



(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 I663158 B

(45)公告日：中華民國 108 (2019) 年 06 月 21 日

(21)申請案號：104118871

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 06 月 10 日

(51)Int. Cl. : C07D317/08 (2006.01)

B01J8/02 (2006.01)

(71)申請人：日商丸善石油化學股份有限公司 (日本) MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD.

(JP)

日本

(72)發明人：大崎功三 OSAKI, KOUZO (JP)；何木隆史 NANIKI, TAKASHI (JP)；林泰憲

HAYASHI, YASUNORI (JP)；春名健志 HARUNA, TAKESHI (JP)

(74)代理人：陳長文

(56)參考文獻：

TW 200812999A

TW 201509931A

JP 11-335372A

審查人員：彭瓊嬋

申請專利範圍項數：8 項 圖式數：4 共 39 頁

(54)名稱

環狀碳酸酯之製造裝置及製造方法

(57)摘要

本發明提供一種環狀碳酸酯之連續製造裝置及製造方法，其即便於使用固定觸媒作為觸媒且以工業規模製造之情形時，亦無需大型反應器或過大之附帶設備，容易擴大規模，可不損害所期待之觸媒效率及觸媒壽命而製造環狀碳酸酯，經濟且工業生產性優異。

本發明之環狀碳酸酯之製造裝置之特徵在於包括：絕熱型反應器，其供用以使環氧化物與二氧化碳反應之異相系觸媒填充；循環路徑，其使自上述反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至上述反應器；二氧化碳供給機構，其向該循環路徑內連續供給液狀或者超臨界狀態之二氧化碳；及環氧化物供給機構，其向上述循環路徑內連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；且上述循環路徑包括：熱交換機構，其藉由間接熱交換而對循環流體除熱；混合機構，其使藉由上述二氧化碳供給機構所供給之二氧化碳與上述循環流體於路徑內混合；氣液分離機構，其將藉由該混合機構所獲得之包含二氧化碳之循環流體減壓，進行氣液分離處理；升壓機構，其使氣液分離處理後之循環流體升壓至特定之壓力；及混合機構，其使藉由上述環氧化物供給機構所供給之環氧化物與上述循環流體於路徑內混合。

指定代表圖：

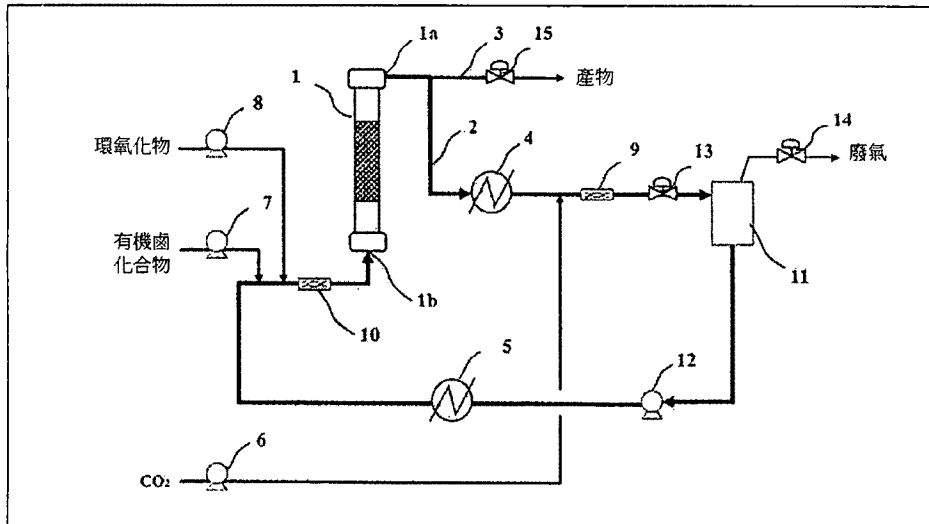


圖1

符號簡單說明：

1 . . . 反應器

1a . . . 反應器出口

1b . . . 反應器入口

2 . . . 循環路徑

3 . . . 排出路徑

4 . . . 熱交換機構

5 . . . 熱交換機構

6 . . . 二氧化碳供給
機構7 . . . 添加劑供給機
構8 . . . 環氧化物供給
機構

9 . . . 混合機構

10 . . . 混合機構

11 . . . 氣液分離機
構

12 . . . 升壓機構

13 . . . 壓力控制機
構14 . . . 壓力控制機
構

15 . . . 控制閥

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

環狀碳酸酯之製造裝置及製造方法

【技術領域】

本發明係關於一種環狀碳酸酯之製造裝置及製造方法。更詳細而言係關於一種使環氧化物與二氧化碳於異相系觸媒之存在下反應之環狀碳酸酯之製造裝置及製造方法。

【先前技術】

環狀碳酸酯係用作有機溶劑、合成纖維加工劑、醫藥品原料、化妝品添加劑，又，最近係用作鋰電池用電解液溶劑，進而亦被用於伸烷基二醇或碳酸二烷基酯之合成等，為應用於廣泛用途之重要化合物之一。

先前，該環狀碳酸酯係藉由於均相系觸媒之存在下，基於適當之加壓條件使環氧化物與二氧化碳反應而合成。作為此種均相系觸媒，早已知鹼金屬等之鹵化物或四級銨鹽等鎊鹽(專利文獻1)，亦得到工業使用。

然而，於此種使用均相系觸媒之情形時，通常，需要反應混合物與觸媒之藉由蒸餾等進行之分離操作，不僅製造步驟複雜，且亦存在分離步驟中之觸媒之分解或副產物之生成等問題。

於是，以簡化觸媒分離製程為目的，提出有將以鹵化物離子作為抗衡離子之四級磷基固定於矽膠等載體而得之異相系觸媒，作為使用該固定觸媒之碳酸伸丙酯之製造方法，揭示有混合環氧丙烷與超臨界二氧化碳並供給至填充有上述固定觸媒之反應管而連續製造碳酸伸丙酯之方法(專利文獻2)。

然而，因固定觸媒與均相系觸媒相比活性較低，故而需使用大量觸媒，尤其是欲以工業規模進行環狀碳酸酯之製造之情形時，存在反應器大型化之問題。

又，因與觸媒量相比，反應液之通液量較少，故而存在如下問題：(1)反應器內發生反應液之偏流，(2)觸媒與反應液之接觸、即觸媒之潤濕不充分，無法充分發揮觸媒之功能。進而，系統內之偏流等成為過熱點(觸媒之局部過熱)之要因，顯著加快觸媒劣化。

另一方面，反應器內二氧化碳發生氣化之情形亦同上述，系統內發生偏流，或觸媒之潤濕不充分，成為降低觸媒效率及觸媒壽命之要因。

又，即便於二氧化碳不發生氣化之條件下，若二氧化碳之混合不充分則反應液亦未必為均一相。例如，專利文獻2中混合環氧丙烷與超臨界二氧化碳使用，但如非專利文獻1所記載，作為產物之碳酸伸丙酯與超臨界二氧化碳產生相分離。因此，為使二氧化碳充分溶解於反應液，抑制反應器內之相分離，需完全混合，需要攪拌槽等大型之附帶設備。

進而，若固定觸媒之溫度升高則觸媒成分脫附而活性顯著降低，與此相對，環氧化物與二氧化碳之反應係伴隨有較大反應熱之放熱反應(例如，環氧乙烷與二氧化碳之反應之反應熱約為100 kJ/mol)，故而於使用固定觸媒之情形時存在去除環狀碳酸酯合成時之反應熱之問題。

作為上述反應熱之去除方法，一般有使用帶有夾套之反應器或多管式反應器等熱交換型反應器之方法。

然而，利用使熱媒於夾套中循環之帶有夾套之反應器進行之除熱存在若增大反應器則與觸媒量相比除熱面積減小，又，僅可對除熱面附近之固定觸媒進行除熱之基本問題。

另一方面，反應器外殼內內置有複數個反應管之多管式反應器中，因向反應管內填充觸媒進行反應，另一方面，使熱媒於反應管外殼內循環而去除所產生之反應熱，故可增大除熱面積。然而，於使用固定於矽膠等載體之觸媒之情形時，因流通與該觸媒量相比極少之液流量，故為獲得充分之除熱效率需使反應管極細極長，裝置複雜化且大型化。又，維護亦變繁雜。進而，亦存在難以向複數個反應管均勻填充觸媒之問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本專利特公昭63-17072號公報

[專利文獻2]國際公開第2005/084801號

[非專利文獻]

[非專利文獻1]利用超臨界流體之環境負荷降低技術研究開發成果報告書2002年3月，產業技術綜合研究所

【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

如此，若欲使用固定觸媒以工業規模製造環狀碳酸酯，則需要大型反應器、冷卻設備、混合設備等與生產量相比過大規模之裝置。又，於需要此種大型之反應器或附帶設備之製程之情形時，亦存在不易擴大規模之問題。

因此，本發明之課題在於提供一種環狀碳酸酯之連續製造裝置及製造方法，其即便於使用固定觸媒作為觸媒且以工業規模製造之情形時，亦無需大型反應器或過大之附帶設備，容易擴大規模，可不損害所期待之觸媒效率及觸媒壽命而製造環狀碳酸酯，經濟且工業生產性優異。

