作條件下維持主反應區之特定液體反應體積中的胺基甲酸N-烷基酯烷基酯及雜環化合物之穩定濃度。亦發現維持主反應器任何內部之表面溫度低於約550°F、較佳低於450°F十分有望使主反應區中雜環化合物之形成降至最低。胺基甲酸N-烷基酯烷基酯至雜環化合物之轉化藉由採用第三清除反應區來執行。

用於該目的之較佳清除反應器為一配備有附加蒸餾塔、冷凝器及回流槽之攪拌槽反應器。藉由操作自主反應區之蒸氣溫度處於高於約255°F、較佳高於265°F之管柱溫下，使由胺基甲酸烷酯與碳酸二烷酯在主反應區中之烷基化而產生之副產物胺基甲酸N-烷基酯烷基酯作為頂部蒸氣流之一部分隨其它產物連續移除。



胺基甲酸N-烷基酯烷基酯自主反應器之頂部物流分離且引入清除反應器中。清除反應器較佳在330至400°F範圍內之液體反應介質溫度下操作。控制管柱溫及管柱頂部壓力以使頂部蒸氣流不含有胺基甲酸N-烷基酯烷基酯係重要的。通常，清除反應器在高於主反應器中之反應溫度及頂部壓力至少2°F及5 psig的反應溫度及頂部壓力下操作。

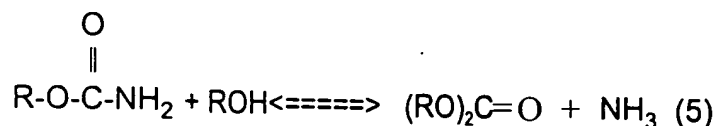
本發明中所揭示的移除副產物之技術可延伸至先前技術，諸如U.S. 6,359,163 B2 (2002)及WO 95/17369 (1995)、U.S. 6,031,122 (2000)及EP 1167339 (2002)自尿素及醇產生碳酸二烷酯，無論溶劑是否用於主反應器及清除反應器中。

對於諸如碳酸二丙酯、碳酸二丁酯等之較重碳酸烷酯之生產，將胺基甲酸N-烷基酯烷基酯作為頂部物流之部分自主反應器移除變得困難。因此，液體滑流大量移出主反應器至清除反應器中。將該滑流中之胺基甲酸N-烷基酯烷基酯在如本發明所揭示之清除反應器中轉化為可分離之高沸點物質。移除清除反應器底部物流中之高沸點廢料之後，

殘餘液體流可返回主反應器及清除反應器。

各種物理設備可用作預反應器。此等包括蒸餾管柱反應器、攪拌槽反應器、氣泡反應器、管狀反應器、沸點反應器或其任何組合。較佳設備為蒸餾管柱反應器，其中在反應/蒸餾條件下執行反應。不管反應(1)、(2)及(3)之平衡性質，採用蒸餾管柱反應器允許推動三個反應向右，意即，完全移除饋料流中之水及胺基甲酸銨。尿素在預反應器中根據平衡反應(4)部分轉化為胺基甲酸烷酯。藉由將氨作為頂部氣體混合物自反應區移除，亦可迫使反應(4)向反應之右側進行。由於尿素與醇之反應產生碳酸二烷酯之反應於兩步驟中進行且反應(4)為第一步驟，因此尿素至胺基甲酸烷酯之部分轉化增加了主反應器中胺基甲酸烷酯至碳酸二烷酯之轉化速率且導致主反應器頂部物流中之碳酸二烷酯之更高濃度。

碳酸二烷酯形成之反應如下：



反應(5)於主反應器中在高沸點溶劑之存在下以反應/蒸餾模式進行以建立用於一旦產生碳酸二烷酯即將其自反應介質中快速移除之有利條件。由於化學熱力學，與於預反應器中形成胺基甲酸烷酯之速率相比，於主反應器中形成



碳酸二烷酯之速率對主反應器反應介質中氨之濃度更為敏感。形成碳酸二烷酯之速率變得更快，若在胺基甲酸烷酯之特定濃度下，則在主反應器液體反應介質中具有更低氨濃度。在約環境壓力至150 psig、較佳30至120 psig之壓力下，主反應器中反應介質之溫度為約300至約450°F，較佳為約320至400°F，最佳為約330至360°F。導致碳酸二烷酯高選擇性之所要溫度及壓力之任何組合可藉由選擇適當高沸點溶劑及控制溶劑在主反應器中之濃度來獲得。十分希望操作主反應器以具有至少約300°F、較佳高於約320°F之頂部蒸氣溫度以用於回收頂部蒸氣流之潛熱用於醇作為超熱醇蒸氣再循環至主反應器及預反應器中。

於主反應器中使用高沸點溶劑允許在低壓及低濃度胺基甲酸酯於液體反應介質中進行該反應。低壓有利於碳酸二烷酯自液體反應介質更快移除至蒸氣相，導致液體反應介質中較低濃度之碳酸二烷酯。液體反應介質中碳酸二烷酯及胺基甲酸酯/尿素之濃度越低，主反應器中與N-烷基化及尿素、胺基甲酸烷酯及N-烷基化產物分解產物相關之非所要副產物越少。用於合成碳酸二烷酯之較佳溶劑應具有下列特性：(1)溶劑應在高於碳酸二烷酯產物沸點至少20°F之溫度下沸騰；且(2)其不應與碳酸二烷酯形成共沸混合物。此一溶劑之實例為高沸點醚類、酮類、烴類及酯類或此等之混合物；三乙二醇二甲基醚、四乙二醇二烷基醚、茴香醚、二甲氧基苯、二甲氧基甲苯、草酸烷酯、十氫萘、四氫萘、二甲苯、癸烷等或此等之混合物。

將超熱醇蒸氣流直接引入液體反應區中以提供熱量用於呈輕微吸熱反應的胺基甲酸烷酯轉化至碳酸二烷酯之反應，且一旦產生碳酸二烷酯及氨則將其自液體反應介質中汽提出。組合於反應介質中之胺基甲酸烷酯及尿素之所要總濃度為液體反應介質中總物質之約10至約60 wt.%，較佳為約15至約50 wt.%。反應介質中碳酸二烷酯之所要濃度為以液體反應介質總含量計約0.5至約12 wt.%，較佳為約2至約9 wt.%。液體反應介質中胺基甲酸烷酯與醇之莫耳比為0.2：1至2：1，較佳0.3：1至1.5：1。有機錫錯合催化劑之濃度為以主反應器中液體反應區中所有物質之總含量計約2至約20 wt.%錫，較佳為5至約17 wt.%錫。應注意，催化劑亦催化上文所討論之非所要副反應。在低溫下執行反應減少了副反應。然而，製備碳酸二烷酯之速率亦較低，其對於DMC之商業生產可為不可接受。主反應器中反應介質中高沸點溶劑之所要濃度為反應介質中總物質之約2至約65 wt.%，較佳為2.5至55 wt.%。

在穩態反應條件下之工作催化劑為源自二烷氧化二烷基錫  $R'_{4-n}S_n(OR)_n \cdot xL$  (其中  $R'$  為烷基、芳基或芳烷基； $R$  = 烷基； $n = 1$  或  $2$ ； $x = 1$  或  $2$ ； $L$  為含電子供體原子之一齒或二齒配位基) 之有機錫錯合物之有機錫錯合催化劑系統。 $L$  之實例為電子供體配位基分子，諸如醚類、酯類、酮類、醛類、有機膦或此等之混合物；三乙二醇二甲基醚、四乙二醇二甲基醚、草酸二甲酯、丙二酸二甲酯、琥珀酸二甲酯、茴香醚、二甲氧基苯、二甲氧基甲苯、乙二醇、兒茶酚、1,4-

二噁烷-2,3-二醇、2-甲基四氫呋喃-3-酮、2,3-戊二酮、2,4-戊二酮、3-甲基四氫吡喃、三苯基膦等。同質催化劑系統為各種有機錫種類之准平衡混合物。該類型之適當催化劑及其製造方法描述於美國專利第6,010,976號及第6,392,078號中，其全文以引用方式併入本文中。