[解決問題之技術手段]

為解決上述課題，本發明提供[1]一種環狀碳酸酯之製造裝置，其特徵在於具備：

絕熱型反應器，其供用以使環氧化物與二氧化碳反應之異相系觸媒填充；

循環路徑，其使自上述反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至上述反應器；

二氧化碳供給機構，其向該循環路徑內連續供給液狀或者超臨界狀態之二氧化碳；及

環氧化物供給機構，其向上述循環路徑內連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；且

上述循環路徑具備：

熱交換機構，其藉由間接熱交換而對循環流體(流入至循環路徑之液狀混合流體)除熱；

混合機構，其使藉由上述二氧化碳供給機構所供給之二氧化碳與上述循環流體於路徑內混合；

氣液分離機構，其將藉由該混合機構所獲得之包含二氧化碳之循環流體減壓，進行氣液分離處理；

升壓機構，其使氣液分離處理後之循環流體升壓至特定之壓力；及

混合機構，其使藉由上述環氧化物供給機構所供給之環氧化物與上述循環流體於路徑內混合。

又，為解決上述課題，本發明提供[2]如上述[1]之環狀碳酸酯之製造裝置，其中上述反應器構成為2台以上之絕熱型反應器串聯連接而成之固定床多段反應器，

上述循環路徑係以使自最後段反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至第1段反應器之方式設置。

因本發明中相對於環狀碳酸酯生產量之觸媒量不受反應器數影響，大致固定，故而上述[2]之製造裝置容易增設反應器而增強生產能力。

進而，為解決上述課題，本發明提供[3]一種環狀碳酸酯之製造方法，其特徵在於：

向填充有異相系觸媒之絕熱型反應器連續供給包含環氧化物與二氧化碳之原料混合流體，並將自上述反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分導入至循環路徑使其返回至上述反應器；且包括：

熱交換步驟，其藉由間接熱交換而對循環流體(流入至循環路徑之液狀混合流體)除熱；

二氧化碳供給步驟，其向上述循環路徑內連續供給液狀或者超臨界狀態之二氧化碳；

混合步驟，其使藉由上述二氧化碳供給步驟所供給之二氧化碳與上述循環流體於路徑內混合；

氣液分離步驟，其將藉由該混合步驟所獲得之包含二氧化碳之循環流體減壓，對氣化之剩餘二氧化碳進行氣液分離處理；

升壓步驟，其使氣液分離後之循環流體升壓至特定之壓力；

環氧化物供給步驟，其向上述循環路徑內連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；及

混合步驟，其使藉由上述環氧化物供給步驟所供給之環氧化物與上述循環流體於路徑內混合。

進而，為解決上述課題，本發明提供[4]如上述[3]之環狀碳酸酯之製造方法，其中上述反應器構成為2台以上之絕熱型反應器串聯連接而成之固定床多段反應器，

上述循環路徑係使自最後段反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至第1段反應器者。

因本發明中相對於環狀碳酸酯生產量之觸媒量不受反應器數影響，大致固定，故而上述[4]之製造方法容易藉由增設反應器而增強生產能力。

[發明之效果]

根據本發明，可提供一種環狀碳酸酯之製造裝置及製造方法，其無需大型反應器或過大之附帶設備，可藉由增設反應器而容易地擴大規模，可抑制反應液之偏流或相分離，有效率地去除反應熱，不損害期待之觸媒效率及觸媒壽命而製造環狀碳酸酯，經濟且工業生產性優異。

【圖式簡單說明】

圖1係模式性地表示本發明之環狀碳酸酯之製造裝置之第1實施形態之一例之圖。

圖2係模式性地表示本發明之環狀碳酸酯之製造裝置之第2實施形態之一例之圖。

圖3係表示觸媒之熱重量測定結果之圖。

圖4係表示反應壓力對碳酸伸乙酯產率之影響之圖。

【實施方式】

以下，視需要一面參照隨附圖式一面對本發明進行說明。再者，圖式之說明中對相同之元件標註相同之符號，省略重複說明。

首先，對本發明所使用之原料環氧化物、異相系觸媒、本發明所獲得之環狀碳酸酯進行說明。

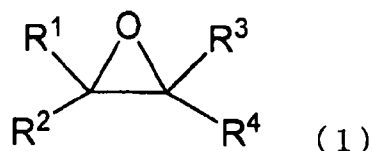
(環氧化物)

作為本發明所使用之環氧化物，若為結構式中至少包含1個環氧環(包含2個碳原子及1個氧原子之3員環)之化合物則並無特別限定，例如，可列舉環氧乙烷、環氧丙烷、環氧丁烷、環氧異丁烷、乙烯基環氧乙烷、三氟甲基環氧乙烷、環氧環己烷、環氧苯乙烷、一氧化丁

二烯、二氧化丁二烯、2-甲基-3-苯基環丁烯、氧化蒎烯、四氫基環氧乙烷等。

此種環氧化物之中較佳為下述式(1)所表示者，更佳為環氧乙烷、環氧丙烷。

[化1]



[式(1)中， R^1 及 R^2 分別獨立表示氫原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之鹵烷基、碳數2~6之烯基、碳數2~6之鹵烯基、碳數6~12之芳基或者氫基， R^3 及 R^4 分別獨立表示氫原子、氫基或者碳數6~12之芳基；其中， R^3 及 R^4 中之任一者與 R^1 及 R^2 中之任一者可共同形成環烷基]

上述 R^1 及 R^2 所表示之烷基、鹵烷基之碳數較佳為1~4。作為該烷基，可列舉甲基、乙基、丙基、丁基，較佳為甲基、乙基，更佳為甲基。

又，上述 R^1 及 R^2 所表示之烯基、鹵烯基之碳數較佳為2~4，具體而言，可列舉乙烯基等。

又，作為鹵烷基及鹵烯基中之鹵素原子，可列舉氯、溴、碘等。

又，作為上述 R^1 、 R^2 、 R^3 及 R^4 所表示之芳基，較佳為苯基。

又，於上述 R^1 及 R^2 中，較佳為氫原子、碳數1~6之烷基、碳數1~6之鹵烷基。

又，作為 R^3 及 R^4 ，較佳為氫原子。

(異相系觸媒)

作為本發明所使用之異相系觸媒，較佳為自環氧化物與二氧化碳合成環狀碳酸酯時具有活性之固定觸媒，更佳為離子性有機化合物固定於載體上之固體觸媒。

作為此種離子性有機化合物，可列舉選自將鹵化物陰離子作為抗衡離子之四級有機銨鹽及將鹵化物陰離子作為抗衡離子之四級有機鎘鹽的四級有機鎘鹽。作為鹵化物陰離子，可列舉氟陰離子、氯陰離子、溴陰離子、碘陰離子。

作為四級有機鎘鹽之較佳之具體例，可列舉氯化四烷基銨、溴化四烷基銨等四烷基銨鹽，氯化四烷基鎘、溴化四烷基鎘等四烷基鎘鹽，其中，較佳為四烷基鎘鹽。

又，上述四烷基銨鹽、四烷基鎘鹽中之烷基之碳數較佳為1~8，更佳為1~6，進而較佳為2~4。例如，可列舉甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、異丁基、戊基、己基、庚基、辛基、環己基等。

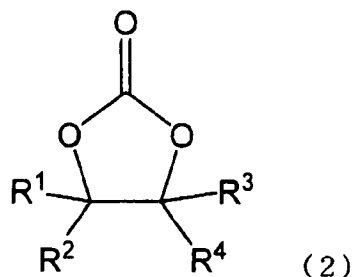
又，作為上述載體，可列舉無機氧化物載體、有機聚合物載體。又，其形狀較佳為粒子狀，又，較佳為多孔質者。作為無機氧化物載體之較佳之具體例，可列舉矽膠(凝膠化二氧化矽)、中孔二氧化矽、陶瓷、沸石、多孔質玻璃，其中，較佳為矽膠、中孔二氧化矽。又，作為上述有機聚合物載體，可列舉聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、聚(甲基)丙烯酸酯、聚(甲基)丙烯酸醯胺、聚醯亞胺、聚苯并咪唑、聚苯并噁唑、聚苯并噻唑、聚乙二醇、聚丙二醇、或者包含該等聚合物作為主要成分之共聚物、聚合物摻合物等。

(環狀碳酸酯)

又，本發明所獲得之環狀碳酸酯係具有上述環氧化物之環氧環轉換成碳酸酯環(具有O-CO-O鍵之5員環)之結構者，例如，可列舉碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸異仲丁酯、三氟甲基碳酸

伸乙酯、乙烯基碳酸伸乙酯、碳酸環伸己酯、碳酸苯乙烯酯、單碳酸丁二烯酯、二碳酸丁二烯酯、碳酸氯甲酯、碳酸蒞烯酯、四氰基碳酸伸乙酯等。較佳之環狀碳酸酯係下述式(2)所表示之者。

[化2]



[式(2)中， $R^1 \sim R^4$ 與上述同義]

[(1)環狀碳酸酯之製造裝置]

<第1實施形態>

對本發明之第1實施形態之環狀碳酸酯之製造裝置(第1製造裝置)進行說明。

圖1係模式性地表示本發明之第1實施形態之環狀碳酸酯之製造裝置之一例之圖。

如圖1所示，本實施形態之製造裝置具備：絕熱型反應器1，其供用以使環氧化物與二氧化碳反應之異相系觸媒填充；循環路徑2，其使自反應器出口1a流出之液狀混合流體之一部分返回至反應器1；排出路徑3，其用以排出液狀混合流體之剩餘部分，視需要送往下一步驟。來自反應器出口1a之液狀混合流體主要包含於反應器1內生成之環狀碳酸酯與未反應之二氧化碳，根據反應條件不同，亦包含未反應之環氧化物。

反應器1只要為以可填充用以使環氧化物與二氧化碳反應之異相系觸媒之方式構成之絕熱型反應器即可，較佳為管型反應器。又，構

成反應器1之材料並無特別限定，就耐蝕性優異之方面而言，較佳為SUS(Steel Use Stainless，不鏽鋼)。又，藉由使用廉價之絕熱型反應器作為反應器1，可大幅降低設備成本。

又，於向反應器1填充異相系觸媒時，亦可於觸媒之前後填充玻璃珠等。

又，反應器1中設置有反應器入口1b。反應器入口1b以循環流體自循環路徑2流入至反應器1內之方式構成，於循環路徑2內被供給二氧化碳及環氧化物並加以混合所得之循環流體作為原料混合流體，自反應器入口1b供給於反應器1內。

又，本實施形態之製造裝置具備二氧化碳供給機構6，其向循環路徑2內連續供給液狀或者超臨界狀態之二氧化碳；及環氧化物供給機構8，其向循環路徑2內連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物。

藉由二氧化碳供給機構6而向循環流體以液狀或者超臨界狀態連續供給作為反應原料之二氧化碳，藉由環氧化物供給機構8而向循環流體以液狀或者溶液狀之狀態連續供給作為反應原料之環氧化物。又，藉由該等構成，控制二氧化碳與環氧化物之供給量。

作為二氧化碳供給機構6及環氧化物供給機構8，例如可列舉泵。藉由採用泵作為該等機構，可簡便地控制二氧化碳或環氧化物之供給量。又，亦可大幅地降低設備成本。

再者，環氧化物供給機構8中，於使環氧化物溶解於溶劑中以溶液狀供給之情形時，較佳為將由該環氧化物所合成之環狀碳酸酯作為溶劑。具體而言，於使環氧乙烷溶解於溶劑中以溶液狀供給之情形時，溶劑較佳為碳酸伸乙酯。

又，本實施形態之製造裝置亦可具備添加劑供給機構7，其向循環路徑2內供給反應原料以外之添加劑等。藉由添加劑供給機構7，一面控制供給量一面向循環路徑2內供給添加劑。

添加劑可連續地供給亦可非連續地供給。又，添加劑可以純淨物供給，亦可溶解於溶劑中以溶液狀供給。於溶解於溶劑中供給之情形時，溶劑較佳為環狀碳酸酯。

作為添加劑供給機構7，可列舉泵。

又，作為添加劑，可列舉溴乙醇、溴丙醇等鹵化醇。鹵化醇抑制觸媒成分之脫附，發揮作為觸媒劣化抑制劑之作用。

又，本實施形態之製造裝置具備循環路徑2。循環路徑2中，熱交換機構4、第1混合機構9、氣液分離機構11、升壓機構12、第2混合機構10自反應器出口1a向反應器入口1b之方向，按照熱交換機構4、第1混合機構9、氣液分離機構11、升壓機構12、第2混合機構10之順序設置。

藉由循環路徑2，自反應器出口1a流出之液狀混合流體之一部分循環至反應器1，其結果，反應器1內之通液量變大而容易將反應器1內之溫度上升抑制在適當範圍，又，可消除反應液之偏流或反應器1內之觸媒之潤濕不足，故而可抑制觸媒效率或觸媒壽命之降低。進而，因可延長滯留時間，故而可減少觸媒量，亦可使反應器1之大小小型化。

循環路徑2係構成為任意適當之配管。構成配管之材料並無特別限定，但就耐蝕性優異之方面而言，較佳為SUS。

又，循環路徑2具備熱交換機構4，其藉由間接熱交換而對循環流體除熱。

因藉由於循環路徑2設置熱交換機構4，可容易地去除反應熱，故而可容易地將反應器1內之溫度控制於所需之範圍(實質上為反應溫度)。因於未設置熱交換機構4之情形時，無法充分去除反應熱，故而存在反應器1內之溫度上升，觸媒壽命極端變短之情況。

作為熱交換機構4，只要可降低通過該機構之循環流體之溫度，

去除反應熱，則可使用任意之熱交換器。具體而言，可列舉多管圓筒型熱交換器、雙管式熱交換器、板式熱交換器、空氣冷卻器、沖洗冷卻器、線圈式熱交換器、螺旋式熱交換器等，雙管式熱交換器、空氣冷卻器、沖洗冷卻器因循環液量之流量相對較小且為高壓力操作，故而尤其適合而較佳。又，作為該等熱交換器之總傳熱係數，較佳為約 $200 \text{ kcal}/(\text{m}^2\text{hrK})$ 以上。

又，反應器出口1a與熱交換機構4之間較佳為僅由循環路徑2構成。藉由該構成，可迅速對自反應器出口1a流出之循環流體除熱。

又，循環路徑2中，藉由二氧化碳供給機構6供給之二氧化碳所流入之二氧化碳流入部可位於循環路徑內之任一處，並無特別限定，但因二氧化碳之導熱性較低，又，溫度較低者之溶解性增加，故而較佳為向除熱後之循環流體供給並迅速混合，因此，較佳為設置於熱交換機構4與混合機構9之間。

又，循環路徑2具備混合機構9(第1混合機構)，其使藉由二氧化碳供給機構6所供給之二氧化碳與流入至循環路徑2且藉由熱交換機構4所除熱之循環流體於路徑內混合。

藉由混合機構9，使所供給之二氧化碳與其他成分均勻混合。

作為混合機構9，使用靜態混合器等管內混合器因裝置簡單故而較佳。藉由於循環路徑2設置管內混合器，可使二氧化碳與其他成分於流路內有效率地混合，而獲得均勻之循環流體。

又，作為循環路徑2，較佳為於混合機構9與氣液分離機構11之間設置有控制循環路徑2之開度的壓力控制機構13者。

作為壓力控制機構13，可列舉背壓閥。

又，循環路徑2具備氣液分離機構11，其將藉由混合機構9所獲得之包含二氧化碳之循環流體減壓，進行氣液分離處理。

藉由氣液分離機構11而將氣化之剩餘二氧化碳分離，其結果，可

抑制由循環流體之氣化所導致之偏流，可消除反應器1內之異相系觸媒之潤濕不足，故而可有效率地活用觸媒。

作為氣液分離機構11，可列舉將所供給之氣液兩相流分離為氣體與液體，並且可貯存液體的氣液分離槽。藉由使用氣液分離槽，於裝置開始運轉時，可使循環流體進入至氣液分離槽，使其循環而確立反應器1與循環路徑2之間之循環。又，運轉結束後亦可貯存循環流體。

又，於氣液分離機構11，較連接有循環路徑2之部分更上方設置有將分離之氣體排出之氣體排出路徑。又，於該氣體排出路徑設置有控制氣液分離機構11之內壓之壓力控制機構14。

作為壓力控制機構14，可列舉背壓閥。

藉由調節壓力控制機構13及14，可向氣液分離機構11與混合機構9之間賦予特定之壓力差，可使剩餘二氧化碳氣化並分離。

又，循環路徑2具備升壓機構12，其使藉由氣液分離機構11進行過氣液分離處理之循環流體升壓至特定之壓力。

藉由升壓機構12可將循環流量控制為適當，使其升壓至特定之壓力(實質上為反應壓力)。藉此，循環流體實質上變為不含氣相之狀態，可抑制反應器1內之二氧化碳之氣化。

作為升壓機構12，可列舉循環泵等。

又，循環路徑2中，藉由環氧化物供給機構8供給之環氧化物所流入之環氧化物流入部為了防止因氣液分離處理而氣化之二氧化碳中伴有環氧化物，較佳為設置於較氣液分離機構11下游，為了抑制副反應，更佳為設置於靠近反應器入口之位置，因此，特佳為設置於升壓機構12與混合機構10之間。

又，作為循環路徑2，較佳為設置有熱交換機構5者。

反應器入口1b之溫度可藉由反應器入口1b之環狀碳酸酯/環氧化物之循環比而調節，但藉由熱交換機構5而對通過反應器入口1b之原

料混合流體進行預熱，可更簡便地調整反應器入口1b之溫度。又，熱交換機構5可於反應開始前(環氧化物導入前)預熱系統內之情形時使用。

作為熱交換機構5，只要為可藉由間接熱交換進行溫度調節者即可，但因係高壓力操作，故而較佳為結構簡單且具有相應之熱交換效率之雙管式熱交換器。

又，熱交換機構5可位於循環路徑內之任一處，並無特別限定，但為了抑制由加熱所導致之二氧化碳之氣化，較佳為設置於較氣液分離槽11下游。

又，循環路徑2中，藉由添加劑供給機構7供給之添加劑等所流入之添加劑流入部可位於循環路徑內之任一處，並無特別限定。因添加劑之供給量通常較少，故而於較混合機構10上游供給即可，無需另外準備混合機構。