在穩態反應條件下之工作催化劑系統為藉由許多可能之反應而產生的各種可溶性有機錫單體、二聚物及寡聚物物質之混合物。該等各種有機錫催化劑種類在特定反應條件下多少處於准平衡狀態中。氧化二烷基錫、鹵化二烷基錫、雙(乙醯基丙酮酸)二烷基錫及羧酸二烷基錫(諸如二乙酸二丁基錫、草酸二烷基錫、丙二酸二丁基錫、二乙酸二丁基錫、雙(乙醯基丙酮酸)二丁基錫)等可用於在主反應器之起始藉由在諸如三乙二醇二甲醚之高沸點溶劑之存在下與醇反應就地形成可溶性錫錯合催化劑種類。附於錫原子之烷基可相同或不同。例如，催化劑前驅體可為二丁基錫、丁基卞基錫、丁基苯基錫、丁基辛基錫或二-2-苯基乙基錫二烷氧化物、二鹵化物、羥基鹵化物、二乙酸鹽或氧化物。水、羧酸或鹽酸共產物作為頂部蒸氣流在高沸點溶劑之存在下於低壓下自液體反應介質中連續移除。用於催化劑形成反應之適當溫度為約200至約400°F且壓力自約環境壓力至150 psig。在一較佳實施例中，取決於所要之碳酸二烷酯產物之甲醇、乙醇或丙醇連泵入主反應器中。甲醇或乙醇中之任一者可接受地用於MEC之生產。主反應器中催化劑形成反應在稀釋胺基甲酸烷酯、胺基甲酸N-烷基酯烷基酯

或碳酸二烷酯溶液之存在下有利地進行。應瞭解，在該催化劑形成反應中，蒸餾塔之操作應在允許將共產物水、羧酸或氯化氫作為頂部物流隨醇作為頂部產物自反應區移除之條件下操作。對於碳酸二甲酯生產，可溶性有機錫錯合催化劑系統藉由在啟動碳酸二烷酯形成反應之前在主反應器中於高沸點溶劑之存在下簡單地將二甲氧化二丁基錫與三乙二醇二甲醚(作為錯合劑用於形成有機錫錯合催化劑)及甲醇混合而形成。對於碳酸二乙酯生產，可溶性有機錫錯合催化劑系統較佳藉由於主反應器中使用二甲氧化二丁基錫與三乙二醇二甲醚及乙醇形成。隨著反應之進行，以乙氧基置換催化劑上之甲氧基。

現在參看圖1，其展示本發明一實施例之簡化流程圖。圖1說明去除了DMC分離單元之改良方法之流程圖。DMC分離單元說明於圖2中。反應/蒸餾管柱反應器111用作預反應器以移除饋料流中之雜質且用於尿素至胺基甲酸甲酯之部分轉化。藉由將尿素饋料1與甲醇流3混合於轉鼓131中製備尿素溶液。甲醇流包含新鮮甲醇饋料流2及作為自DMC分離單元之甲醇再循環流30之一部分的甲醇再循環流4。自DMC分離單元(展示於圖2中)之甲醇再循環流30分為三個流(經由31之4及33，及32)以用於尿素溶液之製備、主反應器112及清除反應器113。自轉鼓131之尿素溶液饋料5引入雙直徑管柱反應器111頂部狹窄管柱區段之中部。反應器111用作預反應器以清除甲醇及尿素饋料中之雜質(水及胺基甲酸銨)且用於將尿素部分轉化為MC。自預反應器111之蒸氣流

6包含氨、二氧化碳及甲醇。所清除之甲醇中之MC及尿素之混合溶液作為底部物流7自預反應器111移除且與經由管線20自冷卻/過濾系統133之再循環液體流22組合為物流8。自冷卻/過濾系統133之液體再循環流20分為兩個物流(21及22)以再循環至主反應器112及清除反應器113中。組合之物流8引入主反應器(攪拌槽反應器或視情況之氣泡管柱反應器)112。自DMC分離單元之再循環甲醇流33作為超熱甲醇蒸氣引入主反應器112中。自閃蒸管柱132之頂部再循環流14引入主反應器中。物流14主要包含MC及少量N-MMC及甲醇。自主反應器112之頂部蒸氣流9包含氨、CO<sub>2</sub>、二甲基醚、甲醇、DMC、碳酸甲酯(MC)、N-MMC、三甘醇(TG)及少量有機錫催化劑。自主反應器112之該頂部物流9與自清除攪拌槽反應器113之頂部物流17組合成物流10。物流17包含氨、CO<sub>2</sub>、二甲基醚、甲醇及DMC。組合之物流10引入蒸餾塔151以自物流中其餘較重組份中分離出組份氨、CO<sub>2</sub>、二甲基醚、甲醇及DMC。自管柱151之頂部物流12與預反應器反應器111之頂部物流6組合成物流23。組合之物流23引入蒸餾塔134。自管柱134之頂部物流25送至胺基甲酸銨移除系統135，其中物流25適當冷卻以使CO<sub>2</sub>與氨反應生成胺基甲酸銨且使固體胺基甲酸銨沈澱。固體胺基甲酸銨可藉由胺基甲酸銨移除系統135使用過濾器或水力旋流器經物流26來移除。自胺基甲酸銨移除系統135之物流27引入蒸餾塔136中以回收氨。自管柱136之頂部物流28送至氨儲備槽中。自管柱136之底部物流29為主要包含二甲基醚

之有機廢料。自管柱134之底部物流24送至圖2中所示之DMC分離單元。物流24包含DMC及甲醇。自管柱151之底部物流13送至閃蒸管柱132。物流13包含甲醇、MC、N-MMC、TG及少量催化劑。自閃蒸管柱132之底部物流15包含N-MMC、MC(少量)、TG及少量有機錫催化劑。物流15與自主反應器112之少量液體滑流11組合成物流16。組合之物流16引入清除反應器113中(視情況自主反應器112之少量液體滑流11可引入管柱151或132中任一者之較低區段)。將自清除反應器113之底部物流18冷卻以沈澱物流中之諸如異三聚氰酸、1,3,5-三甲基三嗪-2,4,6-三酮等之雜環化合物且將沈澱作為固體經由管線19自過濾系統133移除。自過濾系統133之液體過濾物流20分為兩個物流21及22以再循環回主反應器112及清除反應器113。

主反應器視碳酸二烷酯之生產能力可為單攪拌槽反應器或多攪拌槽反應器系統。例如，若主反應器包含一系列三攪拌槽反應器，則自預反應器111清除之胺基甲酸烷酯/尿素饋料流7適當分成三個物流且各物流直接引入三個反應器中。自各反應器提取液體反應流且引入下一反應器中。自第三反應器之液體反應流送至第一反應器中。自第三反應器之液體反應流之少量滑流與自管柱132之底部物流15組合為物流16，其送至清除反應器113中。醇再循環流，諸如自DMC分離單元之甲醇再循環流33作為超熱醇蒸氣引入第一反應器中。自第一攪拌槽反應器之頂部蒸氣流引入第二反應器中。自第二反應器之頂部蒸氣流引入第三反應器

中。隨著蒸氣流自第一反應器移動至第三反應器，自各反應器之頂部物流中碳酸二烷酯之含量逐漸增加，導致自第三反應器之頂部物流中DMC之最高濃度。自第三反應器之頂部物流9與自清除反應器113之頂部物流17組合為物流10，其引入蒸餾塔151。

自蒸餾塔134之底部物流24送至DMC分離單元(參看圖2)。該物流含有約28 wt.%之DMC。自管柱134之物流24經由管線34引入萃取蒸餾塔137。包含約98 wt.%之甲醇及約2 wt.%之DMC的頂部物流35經由圖1中管線30再循環。底部物流36引入萃取溶劑再循環管柱138。將萃取溶劑茴香醚作為自管柱138之底部物流38回收且經由管線38再循環回管柱137。自管柱138之頂部物流37為產物DMC，其送至DMC儲備槽中。

可以上文用於生產DMC所述之類似方式生產碳酸二乙酯(DEC)。由於乙醇及DEC之混合物不形成共沸物，DEC自乙醇之分離可以單蒸餾塔進行。

圖3說明用於生產DEC之方法之簡化流程圖。藉由於轉鼓141中混合尿素饋料101及乙醇流103來製備尿素溶液。乙醇流103包含新鮮乙醇饋料102及作為乙醇再循環流130之一部分之乙醇再循環流155。乙醇再循環流130包含自蒸餾塔146之頂部物流117及自蒸餾塔145(乙醇再循環管柱)之底部物流129。乙醇再循環流130分為兩個物流152及156。物流152再循環至清除反應器123中。物流156再分為兩個物流155及157以分別再循環至轉鼓141及主反應器122。乙醇再

循環流 157 引入主反應器 122 中。自轉鼓 141 之尿素溶液 104 引入雙直徑管柱反應器 121 頂部狹窄管柱區段之中部。反應器 121 用作預反應器以清除饋料(乙醇及尿素)中之雜質(水及胺基甲酸銨)且將尿素部分轉化為乙烯碳酸(EC)。自預反應器 121 之蒸氣流 105 由氨、二氧化碳及乙醇組成。將所清除之混合溶液作為底部物流 106 自預反應器 121 移除。物流 106 引入主反應器(攪拌槽反應器或視情況之氣泡管柱反應器)122 中。再循環之乙醇流 157(該物流為乙醇再循環流 130 之主要部分)作為超熱乙醇蒸氣引入主反應器 122 中。自主反應器 122 之少量滑流 108 與自 DEC 再循環管柱 147 之底部物流 120 組合以形成物流 161 且組合之物流 161 引入清除反應器 123 中。滑流 108 由乙醇、氨、二乙基醚、DEC、胺基甲酸乙酯、N-乙基胺基甲酸乙酯、TG、諸如異三聚氰酸、1,3,5-三甲基三嗪-2,4,6-三酮等之雜環化合物及有機錫錯合催化劑組成。物流 120 包含乙醇、胺基甲酸乙酯、N-乙基胺基甲酸酯、TG 及痕量催化劑。自清除反應器 123 之頂部物流 160 包含氨、CO<sub>2</sub>、二乙基醚、乙醇及 DEC。自清除反應器 123 之底部物流 159 包含胺基甲酸乙酯、三乙二醇二甲醚、N-乙基胺基甲酸乙酯、乙醇、雜環化合物及同質有機錫催化劑。反應器 123 之底部物流 159 於冷卻/過濾系統 148 中冷卻以沈澱雜環化合物。經由管線 124 將沈澱固體副產物自系統 148 移除。自系統 148 之液體流 125 分為兩個物流 126 及 127 以再循環至主反應器 122 及清除反應器 123。自主反應器 122 之頂部物流 107 與自清除反應器 123 之頂部物流 160 組



合為物流109。自主反應器122之頂部蒸氣流107由氨、CO<sub>2</sub>、二乙基醚、乙醇、胺基甲酸乙酯、N-乙基胺基甲酸乙酯、DEC、TG及痕量催化劑組成。物流107與自清除反應器123之頂部物流160組合為物流109。頂部物流160包含氨、CO<sub>2</sub>、二乙基醚、乙醇及DEC。組合之物流109引入蒸餾塔142中。由氨、CO<sub>2</sub>、二乙基醚及乙醇組成之管柱142之頂部物流110引入蒸餾塔143。將自管柱143之頂部物流154冷卻以引起CO<sub>2</sub>與氨反應從而產生胺基甲酸銨。胺基甲酸銨沈澱於液體氨中且作為固體經由管線115自冷卻/過濾系統144移除。自冷卻/過濾系統144之液體氨流116送至氨儲備槽中。自管柱142之底部物流150由DEC、乙醇、胺基甲酸乙酯、N-乙基胺基甲酸乙酯、TG及痕量催化劑組成。物流150引入蒸餾塔146(第一乙醇再循環管柱)中。自管柱146之頂部乙醇流117與自蒸餾塔145(第二乙醇再循環管柱)之乙醇底部物流129組合為乙醇再循環流130。自管柱146之底部物流118引入蒸餾塔147(DEC再循環管柱)。頂部物流119為產物DEC，其送至DEC儲備槽。自管柱147之底部物流120與自主反應器122之少量滑流108組合且組合之物流161引入攪拌槽清除反應器123中。由氨、CO<sub>2</sub>、二乙基醚、乙醇及DEC組成之頂部物流160經由管線109送至管柱142。自管柱143之底部物流114送至蒸餾塔145以自物流中之乙醇分離二乙基醚。頂部醚副產物流128送至醚儲備槽中。自管柱145之底部物流129為乙醇，其經由管線130再循環至清除反應器123及主反應器122。

藉由使用甲醇及乙醇之適當混合物作為饋料流代替甲醇或乙醇饋料流至用於製備尿素溶液之轉鼓中來產生混合碳酸二烷酯(諸如碳酸甲基乙基酯(MEC))。然而，自主反應器及清除反應器之頂部物流除了包含碳酸甲乙酯(MEC)之外亦含有一些DMC及DEC。自混合物分離DEC及DMC且在獨立反應器(未圖示)中進行DEC及DMC至MEC之交換反應。藉由使用異質鹼催化劑(諸如鹼性形式之沸石、鹼性滑塊石等)或同質催化劑(諸如IVB族化合物諸如四乙氧化鈦或乙氧碳酸鹽類)或二烷基錫化合物(諸如烷醇鹽、二烷基甲氧基碳酸烷酯、碳酸二烷基錫)或上文所述之有機錫錯合催化劑系統在存在或不存在溶劑之狀況下執行該交換反應。適當溶劑將具有高於約265°F之沸點。此一溶劑之實例為烴類，諸如十氫萘、癸烷、二甲苯、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚等，或此等之混合物。

圖4說明使用鹼性異質催化劑之反應/蒸餾管柱反應器。DEC饋料經由管線221於催化劑床頂部區段之位置引入反應/蒸餾管柱反應器153中。DMC饋料經由管線222於催化劑床下部之位置引入153中。頂部物流223主要包含DMC及MEC。物流223送至MEC分離單元。液體催化反應區之溫度維持在約200至約450°F，較佳235至380°F之範圍內。為防止重物形成於管柱反應器153之再煮器中，經由管線224提取少量底部產物。

圖5說明具有附加蒸餾塔162之催化攪拌槽反應器158。使用同質催化劑，諸如二甲氧化二丁基錫。將預定量之同質

催化劑在進行反應之前注入反應器 158 中。混合之 DEC/DMC 饋料經由管線 301 引入反應器 158。自 162 之頂部物流 303 主要包含 DMC 且少量 MEC 再循環回反應器 158。自蒸餾塔 162 之濃縮有 MEC 之側取管柱流 302 送至蒸餾塔 163 中以自 DMC 中分離 MEC。自管柱 163 之頂部物流 304 再循環回反應器 158。自管柱 163 之底部 MEC 流 305 送至 MEC 儲備槽。液體催化反應區之溫度維持在約 200 至約 450°F，較佳 235 至 380°F 之範圍內。管柱 162 頂部壓力之範圍為約 20 psig 至約 150 psig，較佳為約 25 至約 120 psig。但管柱 162 之頂部壓力藉由 158 中液體反應介質之所要溫度、反應介質之組合物及是否使用溶劑來確定。

#### 實例 1

在該實例中進行水與尿素之反應。將下列物質注入一配備有磁力攪拌器及水冷卻回流冷凝器之 500 ml 三頸燒瓶中：229.67 克三乙二醇二甲基醚(三乙二醇二甲醚)、1.58 克水、2.06 克甲醇及 15.89 克尿素。當燒瓶中混合物之反應溫度達到約 100°C 時，添加 3.2 克額外之甲醇。水與尿素之反應在氮氣層下於 128 至 140°C 溫度下進行 0.92 小時。藉由 GC 及 HPLC 對取自燒瓶之樣品進行分析。分析結果顯示尿素 22.4% 轉化且水 45.2% 轉化。

#### 實例 2

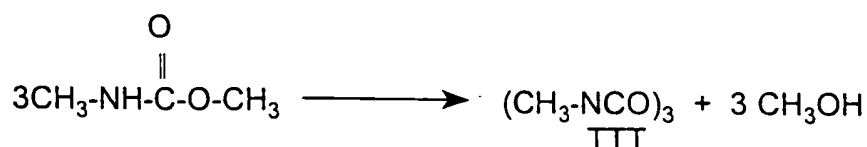
##### 實驗之概述

一升攪拌高壓釜用作反應/蒸餾管柱反應器之反應區及再煮器，其連接至 1 英吋直徑×3.5 英尺長之蒸餾塔。蒸餾塔

具有可獨立控制之三個區加熱器。將自蒸餾塔之頂部蒸氣流以氮氣流(800 cc/min)稀釋且隨後以冷凝器中之熱水部分冷卻至約200°F。將自冷凝器之蒸氣流冷卻至周圍溫度以防止冷卻點及頂部背壓調節器之堵塞問題。自冷凝器之液體流至一較小的頂部液體回流轉鼓。液體回流轉鼓之溫度維持在周圍溫度下。以LFM(液體流動儀)監測自頂部回流轉鼓之液體產物之流動。自頂部回流轉鼓之液體流及冷卻蒸氣流組合為自反應/蒸餾反應器之產物流。樣品用於分析以確定來自管柱之頂部蒸氣流之組合物。偶爾亦自再煮器提取樣品以監測液體反應介質之組合物。一旦自再煮器提取樣品，則泵入補充溶液以補償三乙二醇二甲醚及催化劑之損失。在反應器自操作中，再煮器內液體含量維持在恆定含量。一垂直視鏡附於再煮器用於視覺觀察操作中再煮器內之液體含量。再煮器亦配備液體含量數位監測器用於夜間及週末無人照看操作中的反應器之自動控制。