又，循環路徑2具備混合機構10(第2混合機構)，其使藉由環氧化物供給機構8所供給之環氧化物與流入至循環路徑2且藉由升壓機構12而升壓之循環流體於路徑內混合。

藉由混合機構10，使所供給之環氧化物與其他成分均勻混合。

作為混合機構10，使用靜態混合器等管內混合器因裝置簡單故而較佳。藉由於循環路徑2設置管內混合器，可使環氧化物與其他成分於流路內有效率地混合，可獲得均勻之循環流體。

將藉由混合機構10所均勻混合之循環流體作為原料混合流體，自反應器入口1b供給至填充有觸媒之絕熱型反應器1，其結果，二氧化碳與環氧化物於反應器1內反應而生成環狀碳酸酯。

作為導入至反應器1之環氧化物之供給量(流通速度)，相對於1 kg之觸媒，較佳為0.001~10 kg/hr，更佳為0.01~1.0 kg/hr，進而較佳為0.05~0.5 kg/hr。

導入至反應器1之原料混合流體之二氧化碳含量以二氧化碳/環氧化物比(莫耳比)計，較佳為1~20，更佳為1.1~10，特佳為1.2~5。

又，填充於反應器1內之觸媒量可視所需之環狀碳酸酯之生產量，使用滿足上述流通速度之範圍內之任意之量。

又，向反應器1循環之環狀碳酸酯/環氧化物比(質量比)較佳為1以上，更佳為10以上，進而較佳為12.5以上，特佳為15以上，又，較佳為100以下，更佳為80以下，進而較佳為60以下，進而較佳為50以下，進而較佳為40以下，特佳為30以下。藉由調整該比率，可調整反應器入口1b之溫度。

又，因原料混合流體實質上不含氣相，故而可自反應器1之上部流向下部(降流方式)，亦可自反應器1之下部流向上部(上升流方式)，但若為上升流方式，則即便於萬一產生氣泡之情形時，氣泡亦容易消失故而較佳。

來自反應器出口1a之液狀混合流體主要包含於反應器1內生成之環狀碳酸酯與未反應之二氧化碳，根據反應條件不同，包含未反應之環氧化物。其一部分如上所述被導入至循環路徑2，自排出流路3排出之剩餘部分亦可送往例如分離、精製機構(未圖示)等。

排出路徑3係構成為任意適當之配管。構成配管之材料並無特別限定，但就耐蝕性優異之方面而言，較佳為SUS。

又，於排出路徑3設置有控制閥15。藉由該控制閥15，可調節導入至上述之循環路徑2內並於系統內循環之液量與自排出路徑3排出之液量。

<第2實施形態>

其次，對本發明之第2實施形態之環狀碳酸酯之製造裝置(第2製造裝置)進行說明。省略關於第2製造裝置之與上述第1製造裝置相同之部分之說明。

本實施形態之製造裝置具備固定床多段反應器，其係2台以上與反應器1相同之絕熱型反應器串聯連接而成，該製造裝置中，循環路徑以使自固定床多段反應器所包含之最後段反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至固定床多段反應器所包含之第1段反應器之方式設置。

本發明中，如後述之實施例所示，相對於環狀碳酸酯生產量之觸媒量不受反應器數影響，大致固定。因此，本實施形態之製造裝置可藉由增設反應器而容易地增強生產能力。

作為本實施形態之製造裝置，較佳為進而具備：環氧化物供給機構，其向連接固定床多段反應器所包含之各反應器間之流路中之至少一條流路連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；及混合機構，其使藉由該環氧化物供給機構所供給之環氧化物與流入至流路之液狀混合流體於流路內混合。

藉由採用此種構成，可向複數個反應器分開供給環氧化物，可減少向第1段反應器供給之環氧化物之量，降低該反應器之放熱，抑制觸媒劣化。又，藉由於連接各反應器間之所有之流路中連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物，使其等於連接各反應器間之所有之流路內混合並導入至下一段之反應器入口，可使由反應所導致之放熱分散至所有反應器，故而更佳為採用此種構成。

又，作為本實施形態之製造裝置，較佳為連接固定床多段反應器所包含之各反應器間之流路中之至少一條流路具備藉由間接熱交換而對流入至流路之液狀混合流體除熱的熱交換機構者。

藉由採用此種構成，可容易地去除前一段之反應器中所產生之反應熱，可容易地將下一段之反應器內之溫度控制於所需之範圍(實質上為反應溫度)。又，藉由於連接各反應器間之所有流路中利用間接熱交換而冷卻並去除反應熱，可進一步有效率地進行除熱，故而更

佳為採用此種構成。

圖2係模式性地表示本發明之第2實施形態之使用固定床多段反應器之環狀碳酸酯之製造裝置之一例之圖。

圖2所示之環狀碳酸酯之製造裝置具備3台絕熱型反應器(反應器1、反應器21、反應器31)串聯連接而成之固定床多段反應器，於該固定床多段反應器設置有自第1段反應器(反應器1)之出口1a朝向第2段反應器(反應器21)之入口21b之流路22、及自第2段反應器出口21a朝向第3段反應器(反應器31)之入口31b之流路32。與圖1所示之製程相同，自第3段反應器出口31a流出之液狀混合流體之一部分經由循環路徑2被導入至第1段反應器入口1b。

與循環路徑2相同，流路22、流路32係構成為任意適當之配管。構成配管之材料並無特別限定，就耐蝕性優異之方面而言，較佳為SUS。

與反應器1相同，反應器21、反應器31只要為以可填充用以使環氧化物與二氧化碳反應之異相系觸媒之方式構成者即可，但較佳為管型反應器。又，構成反應器21、反應器31之材料並無特別限定，就耐蝕性優異之方面而言，較佳為SUS。又，藉由使用廉價之絕熱型反應器作為反應器21、反應器31，可大幅降低設備成本。

又，於向反應器21、反應器31填充異相系觸媒時，亦可於觸媒之前後填充玻璃珠等。

又，與第1實施形態之製造裝置相同，圖2所示之環狀碳酸酯之製造裝置具備連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物之環氧化物供給機構8。進而，該製造裝置中，除於循環路徑2以外，亦於流路22與流路32各者以向流路內供給環氧化物之方式配置有控制閥16、26、36。

藉由該構成，作為反應原料之環氧化物以液狀或者溶液狀之狀態被供給至流經循環路徑2、流路22、流路32之液狀混合流體。

又，藉由控制閥16、26、36，可分別控制供給至反應器1、21、31之環氧化物之供給量。

再者，亦可於各流路單獨配置環氧化物供給機構代替配置控制閥16、26、36。該情形時，可藉由單獨之環氧化物供給機構分別控制供給至各反應器之環氧化物之供給量。

又，流路22、32分別具備藉由間接熱交換而對流入至流路內之液狀混合流體除熱的熱交換機構24、34。

藉由於流路22、32設置熱交換機構24、34，可容易地去除前一段之反應器中所產生之反應熱，可容易地將下一段之反應器內之溫度控制於所需之範圍(實質上為反應溫度)。

作為熱交換機構24、34，與熱交換機構4相同，只要可降低通過該機構之液狀混合流體之溫度去除反應熱，則可使用任意之熱交換器。具體而言，可列舉多管圓筒型熱交換器、雙管式熱交換器、板式熱交換器、空氣冷卻器、沖洗冷卻器、線圈式熱交換器、螺旋式熱交換器等，雙管式熱交換器、空氣冷卻器、沖洗冷卻器因循環液量之流量相對較小且為高壓力操作，故而尤其適合而較佳。又，作為該等熱交換器之總傳熱係數，較佳為約 $200 \text{ kcal}/(\text{m}^2\text{hrK})$ 以上。

又，流路22、32分別具備混合機構20、30。藉由混合機構20、30，使所供給之環氧化物與流入至流路之液狀混合流體於流路內混合。

作為混合機構20、30，使用靜態混合器等管內混合器因裝置簡單故而較佳。

又，圖2所示之環狀碳酸酯之製造裝置中，流路22中之熱交換機構24、環氧化物流入部、混合機構20係自第1段反應器之出口1a朝向第2段反應器之入口21b，按照熱交換機構24、環氧化物流入部、混合機構20之順序設置。又，流路32中之熱交換機構34、環氧化物流入

部、混合機構30係自第2段反應器之出口21a朝向第3段反應器之入口31b，按照熱交換機構34、環氧化物流入部、混合機構30之順序設置。

藉由以此種順序設置，可有效率地對液狀混合流體除熱，使其與環氧化物均勻且有效率地混合，並供給至下一個反應器。

又，藉由此種構成，可於不產生觸媒劣化之範圍內擴大各反應器之出口溫度與入口溫度之溫度差，可於所有之反應器中以較高之反應速度有效率地進行反應。

又，本實施形態之製造裝置並不限定於圖2所示之製造裝置。圖2中，圖示出使用3台絕熱型反應器1、21、31串聯連接而成之固定床多段反應器的製造裝置，但絕熱型反應器之數亦可為2台以上。固定床多段反應器所包含之絕熱型反應器之數較佳為2~10台，更佳為2~6台，進而較佳為2~4台。