為進行主反應器之操作以產生DMC，泵入MC饋料溶液(甲醇中之胺基甲酸甲酯)及甲醇饋料且組合為單流。組合之饋料流在300°F及230 psig下通過預反應器(垂直安裝之管狀反應器上流)以移除饋料流中之水且隨後引入主反應器中。藉由調整蒸餾塔之頂部壓力及蒸餾塔再煮器中高沸點溶劑之濃度來控制液體反應介質之溫度。產物DMC、氮及其它輕副產物(諸如二甲基醚及CO<sub>2</sub>)自液體介質中煮沸出且隨甲醇蒸氣除去。以非習知模式進行蒸餾管柱之操作以實現來自再煮器中液體介質之蒸氣之部分濃縮而無需藉由

控制蒸氣溫度來使自頂部回流轉鼓之液體回流，其藉由以三個管柱區加熱器控制管柱之區溫度來進行，而蒸氣上升至蒸餾塔之上部。吾人發現，非習知管柱操作保持三乙二醇二甲醚溶劑處於反應器中且將副產物N-MMC連同MC作為頂部物流之一部分自液體反應介質中連續移除，其允許在一延長之時期內操作反應器。吾人發現，高度要求無自頂部回流轉鼓之液體回流以使副產物N-MMC及雜環化合物之形成最小化。可不中斷地操作反應/蒸餾管柱反應器1000小時以上直至再煮器之高壓氮氣閥偶然打開。因為由於諸如N-MMC、三聚氰酸及TTT(1,3,5-三甲基三嗪-2,4,6-三酮)等反應副產物之積聚所引起的再煮器之溢出，以習知方式操作蒸餾塔導致物質自再煮器斷開或移除。



使副反應降至最低同時保持可接受之DMC產率之其它重要因素為平衡溶劑及催化劑之濃度、液體介質之溫度及頂部管柱壓力。用於再煮器溫度及頂部管柱壓力之最佳操作範圍分別為：約330至約355°F之再煮器溫度及約80至約110 psig頂部管柱壓力。

#### 實驗之詳細描述

蒸餾塔之再煮器載有下列物質：285克三乙二醇二甲醚、100克甲醇及100克二甲氧化二丁基錫。在以3.01 ml/min之固定速率泵入甲醇(約280 ppm H<sub>2</sub>O)中之13.3 wt.% 之MC

並以 1.92 ml/min 之固定速率泵入甲醇(約 80 ppm H<sub>2</sub>O)時，獲得反應/蒸餾管柱反應器之穩態操作，其中再煮器中液體反應介質為 345°F，蒸餾管柱頂部區段之蒸氣溫度為 260 °F 且頂部管柱壓力為 90.8 psig。調整甲醇之流速以維持液體反應介質之 345°F 之恆定溫度。再煮器之攪拌速率為 300 rpm。在該操作條件下，頂部產物流包含氫、二甲基醚、二氧化碳、DMC、MC、NMMC、水、未知物及痕量(約 1000 ppb)催化劑。在流時間為 926 小時時，獲取頂部及底部樣品。此等樣品之分析列於表 1 中。反應器液體介質中 MC/CH<sub>3</sub>OH 之莫耳比及基於 MC 及 CH<sub>3</sub>OH 之 DMC wt.% 分別為 1.01 及 4.49 wt.%，其與美國專利第 5,561,094 號(1996, EXXON Chem)中所主張之 2-10 及 1-3 wt.% 有趣地比較。實驗結果符合優於 95 莫耳% 之 MC 至 DMC 之轉化。該實驗數據用於執行方法設計之電腦模擬。

樣品 分析(wt.%)	表 1	
	頂部(OVHD)	底部(BTM)
CO <sub>2</sub>	0.10	0.04
NH <sub>3</sub>	0.73	0.00
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	0.04	0.00
甲醇	90.45	11.02
DMC	8.15	1.67
MC	0.36	26.17
N-MMC	0.17	1.88
TG	0.00	40.89
未知物	0.01	0.31
TTT	0.00	3.66
水(ppm)	87	-
Sn (ppm)	約1	14.35*

\*作為二甲氧化二丁基錫

### 實例 3

具有蒸餾塔之一升攪拌反應器(高壓釜)用於移除甲醇中之8.03 wt.%尿素溶液中之雜質且將尿素轉化為胺基甲酸甲酯。無催化劑注入反應器中。實驗在200 psig於315°F下及在230 psig於328°F下藉由以具有2 ml/min之恆定底部流速之4 ml/min持續27小時及具有1.5 ml/min之恆定底部流速之3 ml/min至運行之最後(流時間為146小時)將尿素溶液泵入至反應器中來進行。蒸餾塔以頂部回流操作。在操作中，調整頂部物流以維持高壓釜中恆定液體含量(全部含量之

50%)。以自頂部回流轉鼓之頂部回流進行管柱操作。自高壓釜之底部物流中之MC濃度平均為約20%，其符合尿素至MC約97%之轉化。尿素饋料含有約2000 ppm之水。底部產物在315°F下平均含有375 ppm之水而在328°F下平均含有300 ppm之水。

#### 實例4

該實驗之目的係例示包含多個反應器之主反應器系統。使用與實例2相同的實驗設置來例示第二主反應器之效能。以類似於實驗2之方式進行該實驗。本實例與實例2之不同之處在於此實例中使用甲醇中之8 wt.%之DMC溶液代替實驗2中之純甲醇且本蒸餾塔中之頂部壓力稍低(88 psig)。蒸餾塔之再煮器載有下列物質：285克三乙二醇二甲醚、40克甲醇及100克二甲氧化二丁基錫。當將MC溶液及DMC-甲醇溶液泵入至反應器時獲得蒸餾塔反應器之穩態操作。在再煮器中液體反應介質為345°F、蒸餾塔溫度為約278°F且頂部管柱壓力為88 psig下，反應器操作無中斷持續1500小時以上。自流上時間1428小時至1482小時之54小時中，反應器之頂部及底部產物之平均組合物列於表2中。在該時期中，在345°F下，22.5 wt.%之MC溶液(約590 ppm之H<sub>2</sub>O)之泵速率固定於1.97 ml/min且8 wt.%之DMC溶液(80 ppm H<sub>2</sub>O)之泵速率為約3.2 ml/min。反應器液體介質中MC/CH<sub>3</sub>OH之莫耳比及基於MC及CH<sub>3</sub>OH之DMC之wt.%分別為0.915及6.40 wt.%。實驗之結果符合優於93莫耳%之MC至DMC之轉化。



樣品 分析(wt.%)	OVHD	BTM
CO <sub>2</sub>	極微量(tr)	-
NH <sub>3</sub>	0.89	-
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> O	0.06	-
甲醇	84.91	13.32
DMC	12.35	2.68
MC	1.41	28.58
N-MMC	0.36	2.28
TG	0	36.55
HC*	0	3.77
催化劑**		12.83
水(ppm)	39	-
Sn (ppm)	0.6	-

\*HC：異氰酸及1,3,5-三甲基三嗪-2,4,6-三酮

\*\*作為二甲氧化二丁基錫

#### 實例 5

該實驗之目的係例示碳酸二乙酯(DEC)之生產。藉由使胺基甲酸乙酯(EC)與乙醇反應來產生DEC。以類似於實例2之方法進行該實驗。分別使用乙醇中胺基甲酸乙酯之溶液及乙醇來代替實例2中之MC溶液及甲醇。蒸餾塔之再煮器載有下列物質：180克三乙二醇二甲醚、100克乙醇及100克二甲氧化二丁基錫。當以一恆定流速泵入胺基甲酸乙酯(EC)溶液且調整乙醇泵入速率以維持液體反應介質之恆定溫度時獲得蒸餾塔反應器之穩態操作。在再煮器液體反應介質為約345°F、蒸餾塔溫度為約282°F及66 psig之恆定頂部壓力下，反應器操作以300 rpm之高壓釜攪拌速率無中斷持續340小時。15.35 wt.%之EC溶液(約275 ppm H<sub>2</sub>O)之泵入速率

固定於 2.69 ml/min 下且乙醇(約 106 ppm H<sub>2</sub>O)之平均泵入速率為 2.36 ml/min。管柱頂部之頂部蒸氣流與氮氣稀釋氣體(600 cc/min)混合且隨後在水冷卻之冷凝器中冷卻至約 200°F。整個運行之頂部產物之平均組合物及底部產物之組合物列於表 3 中。74.2 克固體物質在最後運行時自反應器移除，其為雜環化合物之混合物且含有以重量計 670 ppm 之 Sn。表 3 中底部產物之分析表明反應器中液體介質中 EC/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 之莫耳比及基於 EC 及乙醇之 DEC wt.% 分別為 0.939 及 11.08 wt.%。整個運行之質量平衡及尿素莫耳平衡分別為 102% 及 101%。運行結果表明 EC 57.5% 之轉化及 EC 至 DEC 之 91 莫耳% 之選擇性。實驗結果轉換為 1.60 Ib/h/ft<sup>3</sup> 之 DEC 空間產率。

樣品 分析(wt.%)	OVHD	BTM
CO <sub>2</sub>	tr	-
NH <sub>3</sub>	0.50	-
醚	0.02	0.11
乙醇	90.21	17.60
DEC	7.30	5.50
EC	1.74	32.00
N-EEC	0.15	1.75
TG	0.04	21.05
未知物	0.04	9.34
HC*	0.00	0.95
催化劑**	-	11.70
水(ppm)	148	-
Sn (ppm)	1.7	-

\*HC：異氰酸及 1,3,5-三甲基三嗪-2,4,6-三酮

\*\*作為二甲氧化二丁基錫

**【圖式簡單說明】**

圖1為根據本發明之製備DMC之一實施例之簡化流程圖。

圖2為DMC分離單元之簡化流程圖。

圖3為根據本發明之製備DEC之一實施例之圖示表示。

圖4為本方法之反應/蒸餾管柱反應器實施例之簡化流程圖。

圖5為本方法之配備有附加蒸餾塔之催化攪拌槽反應器實施例之簡化流程圖。

**【主要元件符號說明】**

- 1 尿素饋料
- 2 新鮮甲醇饋料流
- 3 甲醇流
- 4 甲醇再循環流
- 5 尿素溶液饋料
- 6 蒸氣流
- 7 底部物流
- 8 組合之物流
- 9 頂部蒸氣流
- 10 組合之物流
- 11 少量液體滑流
- 12 頂部物流
- 13 底部物流
- 14 頂部再循環流
- 15 底部物流

- 16 組合之物流
- 17 頂部物流
- 18 底部物流
- 19 管線
- 20 液體過濾流、管線
- 21 物流
- 22 再循環液體流
- 23 組合之物流
- 24 底部物流
- 25 頂部物流
- 26 物流
- 27 物流
- 28 頂部物流
- 29 底部物流
- 30 甲醇再循環流
- 30 管線
- 31 物流
- 32 物流
- 33 再循環甲醇系統
- 34 管線
- 35 頂部物流
- 36 底部物流
- 37 頂部物流
- 38 底部物流、管線

- 101 尿素饋料
- 102 新鮮乙醇饋料
- 103 乙醇流
- 104 尿素溶液
- 105 蒸氣流
- 106 底部物流
- 107 頂部物流
- 108 少量滑流
- 109 組合之物流、管線
- 110 頂部物流
- 111 反應/蒸餾管柱反應器/預反應器/雙直徑管柱反應器
- 112 主反應器
- 113 清除反應器
- 114 底部物流
- 115 管線
- 116 液體氮流
- 117 頂部乙醇流
- 118 底部物流
- 119 頂部物流
- 120 底部物流
- 121 雙直徑管柱反應器、預反應器反應器
- 122 主反應器
- 123 攪拌槽清除反應器
- 124 管線

- 125 液體流
- 126 物流
- 127 物流
- 128 頂部醚副產物流
- 129 乙醇底部物流
- 130 乙醇再循環流、管線
- 131 轉鼓
- 132 閃蒸管柱
- 133 冷卻/過濾系統
- 134 蒸餾塔
- 135 胺基甲酸銨移除系統
- 136 蒸餾塔
- 137 萃取蒸餾塔
- 138 萃取溶劑再循環管柱
- 141 轉鼓
- 142 蒸餾塔
- 143 蒸餾塔
- 144 冷卻/過濾系統
- 145 蒸餾塔(第二乙醇再循環管柱)
- 146 蒸餾塔(第一乙醇再循環管柱)
- 147 蒸餾塔(DEC再循環管柱)
- 148 冷卻/過濾系統
- 150 底部物流
- 151 蒸餾塔

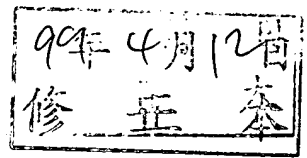
- 152 物流
- 153 反應/蒸餾管柱反應器
- 154 頂部物流
- 155 乙醇再循環流
- 156 物流
- 157 乙醇再循環流
- 158 催化攪拌槽反應器
- 159 底部物流
- 160 頂部物流
- 161 組合之物流
- 162 附加蒸餾塔
- 163 蒸餾塔
- 221 管線
- 222 管線
- 223 頂部物流
- 224 管線
- 301 管線
- 302 側取管柱物流
- 303 頂部物流
- 304 頂部物流
- 305 底部MEC流

## 五、中文發明摘要：

本發明揭示一種自例如 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 醇之醇與尿素之反應製備碳酸二烷酯之方法，其中饋料中之水及胺基甲酸銨雜質在預反應器中移除。水與饋料中之尿素反應以產生胺基甲酸銨，其隨饋料中初始之胺基甲酸銨一起分解為氨及二氧化碳。此外，一些尿素與醇在第一反應器中反應以產生作為碳酸二烷酯前驅體之胺基甲酸烷酯。碳酸二烷酯產生於第二反應區。非所要之副產物胺基甲酸 N-烷基酯烷基酯在穩態反應器操作下自第二反應區隨氨、醇及碳酸二烷酯連續蒸餾出。胺基甲酸 N-烷基酯烷基酯可在第三反應區轉化為雜環化合物以作為固體自系統移除。

## 六、英文發明摘要：





## 十、申請專利範圍：

1. 一種製備碳酸二烷酯之方法，其包含下列步驟：
  - (a)將包含尿素、醇、水及胺基甲酸銨之物流饋入至第一反應區；
  - (b)同時在該操作於溫度與壓力條件下之第一反應區中，
    - (i)使水與尿素反應以形成胺基甲酸銨，
    - (ii)使胺基甲酸銨分解為氨及二氧化碳；及
  - (c)自該第一反應區移除氨、二氧化碳及醇；
  - (d)自該第一反應區移除尿素及醇；
  - (e)將該尿素及醇饋入至第二反應區；
  - (f)使醇及尿素在包含二烷基烷氧化物之有機錫錯合物之同質催化劑之存在下於高沸點溶劑中反應以形成碳酸二烷酯，及
  - (g)自該第二反應區移除碳酸二烷酯及醇，其中該高沸點溶劑之沸點溫度比該碳酸二烷酯之沸點溫度至少高出20°F。
2. 如請求項1之方法，其中醇與尿素在該第一反應區反應以形成胺基甲酸烷酯。
3. 如請求項1之方法，其中該醇為C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>醇。
4. 如請求項3之方法，其中該醇為C<sub>3</sub>醇。
5. 一種製備碳酸二甲酯之方法，其包含下列步驟：
  - (a)將含有尿素、甲醇、水及胺基甲酸銨之該物流饋入至第一反應區/蒸餾區；