又，多段絕熱型反應器中可設置繞過各反應器之流路，藉此，可適當調整生產量，進而，可一面繼續生產一面更換觸媒。

進而，亦可藉由適當變更各反應器間之流路而更換反應器之連接順序，可視觸媒之劣化狀況，按照最佳化之順序進行反應。

再者，導入至各絕熱性反應器之環氧化物之供給量、原料混合流體之二氧化碳含量、填充於各絕熱性反應器之觸媒量、向各絕熱性反應器循環之環狀碳酸酯/環氧化物之比(質量比)與第1實施形態相同。

[(2)環狀碳酸酯之製造方法]

其次，對本發明之環狀碳酸酯之製造方法進行說明。

本發明之環狀碳酸酯之製造方法可使用如上述第1製造裝置或第2製造裝置之本發明之製造裝置進行。又，向填充有異相系觸媒之絕熱型反應器連續供給包含環氧化物與二氧化碳之原料混合流體，使自

反應器出口(於固定床多段反應器之情形時，為最終段反應器出口)流出之液狀混合流體之至少一部分循環至返回反應器之循環路徑，於循環路徑內去除反應熱，向循環流體連續供給環氧化物及二氧化碳，一面於流路內混合一面進行。

絕熱型反應器(於使用固定床多段反應器之情形時，係指該多段反應器所包含之各絕熱型反應器；有關溫度之說明以下相同)之入口溫度(反應溫度)就反應速度、反應效率之觀點而言，較佳為 60°C 以上，更佳為 70°C 以上，進而較佳為 80°C 以上，進而較佳為 90°C 以上，進而較佳為 100°C 以上，特佳為 110°C 以上，又，就抑制熱分解，防止觸媒壽命之失活之觀點而言，較佳為 160°C 以下，更佳為 150°C 以下，進而較佳為 140°C 以下，進而較佳為 130°C 以下，特佳為 120°C 以下。

又，絕熱型反應器之出口之溫度較佳為 80°C 以上，更佳為 90°C 以上，進而較佳為 100°C 以上，又，較佳為 180°C 以下，更佳為 160°C 以下，進而較佳為 140°C 以下。

上述反應器出口溫度與入口溫度之溫度差較佳為 10°C 以上，更佳為 20°C 以上，進而較佳為 30°C 以上，又，較佳為 80°C 以下，更佳為 70°C 以下，進而較佳為 60°C 以下，特佳為 50°C 以下。又，較佳為設為出口溫度 $>$ 入口溫度。

再者，因每單位生產量之放熱量固定(例如，於自環氧乙烷與二氧化碳合成碳酸伸乙酯之情形時，反應熱約為 100 kJ/mol)，故而絕熱型反應器之入口溫度與上述溫度差可藉由環氧化物與循環之環狀碳酸酯之流量比進行調整。

又，作為反應壓力，就防止二氧化碳及環氧化物之氣化，並且使設備具有經濟性之方面而言，較佳為 $1\sim 15\text{ MPa}$ 。進而，就環狀碳酸酯產率之方面而言，較佳為於二氧化碳之臨界壓力(7.38 MPa)附近反應，為抑制因二氧化碳之氣化所導致之反應器內之偏流，更佳為於

超過臨界壓力之壓力下反應。具體而言，較佳為於7~10 MPa下反應，更佳為於7.4~9 MPa下反應。

以下，一面參照圖1，一面舉出使用本發明之第1實施形態之環狀碳酸酯之製造裝置之情形為例，具體說明本發明之環狀碳酸酯之製造方法。

作為本發明之製造方法，較佳為如下方法：於二氧化碳或環氧化物之供給之前，首先，使環狀碳酸酯於上述所說明之本發明之製造裝置內循環，確立反應器1與循環路徑2之間之循環。作為環狀碳酸酯，可使用前批次之循環流體(例如，氣液分離後之循環流體)或者藉由本發明之製法所製造之環狀碳酸酯，亦可使用市售之環狀碳酸酯。

作為確立上述之循環之方法，具體而言可列舉如下方法：使預先加熱之環狀碳酸酯進入至氣液分離機構11，並將其藉由升壓機構12向熱交換機構5、反應器1、循環路徑2、熱交換機構4送液循環。又，亦可使用預先貯存於氣液分離機構11之前批次之循環流體。於任一情形時，均較佳為藉由熱交換機構5進行反應器入口溫度之調整。

繼而，藉由二氧化碳供給機構6一面控制供給量一面向循環路徑2內供給二氧化碳。二氧化碳係藉由混合機構9攪拌而以完全混合於環狀碳酸酯之狀態即完全溶解之狀態於製程內循環。

未溶解於環狀碳酸酯之剩餘之二氧化碳係藉由氣液分離機構11分離。

剩餘之二氧化碳係自氣液分離機構11上部排出，藉由該剩餘氣體及壓力控制機構14，氣液分離機構11之壓力被控制為低於反應器1之壓力(因此，為混合機構9之壓力)之壓力。氣液分離機構11與反應器1之差壓較佳為0.1 MPa以上，更佳為0.3 MPa以上，進而較佳為0.5 MPa以上，較佳為1.0 MPa以下。

藉由以低於反應器1之壓力之壓力分離剩餘之氣體，可向反應器

1供給不易產生氣化之溶解於環狀碳酸酯之二氧化碳，防止反應器1內之偏流。

繼而，使氣液分離後之循環液升壓至所需之壓力(實質上為反應壓力)，供給環氧化物及視需要之添加劑。環氧化物係藉由環氧化物供給機構8一面控制供給量一面向循環路徑內供給，藉由混合機構10攪拌，藉此，形成均勻之原料混合流體。

添加劑係藉由添加劑供給機構7一面控制供給量一面向循環路徑內供給。添加劑之供給位置並無特別限定，但因添加劑之供給量通常較少，故而於較上述混合機構10上游供給即可，無需另外準備混合機構。

藉由向反應器1供給包含環氧化物之原料混合流體，使其與填充於反應器1內之觸媒接觸而開始連續製造。

再者，如第2實施形態所說明，亦可使用複數個絕熱型反應器串聯連接而成之固定床多段反應器作為反應器。於增設絕熱型反應器之情形時，將自最後段反應器出口流出之液狀混合流體之至少一部分導入至返回至第1段反應器入口之循環路徑2。

此時，較佳為進行環氧化物供給，即向連接固定床多段反應器所包含之各反應器間之流路中之至少一條流路連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物，並使藉由該環氧化物供給步驟所供給之環氧化物與流入至流路內之液狀混合流體於流路內混合。進而，更佳為於連接各反應器間之所有流路中連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物，使其於連接各反應器間之所有連接流路內混合並導入至下一段之反應器入口。

又，較佳為藉由間接熱交換而對流入至連接固定床多段反應器所包含之各反應器間之流路中之至少一條流路的液狀混合流體除熱，更佳為於連接各反應器間之所有流路中藉由間接熱交換冷卻而去除反應熱。

來自反應器出口1a(於多段反應器之情形時，為最終段反應器出口)之液狀混合流體主要包含反應器內所生成之環狀碳酸酯與未反應之二氧化碳，根據反應條件不同，包含未反應之環氧化物。如上所述，將其一部分導入至循環路徑2，藉由熱交換機構4冷卻而去除反應熱。

剩餘部分係自排出路徑3視需要被送往下一步驟(分離、精製步驟)。自排出路徑3之排出量係以使系統內之滯油量固定之方式藉由控制閥15調整。

作為分離、精製步驟，可應用使液狀混合流體釋壓而分離二氧化碳及環氧化物，將排出之氣體壓縮並將二氧化碳再利用之步驟；藉由蒸餾、晶析、吸附等方法將去除二氧化碳及環氧化物後之粗環狀碳酸酯精製之步驟等。

[實施例]

以下，列舉實施例對本發明進行詳細說明，但本發明並不限定於該等實施例。再者，實施例中所使用之分析方法如下。

(1) 螢光X射線分析

觸媒之溴及磷修飾量之測定係使用螢光X射線分析。分析條件如下。

裝置：製品名「System3270」(理學電機工業公司製造)

測定條件：Rh球管、管電壓50 kV、管電流50 mA、真空環境、
檢測器：SC(Scintillation Counter，閃爍計數器)、F-PC(Flow Proportional Counter，流氣正比計數器)

(2) 熱重量測定

觸媒之熱重量之測定係使用示差熱熱重量同步測定裝置。分析條件如下。

裝置：機器名「TG-DTA6200」(SII NanoTechnology公司製造)

試樣量：14 mg(將利用研鉢所研磨之試樣量取置於鋁盤內)

測定範圍、升溫溫度：室溫(25°C)→以5°C/分鐘升溫→於50°C下保持3小時→以0.5°C/分鐘升溫→於250°C下保持3小時

環境：氮氣氣流下50 mL/分鐘

(3)氣相層析法

反應液之組成分析係使用氣相層析法。分析條件如下。

裝置：製品名「GC-2010Plus」(島津製作所公司製造)

檢測器：FID(Flame Ionization Detector，火焰離子化檢測器)

INJ溫度：150°C

DET溫度：260°C

樣品量：0.3 μ L

分流比：5

管柱：DB-624(60 m、0.32 mmID、1.8 μ m、Agilent公司製造)