(b)同時在該第一反應/蒸餾區中，

(i) 使水與尿素反應以形成胺基甲酸銨，

(ii) 使饋料中之胺基甲酸銨及得自水與尿素反應形成之胺基甲酸銨分解為氨及二氧化碳，及

(iii) 自尿素且藉由蒸餾分離氨、二氧化碳及甲醇；

(c)將氨、二氧化碳及甲醇作為第一頂部產物自該第一反應/蒸餾區移除；

(d)將尿素及甲醇作為第一底部產物自該第一反應/蒸餾區移除；

(e)將該第一底部產物及甲醇饋入至第二反應/蒸餾區；

(f)同時在該第二反應/蒸餾區中，

(i) 使甲醇與尿素在包含二烷基甲氧化物之有機錫錯合物的同質催化劑之存在下於高沸點溶劑中反應以形成碳酸二烷酯，其中該高沸點溶劑之沸點溫度比該碳酸二烷酯之沸點溫度至少高出 $20^{\circ}\text{F}$ ，且

(ii)自該同質催化劑藉由蒸餾分離碳酸二甲酯及氨；

(g)將碳酸二甲酯及甲醇作為第二頂部產物自該第二反應/蒸餾區移除；且

(h)自該第二反應/蒸餾區中移除第二底部產物。

6. 如請求項5之方法，其中藉由萃取蒸餾法將該第二頂部產物中之碳酸二甲酯自甲醇分離。

7. 如請求項5之方法，其中將一惰性稀釋劑添加至該第一頂部產物中。

8. 如請求項5之方法，其中濃縮該第一頂部產物中之甲醇且使該濃縮之甲醇之一部分作為回流返回至接近該第一反應/蒸餾區之頂部，且該濃縮甲醇之殘餘部分返回至該第一反應/蒸餾區之較低區段。
9. 如請求項5之方法，其中將該第二底部產物之第一部分饋入該第一反應/蒸餾區，將該第二底部產物之第二部分再循環至該第二反應/蒸餾區且將該第二底部產物之第三部分饋入第三蒸餾管柱反應器中用於催化劑再生及重物清除。
10. 如請求項5之方法，其中濃縮該第二頂部產物且使該濃縮之第二頂部產物之一部分以回流返回至該第二反應/蒸餾區。
11. 一種用於生產碳酸二甲酯之方法，其包含下列步驟：
  - (a) 將含有尿素、甲醇、水及胺基甲酸銨之物流饋入至第一蒸餾管柱反應器中；
  - (b) 同時在該第一蒸餾管柱反應器中，
    - (i) 使該尿素之一部分與該甲醇之一部分反應以產生胺基甲酸甲酯，
    - (ii) 使水與尿素反應以形成胺基甲酸銨，
    - (iii) 使饋料中之胺基甲酸銨及得自水與尿素反應而產生之胺基甲酸銨分解為氨及二氧化碳，且
    - (iv) 藉由蒸餾自尿素及胺基甲酸甲酯分離氨、二氧化碳及甲醇；
  - (c) 將氨、二氧化碳及甲醇作為第一頂部產物自該第一

蒸餾管柱反應器中移除；

(d)將尿素及胺基甲酸甲酯作為第一底部產物自該蒸餾管柱反應器中移除；

(e)將該第一底部產物及甲醇饋入至第二蒸餾管柱反應器中；

(f)同時在該第二蒸餾管柱反應器中，

(i)使甲醇與尿素在包含二烷基甲氧化物之有機錫錯合物的同質催化劑之存在下於高沸點溶劑中反應以形成碳酸二甲酯，其中該高沸點溶劑之沸點溫度比該碳酸二烷酯之沸點溫度至少高出 $20^{\circ}\text{F}$ ，且

(ii)藉由蒸餾自該同質催化劑中分離碳酸二甲酯及氮；

(g)將碳酸二甲酯及甲醇作為第二頂部產物自該第二蒸餾管柱反應器中移除；

(h)將均質催化劑作為第二底部產物自該第二蒸餾管柱反應器中移除；

(i)藉由萃取蒸餾法自該第二頂部產物中之甲醇分離碳酸二甲酯；且

(j)將該第二底部產物之第一部分饋入至該第一蒸餾管柱反應器中；

(k)將該第二底部產物之第二部分饋入至其中再生催化劑且清除重物之第三蒸餾管柱反應器中；且

(l)使該第二底部產物之第三部分再循環至該第二蒸餾

管柱反應器中。

12. 一種藉由包含具有作為雜質之水及碳酸銨之尿素及醇的反應物之反應而製備碳酸二烷酯之方法，其包含下列步驟：

(a)將包含尿素及醇之反應物饋入至主反應區中；

(b)將有機錫化合物及高沸點溶劑饋入至該主反應區中；且

(c)同時在該主反應區中

(i)使醇與尿素在該有機錫化合物及該高沸點溶劑之存在下反應以產生碳酸二烷酯；且

(ii)將該碳酸二烷酯及氨作為蒸氣自該主反應區中移除，其中該高沸點溶劑之沸點溫度比該碳酸二烷酯之沸點溫度至少高出20°F，

其中改良包含在主反應區之前之預備反應區，其用於自該等反應物移除水及胺基甲酸銨，其係藉由首先在使該水與尿素反應以形成胺基甲酸銨並使胺基甲酸銨分解為氨及二氧化碳之條件下饋入該等反應物，且在於步驟(a)中饋入反應物之前自該等反應物移除該氨及二氧化碳。

13. 如請求項12之方法，其中該預備反應區之該溫度為液相中200至380°F之範圍內之溫度。

14. 如請求項13之方法，其中該預備反應區之該溫度在250至350°F之範圍內。

15. 如請求項12之方法，其中在該預備反應區中該醇饋料之一部分與該尿素饋料之一部分反應以形成胺基甲酸烷

酯。

16. 如請求項12之方法，其中該預備反應區及主反應區在蒸餾條件下操作。
17. 如請求項12之方法，其中藉由使水與尿素反應以形成胺基甲酸銨而胺基甲酸銨分解為氨及二氧化碳而將該水自饋料中移除。
18. 如請求項17之方法，其中該預備反應區之該溫度為液相中200至380°F之範圍內之溫度。
19. 如請求項12之方法，其中該等胺基甲酸銨藉由分解為氨及二氧化碳而自該等饋料中移除。
20. 如請求項19之方法，其中該預備反應區之該溫度為液相中200至380°F之範圍內之溫度。
21. 如請求項12之方法，其中該高沸點溶劑包含四乙二醇二甲基醚、二乙二醇二甲基醚及三乙二醇二甲基醚中之至少一種。
22. 如請求項12之方法，其中該醇包含甲醇及乙醇中之至少一種。
23. 如請求項12之方法，其中該醇包含甲醇且該碳酸二烷酯包含碳酸二甲酯。
24. 如請求項12之方法，其中該醇包含乙醇且該碳酸二烷酯包含碳酸二乙酯。

十一、圖式：

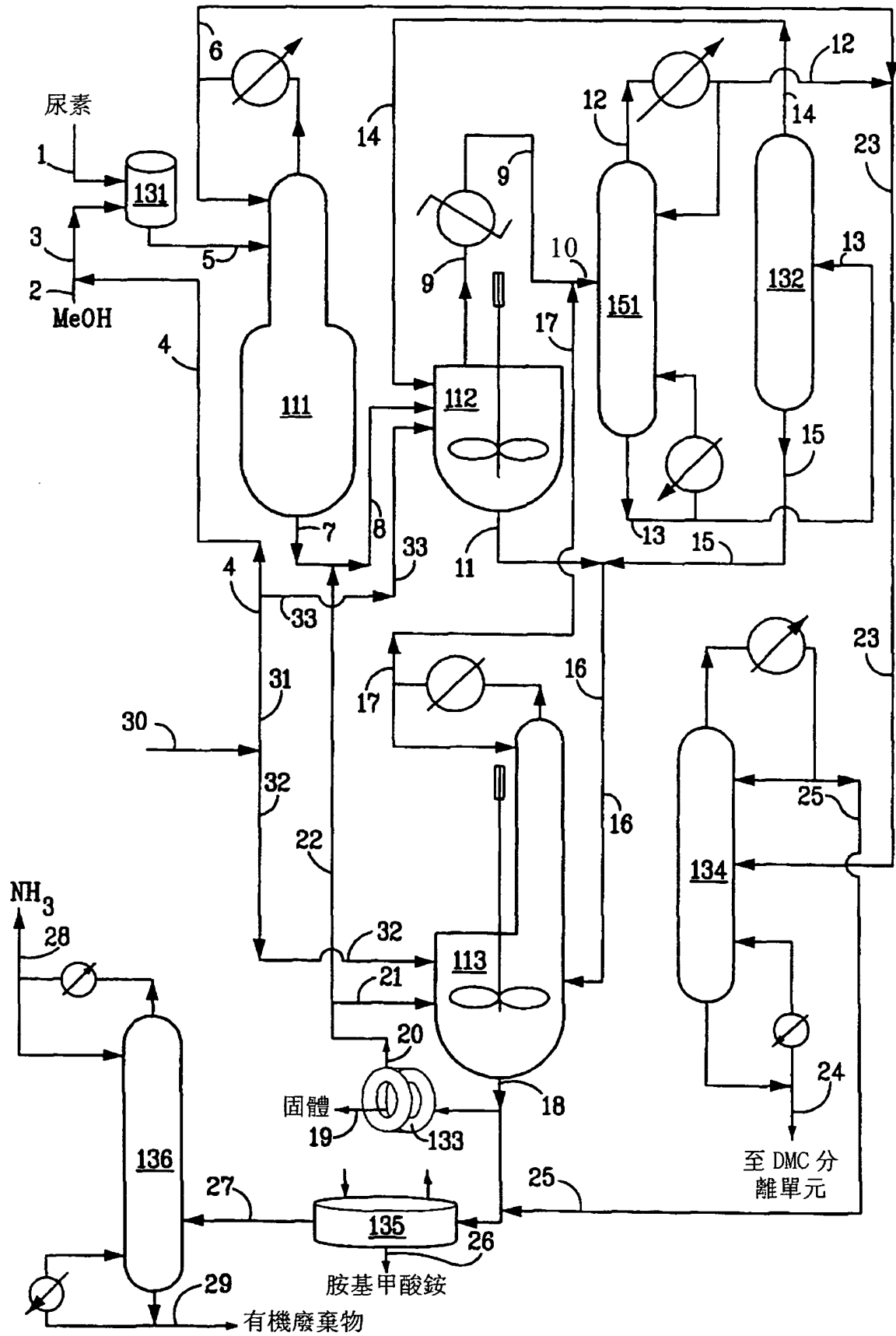


圖 1

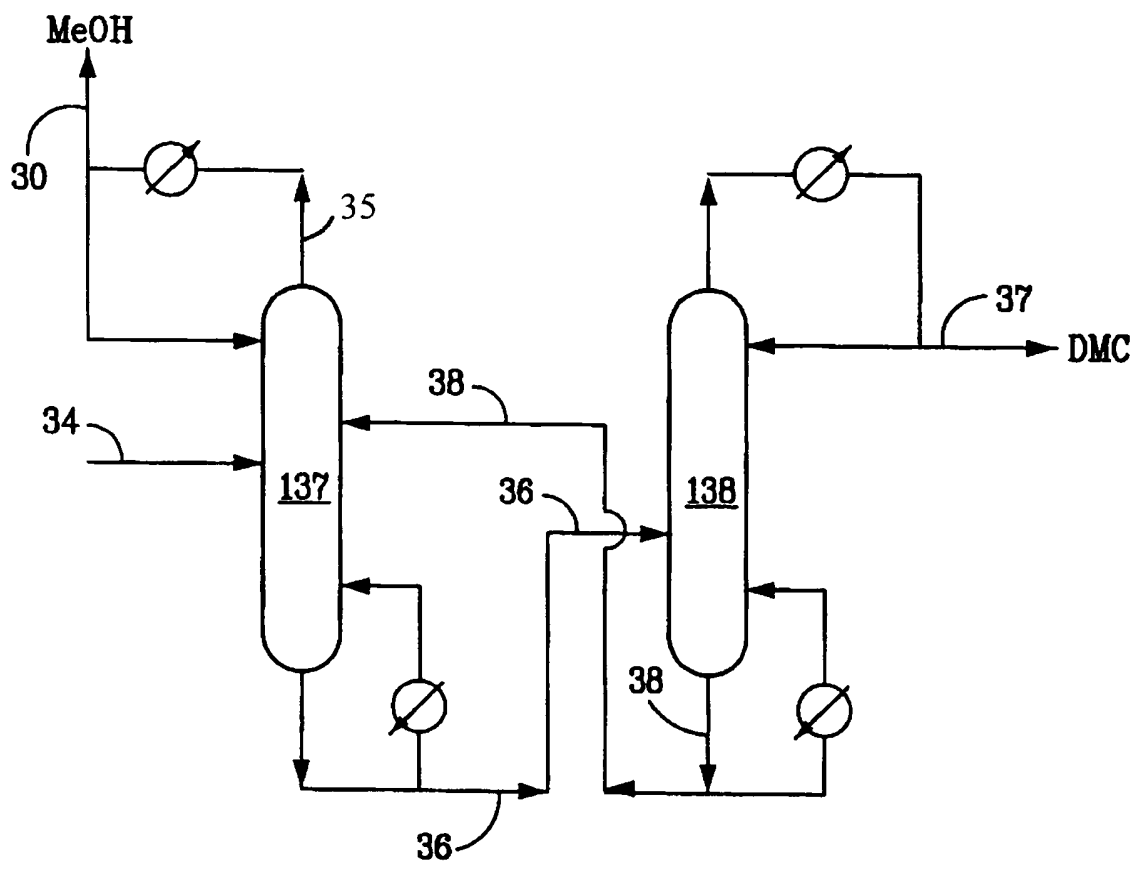


圖 2



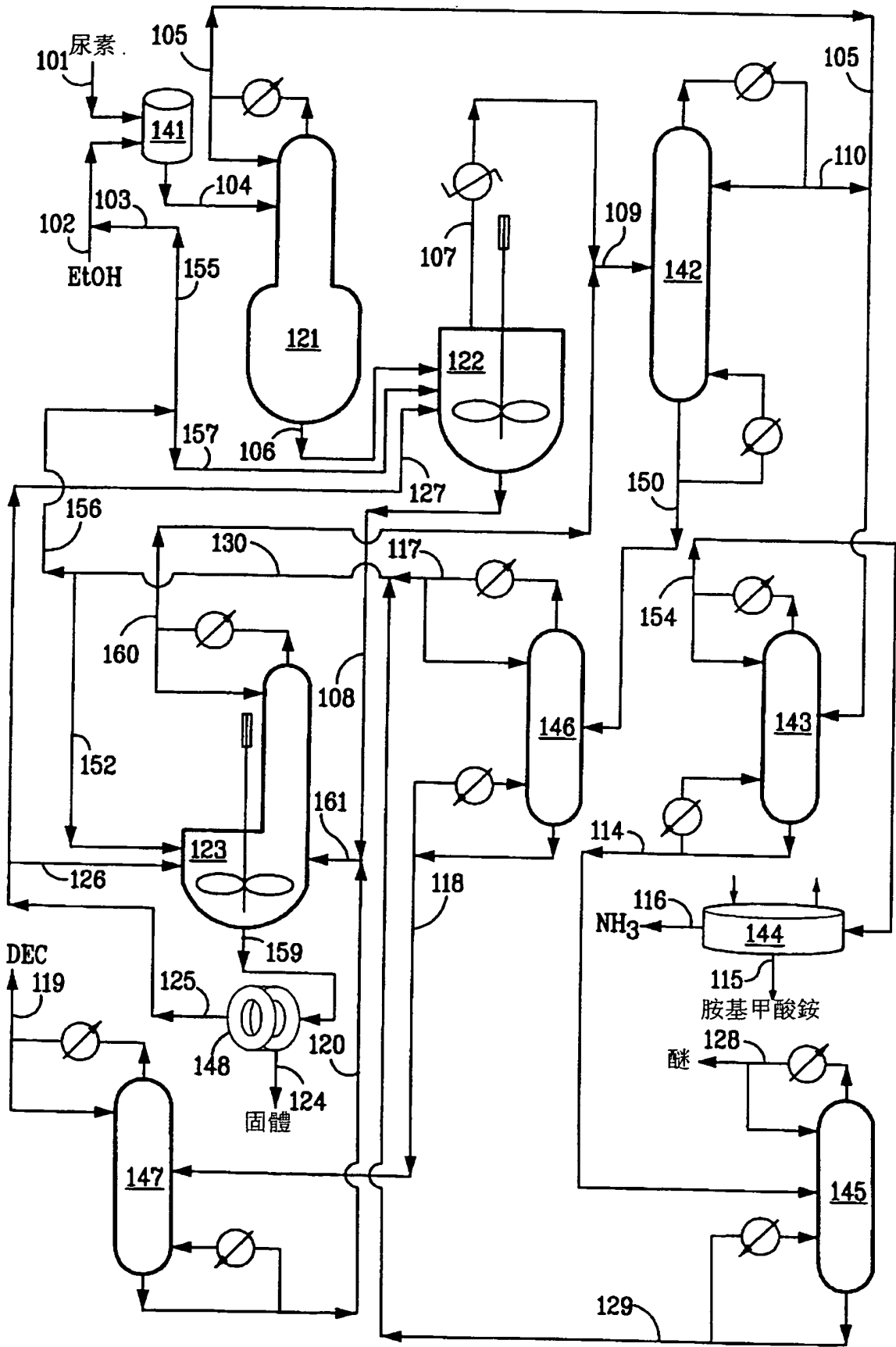


圖 3

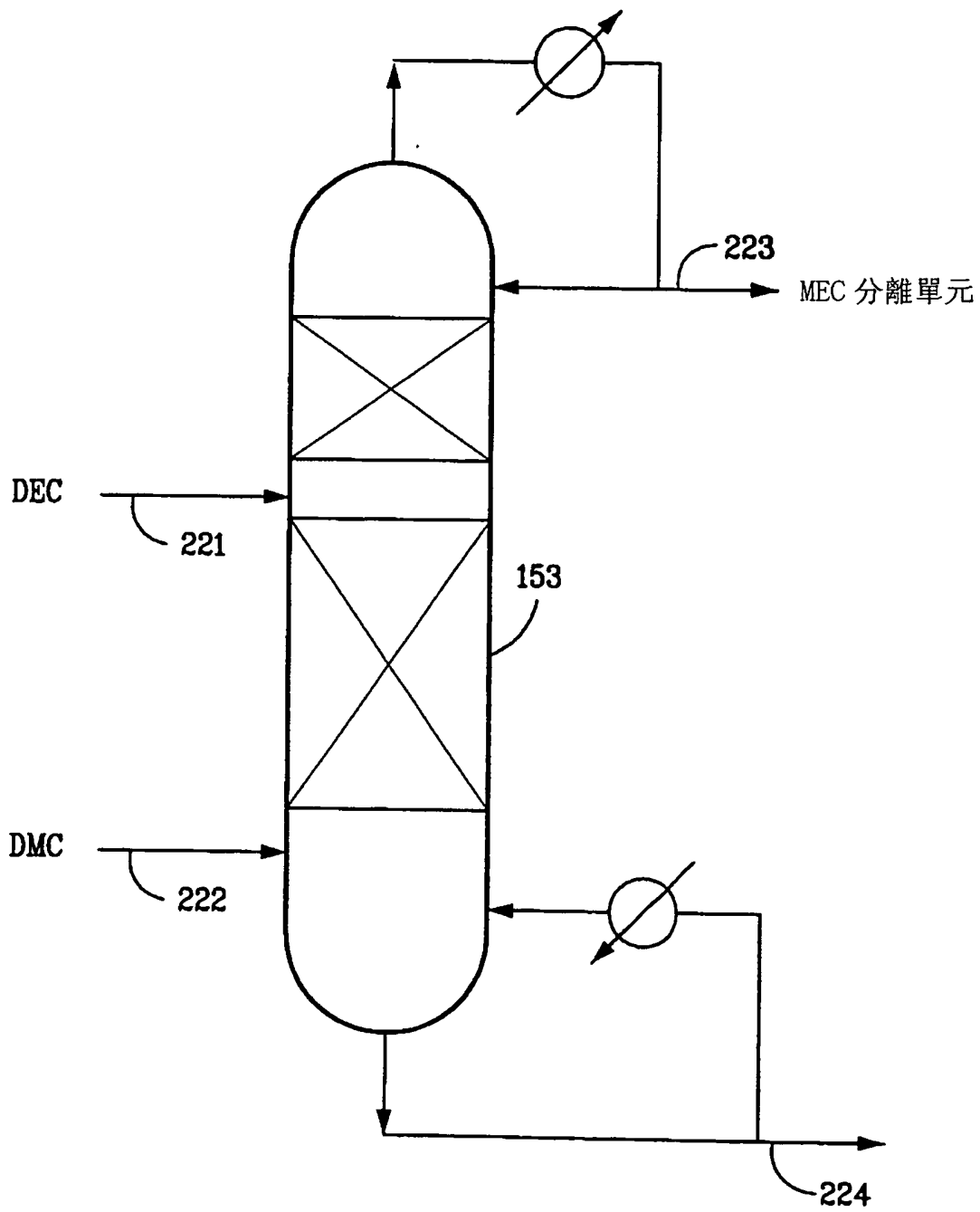


圖 4

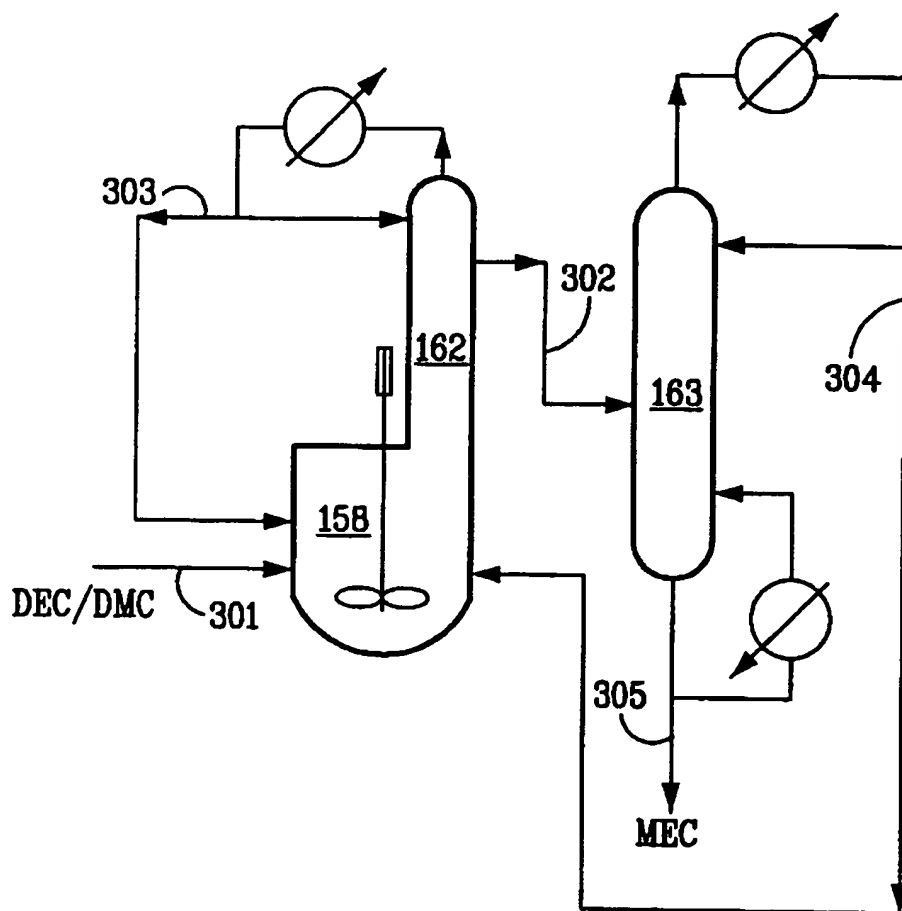


圖 5

## 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 尿素饋料
- 2 新鮮甲醇饋料流
- 3 甲醇流
- 4 甲醇再循環流
- 5 尿素溶液饋料
- 6 蒸氣流
- 7 底部物流
- 8 組合之物流
- 9 頂部蒸氣流
- 10 組合之物流
- 11 少量液體滑流
- 12 頂部物流
- 13 底部物流
- 14 頂部再循環流
- 15 底部物流
- 16 組合之物流
- 17 頂部物流
- 18 底部物流
- 19 管線
- 20 液體過濾流、管線
- 21 物流

- 22 再循環液體流
- 23 組合之物流
- 24 底部物流
- 25 頂部物流
- 26 物流
- 27 物流
- 28 頂部物流
- 29 底部物流
- 30 甲醇再循環流
- 31 物流
- 32 物流
- 33 再循環甲醇系統
- 111 反應/蒸餾管柱反應器/預反應器/雙直徑管柱反應器
- 112 主反應器
- 113 清除反應器
- 131 轉鼓
- 132 閃蒸管柱
- 133 冷卻/過濾系統
- 134 蒸餾塔
- 135 胺基甲酸銨移除系統
- 136 蒸餾塔
- 151 蒸餾塔

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)