管柱溫度條件：於70°C下保持3分鐘→以5°C/分鐘升溫→120°C→以10°C/分鐘升溫→於250°C下保持5分鐘(總計31分鐘)

觸媒合成例1：經溴化三丁基磷表面修飾之矽膠觸媒之合成

將40 kg之珠狀矽膠(FUJI SILYSIA CHEMICAL製造之CARiACT Q-10(平均細孔徑10 nm、粒徑1.2~2.4 mm、比表面積300 m²/g))與100 L之二甲苯添加至200 L之SUS製反應槽。於140°C回流下，進行2小時二甲苯-水之共沸脫水，去除矽膠中之水分。繼而，對反應槽內進行氮氣置換後，滴加4.4 kg之3-溴丙基三甲氧基矽烷。藉由將其直接於135°C下進行9小時加熱回流，而進行矽烷化反應。將所獲得之反應物自反應槽提取出，藉由過濾而分離反應物中之觸媒前驅物(溴丙基化矽膠)之後，利用40 L之二甲苯進行洗淨。此處所獲得之觸媒前驅物中之溴修飾量為0.39 mmol/g。

繼而，將所獲得之觸媒前驅物與100 L之二甲苯添加至反應槽，

對反應槽內進行氫氣置換後，滴加9.1 kg之三正丁基磷。藉由將其直接於回流下加熱24小時，而進行四級磷化反應。

反應後，藉由過濾而分離反應物，利用40 L之丙酮進行6次洗淨。其後於氫氣氣流下，以120°C將反應物進行1晚減壓乾燥，而獲得目標之46 kg之經溴化三丁基磷表面修飾之矽膠。觸媒中之溴修飾量為0.32 mmol/g，磷修飾量為0.33 mmol/g。

參考例1：觸媒之熱重量測定

實施觸媒合成例1所獲得之觸媒之熱重量測定。將結果示於圖3。

如圖3所示，自146°C以上之溫度觀察觸媒之熱分解，作為分解物檢測出1-溴丁烷。根據該結果，將下述實施例之反應器上限溫度設定為140°C。

參考例2：反應壓力對碳酸伸乙酯產率之影響之研究

將400 mg之觸媒合成例1所獲得之觸媒添加至放有攪拌子之50 mL之高壓釜，以120°C進行1小時減壓乾燥。藉由氫氣使高壓釜內恢復至大氣壓、室溫之後，添加4 mL(60 mmol)之環氧乙烷。繼而，將二氧化碳暫時填充至1.5 MPaG，其後，於高壓釜內一面藉由攪拌子以800 rpm攪拌，一面加熱至100°C，藉由進而填充二氧化碳，而將內壓調整至3.0~18.3 MPa之範圍內，反應1小時。反應結束後冷卻之後，釋出殘存之二氧化碳，使高壓釜內釋壓。藉由氣相層析儀分析所獲得之反應液，求出碳酸伸乙酯之產率。將結果示於圖4。

如圖4所示，反應壓力與碳酸伸乙酯產率之關係顯示將二氧化碳之臨界壓力附近作為波峰之向上凸起之關係。根據該結果及就抑制二氧化碳之氣化之觀點而言，將下述實施例之反應壓力設定為8 MPa。

實施例1：使用連續製造裝置之碳酸伸乙酯之製造

於圖1所示之裝置中，使用分別具備作為熱交換機構4、5之雙管

式熱交換器，作為原料等供給機構6、7、8及升壓機構12之泵，作為混合機構9、10之靜態混合器，作為氣液分離機構11之氣液分離槽，作為壓力控制機構13、14之背壓閥的裝置進行碳酸伸乙酯之製造。

向內徑50 mm、長度100 cm、容積2000 mL之反應器1中填充530 g(1000 mL)之觸媒合成例1中所獲得之觸媒，進而於觸媒之前後填充合計為1560 g(1000 mL)之粒徑為4 mm之玻璃珠。

繼而，初期使5.0 kg之預先加熱溶解之碳酸伸乙酯進入至氣液分離槽11，藉由泵12使其向熱交換器5、靜態混合器10、反應器1、循環路徑2、熱交換器4、靜態混合器9以2050 g/hr之流量進行送液循環。此時，藉由熱交換器5，將反應器入口溫度調整至100°C。

繼而，藉由泵6以53 g/hr之流量供給二氧化碳。此時，藉由靜態混合器9攪拌二氧化碳，使其於完全混合於碳酸伸乙酯之狀態即完全溶解之狀態下循環。因未溶解於碳酸伸乙酯之剩餘之二氧化碳藉由氣液分離槽11而分離，故而防止反應器1內之偏流。剩餘之二氧化碳自氣液分離槽11上部排出，藉由該剩餘氣體及背壓閥14使氣液分離槽11之壓力保持於7.5 MPaG。

繼而，藉由背壓閥13將反應器1之壓力調整至8.0 MPaG。如此，將靜態混合器9及反應器1與氣液分離槽11之壓力差調整為0.5 MPa。又，藉由泵12使氣液分離後之液體升壓至8.0 MPaG，供給至反應器1。藉由該操作，使完全溶解於碳酸伸乙酯且不易產生氣化之二氧化碳供給至反應器1。

再者，反應器入口1b條件(8 MPa、100°C)下之二氧化碳對碳酸伸乙酯之飽和溶解度大致為12質量%，而二氧化碳對氣液分離後之循環流體之溶解度大致為11質量%。

繼而，藉由泵7以0.035 g/hr之流量供給作為用以維持觸媒之性能之添加劑的2-溴乙醇後，藉由泵8以44 g/hr之流量向反應器1供給環氧

乙烷，藉此，開始連續製造(向反應器1循環之環狀碳酸酯/環氧化物比(質量比)=40)。再者，藉由靜態混合器10使2-溴乙醇及環氧乙烷與碳酸伸乙酯混合，並供給至反應器1。

以使氣液分離槽11之液面即系統內之滯油量固定之方式調整控制閥15之開度，自排出路徑3提取所生產之碳酸伸乙酯。提取之碳酸伸乙酯流量大致為88 g/hr。

又，由自氣液分離槽11上部排出之氣體中未檢測出環氧乙烷，因此藉由以下之式算出環氧乙烷之轉化率。

轉化率 $X = \{ (\text{供給環氧乙烷流量}) - (\text{提取環氧乙烷流量}) \} / (\text{供給環氧乙烷流量}) \times 100$

算出提取之碳酸伸乙酯中之環氧乙烷之濃度為0.29%，環氧乙烷之轉化率為99.4%。

又，繼續反應260小時，但反應器出口溫度維持於115~118℃之範圍內，亦未見因觸媒失活所導致之轉化率之降低。即，證實藉由間接熱交換而將反應器之溫度控制為適當，即便於長期之操作下亦可維持觸媒性能。

實施例2：1台反應器模擬

於圖1所示之實施形態中，藉由以下之條件，模擬反應器溫度、碳酸伸乙酯循環量、及觸媒量之關係。將結果示於表1。

模擬軟體：PRO II(Invensys Process Systems公司製造)物性推算法SRK-M

裝置：圖1所示之裝置中，分別具備作為熱交換機構4、5之雙管式熱交換器，作為原料等供給機構6、7、8及升壓機構12之泵，作為混合機構9、10之靜態混合器，作為氣液分離機構11之氣液分離槽，作為壓力控制機構13、14之背壓閥的裝置

碳酸伸乙酯之年(8000小時)生產量：1000噸

環氧乙烷供給量(泵8)：63 kg/hr

2-溴乙醇供給量(泵7)：0.05 kg/hr

二氧化碳供給量(泵6)：63 kg/hr

環氧乙烷轉化率：99%

反應器數：1台

反應器壓力：8 MPa

絕熱型反應器入口溫度：60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、及135°C

絕熱型反應器上限溫度(絕熱型反應器出口溫度)：140°C

ΔT ：反應器出口1a與反應器入口1b之溫度差

EC/EO循環稀釋比：反應器入口1b之碳酸伸乙酯流量除以環氧乙烷供給量(63 kg/hr)所得者

實施例3：3台反應器模擬

於圖2所示之實施形態中，藉由以下之條件，模擬反應器溫度、碳酸伸乙酯循環量、及觸媒量之關係。將結果示於表1。

模擬軟體：PRO II(Invensys Process Systems公司製造)物性推算法SRK-M

裝置：圖2所示之裝置中，分別具備作為熱交換機構4、5、24、34之雙管式熱交換器，作為原料等供給機構6、7、8及升壓機構12之泵，作為混合機構9、10、20、30之靜態混合器，作為氣液分離機構11之氣液分離槽，作為壓力控制機構13、14之背壓閥的裝置

碳酸伸乙酯之年(8000小時)生產量：1000噸

環氧乙烷供給量(控制閥16)：21 kg/hr

(控制閥26)：21 kg/hr

(控制閥36)：21 kg/hr

2-溴乙醇供給量(泵7)：0.05 kg/hr

二氧化碳供給量(泵6)：64 kg/hr

環氧乙烷轉化率：99%

反應器數：3台

反應器壓力：8 MPa

絕熱型反應器入口溫度：110°C、120°C、130°C及135°C

絕熱型反應器上限溫度(絕熱型反應器出口溫度)：140°C

ΔT ：反應器出口1a與反應器入口1b之溫度差

EC/EO循環稀釋比：反應器入口1b之碳酸伸乙酯流量除以環氧乙烷供給量之總和(63 kg/hr)所得者

實施例4：2台反應器模擬

於將反應器數設為2台之情形時，即於圖2所示之實施形態中，進行除去控制閥36、流路32、反應器31、熱交換機構34及混合機構30之實施形態下之反應器模擬。

具體而言，藉由以下之條件模擬反應器溫度、碳酸伸乙酯循環量、及觸媒量之關係。將結果示於表1。

模擬軟體：PRO II(Invensys Process Systems公司製造)物性推算法SRK-M

裝置：實施例2之裝置中，除去控制閥36、流路32、反應器31、雙管式熱交換器34及靜態混合器30之裝置

碳酸伸乙酯之年(8000小時)生產量：1000噸

環氧乙烷供給量(控制閥16)：31.5 kg/hr

(控制閥26)：31.5 kg/hr

2-溴乙醇供給量(泵7)：0.05 kg/hr

二氧化碳供給量(泵6)：64 kg/hr

環氧乙烷轉化率：99%

反應器數：2台

反應器壓力：8 MPa

絕熱型反應器入口溫度：90℃、100℃、110℃、120℃、130℃、
及135℃

絕熱型反應器上限溫度(絕熱型反應器出口溫度)：140℃

ΔT ：反應器出口1a與反應器入口1b之溫度差

EC/EO循環稀釋比：反應器入口1b處之碳酸伸乙酯流量除以環氧
乙烷供給量之總和(63 kg/hr)所得者

[表1]

	反應器數	反應器溫度			必要循環稀釋比	必要觸媒量	
		入口(°C)	出口(°C)	ΔT (°C)	EC/EO ^(*1) (wt/wt)	每1台(L)	總量(L)
實施例2	1	60	140	80	10	590	590
	1	70	140	70	11	486	486
	1	80	140	60	13	442	442
	1	90	140	50	16	417	417
	1	100	140	40	20	401	401
	1	110	140	30	26	404	404
	1	120	140	20	39	449	449
	1	135	140	5	153	671	671
實施例3	3	110	140	30	9	138	415
	3	120	140	20	13	152	457
	3	130	140	10	26	185	555
	3	135	140	5	51	226	679
實施例4	2	90	140	50	8	217	433
	2	100	140	40	10	206	411
	2	110	140	30	13	212	424
	2	120	140	20	20	231	461
	2	130	140	10	40	286	572
	2	135	140	5	78	344	688

*1：碳酸伸乙酯/環氧乙烷

如表1所示，可藉由反應器入口之碳酸伸乙酯/環氧乙烷之循環比控制入口溫度，藉由使該等最佳化，可以相對於1000噸/年之碳酸伸乙酯生產量為400~500 L左右之相對少量之觸媒進行反應。因此，可藉由小型之反應器進行反應，可降低設備成本。

又，本發明中，因相對於環狀碳酸酯生產量之觸媒量不受反應器數影響，大致固定，故而於增強生產能力之情形時，僅依序增加反應器、熱交換器、靜態混合器即可，可實現經濟性優異之能力增強。因此，無需廢棄設備，無需雙重投資設備。

【符號說明】

1	反應器
1a	反應器出口
1b	反應器入口
2	循環路徑
3	排出路徑
4	熱交換機構
5	熱交換機構
6	二氧化碳供給機構
7	添加劑供給機構
8	環氧化物供給機構
9	混合機構
10	混合機構
11	氣液分離機構
12	升壓機構
13	壓力控制機構
14	壓力控制機構
15	控制閥
16	控制閥
20	混合機構
21	反應器
21a	反應器出口

21b	反應器入口
22	反應器間之流路
24	熱交換機構
26	控制閥
30	混合機構
31	反應器
31a	反應器出口
31b	反應器入口
32	反應器間之流路
34	熱交換機構
36	控制閥

I663158

發明摘要

※ 申請案號：

※ 申請日：

※IPC 分類：

【發明名稱】

環狀碳酸酯之製造裝置及製造方法

【中文】

本發明提供一種環狀碳酸酯之連續製造裝置及製造方法，其即便於使用固定觸媒作為觸媒且以工業規模製造之情形時，亦無需大型反應器或過大之附帶設備，容易擴大規模，可不損害所期待之觸媒效率及觸媒壽命而製造環狀碳酸酯，經濟且工業生產性優異。

本發明之環狀碳酸酯之製造裝置之特徵在於包括：絕熱型反應器，其供用以使環氧化物與二氧化碳反應之異相系觸媒填充；循環路徑，其使自上述反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至上述反應器；二氧化碳供給機構，其向該循環路徑內連續供給液狀或者超臨界狀態之二氧化碳；及環氧化物供給機構，其向上述循環路徑內連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；且上述循環路徑包括：熱交換機構，其藉由間接熱交換而對循環流體除熱；混合機構，其使藉由上述二氧化碳供給機構所供給之二氧化碳與上述循環流體於路徑內混合；氣液分離機構，其將藉由該混合機構所獲得之包含二氧化碳之循環流體減壓，進行氣液分離處理；升壓機構，其使氣液分離處理後之循環流體升壓至特定之壓力；及混合機構，其使藉由上述環氧化物供給機構所供給之環氧化物與上述循環流體於路徑內混合。

【英文】

無

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（1）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

- 1 反應器
- 1a 反應器出口
- 1b 反應器入口
- 2 循環路徑
- 3 排出路徑
- 4 熱交換機構
- 5 熱交換機構
- 6 二氧化碳供給機構
- 7 添加劑供給機構
- 8 環氧化物供給機構
- 9 混合機構
- 10 混合機構
- 11 氣液分離機構
- 12 升壓機構
- 13 壓力控制機構
- 14 壓力控制機構
- 15 控制閥

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

無

圖式

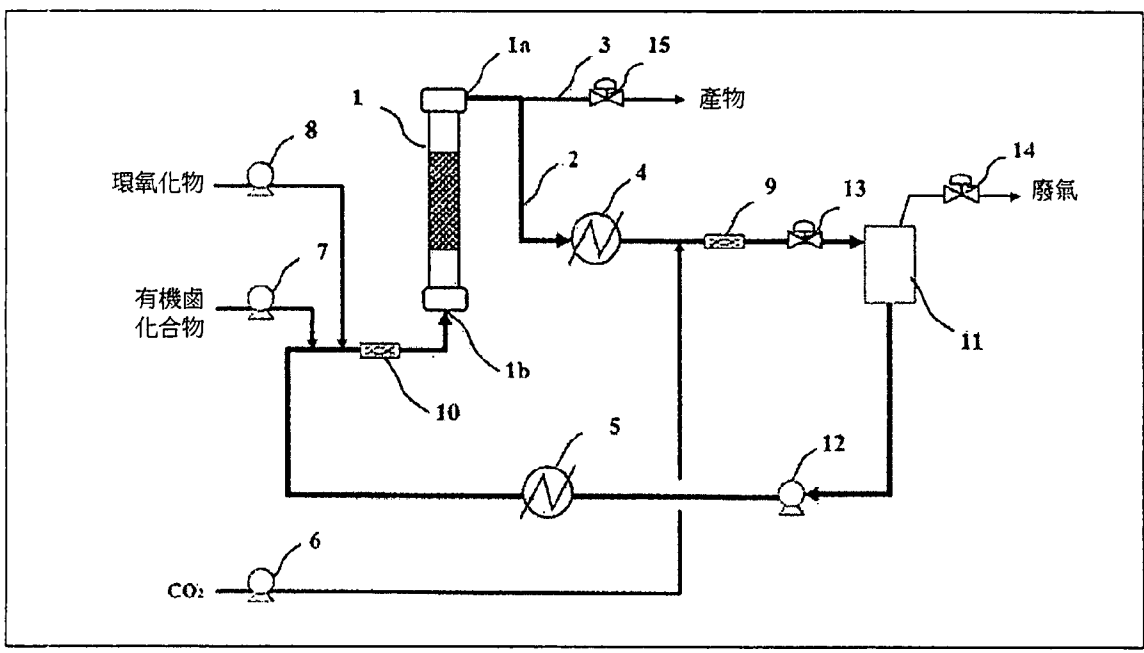


圖1

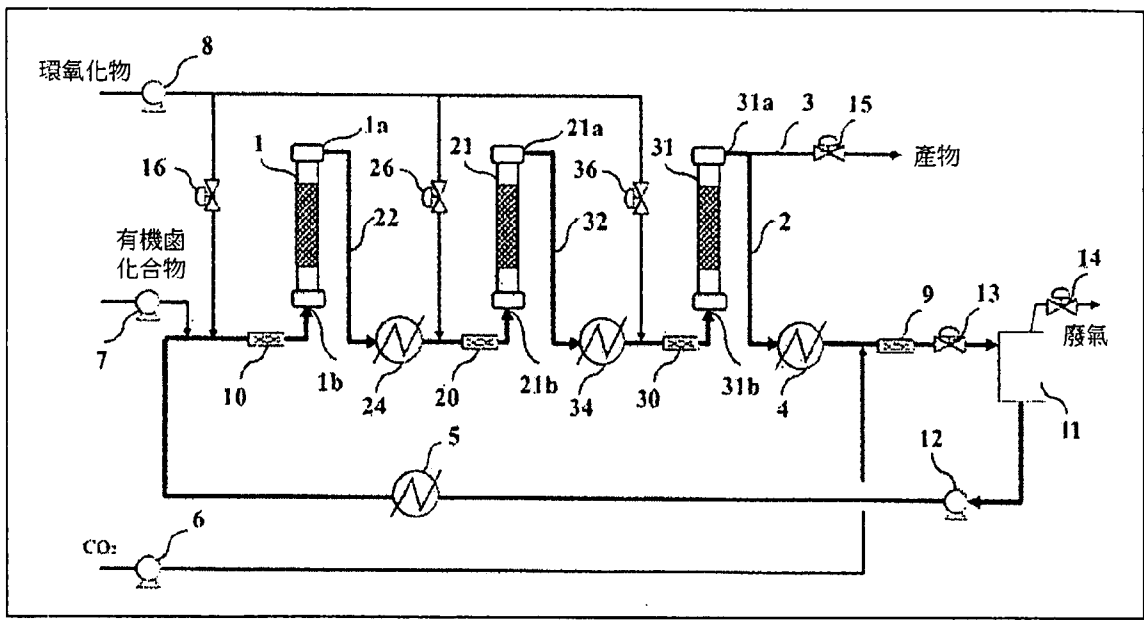


圖2

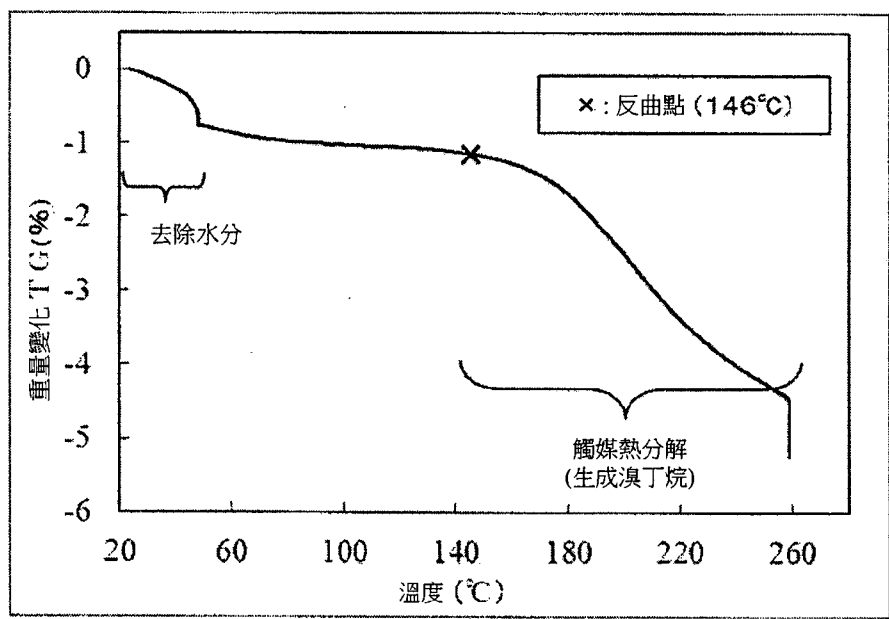


圖3

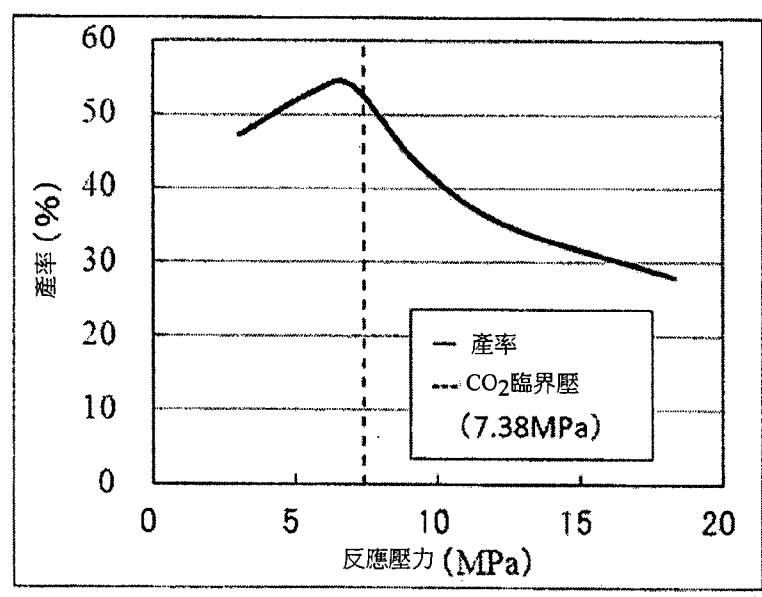


圖4

申請專利範圍

1. 一種環狀碳酸酯之製造裝置，其特徵在於包括：

絕熱型反應器，其供用以使環氧化物與二氧化碳反應之異相系觸媒填充；

循環路徑，其使自上述反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至上述反應器；

二氧化碳供給機構，其向該循環路徑內連續供給液狀或者超臨界狀態之二氧化碳；及

環氧化物供給機構，其向上述循環路徑內連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；且

上述異相系觸媒為將選自將鹵化物陰離子作為抗衡離子之四級有機銨鹽及將鹵化物陰離子作為抗衡離子之四級有機鎘鹽的四級有機鎘鹽固定於載體上之固體觸媒；

上述反應器構成為2台以上之絕熱型反應器串聯連接而成之固定床多段反應器；

上述循環路徑包括：

熱交換機構，其藉由間接熱交換而對循環流體除熱；

混合機構，其使藉由上述二氧化碳供給機構所供給之二氧化碳與上述循環流體於路徑內混合；

氣液分離機構，其將藉由該混合機構所獲得之包含二氧化碳之循環流體減壓，進行氣液分離處理；

升壓機構，其使氣液分離處理後之循環流體升壓至特定之壓力；及

混合機構，其使藉由上述環氧化物供給機構所供給之環氧化物與上述循環流體於路徑內混合；

上述循環路徑係以使自最後段反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至第1段反應器之方式設置。

2. 如請求項1之環狀碳酸酯之製造裝置，其進而包括：

環氧化物供給機構，其向連接上述固定床多段反應器所包含之各反應器間之流路中之至少一條流路連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；及

混合機構，其使藉由該環氧化物供給機構所供給之環氧化物與流入至流路之液狀混合流體於流路內混合。

3. 如請求項1之環狀碳酸酯之製造裝置，其中連接上述固定床多段反應器所包含之各反應器間之流路中之至少一條流路包括藉由間接熱交換而對流入至流路之液狀混合流體除熱的熱交換機構。

4. 如請求項1至3中任一項之環狀碳酸酯之製造裝置，其中上述各混合機構為管內混合器。

5. 一種環狀碳酸酯之製造方法，其特徵在於：

向填充有異相系觸媒之絕熱型反應器連續供給包含環氧化物與二氧化碳之原料混合流體，將自上述反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分導入至循環路徑使其返回至上述反應器；且包括：

熱交換步驟，其藉由間接熱交換而對循環流體除熱；

二氧化碳供給步驟，其向上述循環路徑內連續供給液狀或者超臨界狀態之二氧化碳；

混合步驟，其使藉由上述二氧化碳供給步驟所供給之二氧化碳與上述循環流體於路徑內混合；

氣液分離步驟，其將藉由該混合步驟所獲得之包含二氧化碳之循環流體減壓，對氣化之剩餘二氧化碳進行氣液分離處理；

升壓步驟，其使氣液分離後之循環流體升壓至特定之壓力；

環氧化物供給步驟，其向上述循環路徑內連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；及

混合步驟，其使藉由上述環氧化物供給步驟所供給之環氧化物與上述循環流體於路徑內混合；

上述異相系觸媒為將選自將鹵化物陰離子作為抗衡離子之四級有機銨鹽及將鹵化物陰離子作為抗衡離子之四級有機鎘鹽的四級有機鎘鹽固定於載體上之固體觸媒；

上述反應器構成為2台以上之絕熱型反應器串聯連接而成之固定床多段反應器；

上述循環路徑係使自最後段反應器之出口流出之液狀混合流體之至少一部分返回至第1段反應器者。

6. 如請求項5之環狀碳酸酯之製造方法，其進而包括：

環氧化物供給步驟，其向連接上述固定床多段反應器所包含之各反應器間之流路中之至少一條流路連續供給液狀或者溶液狀之環氧化物；及

混合步驟，其使藉由該環氧化物供給步驟所供給之環氧化物與流入至流路之液狀混合流體於流路內混合。

7. 如請求項5之環狀碳酸酯之製造方法，其包括熱交換步驟，該熱交換步驟係藉由間接熱交換而對流入至連接上述固定床多段反應器所包含之各反應器間之流路中之至少一條流路的液狀混合流體除熱。

8. 如請求項5至7中任一項之環狀碳酸酯之製造方法，其使用管內混合器進行上述各混合步驟。