

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字、請勿任意更動、※記號部分請勿填寫)

※申請案號：

97143313

07/09/09, (2006.01)

※申請日期：

07.11.10

※IPC 分類：

29/10, (2006.01)

29/74, (2006.01)

31/20, (2006.01)

07/31/32, (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

伸烷基二醇的製造方法

PROCESS FOR THE PREPARATION OF ALKYLENE GLYCOL

31/38, (2006.01)

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

蜆殼國際研究公司

SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.

代表人：(中文/英文)

艾伯特 威爾賀慕 喬安娜 耶斯特丹

ZEESTRATEN, ALBERTUS WILHELMUS JOANNES

住居所或營業所地址：(中文/英文)

荷蘭，2596 HR 海牙，卡瑞·拜蘭路 30 號

Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR The Hague, The Netherlands

國 籍：(中文/英文)

荷蘭 / The Netherlands

三、發明人：(共 2 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 優吉恩 瑪莉 格德弗雷德 安德烈 凡 克如奇藤

VAN KRUCHTEN, Eugene Marie Godfried Andre

2. 瑪迪亞斯 約瑟夫 保羅 斯拉帕克

SLAPAK, Mathias Jozef Paul

國 籍：(中文/英文)

1.2. 荷蘭 / The Netherlands

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. 歐洲專利、 2007.11.14 、 07120666.8

2. 歐洲專利、 2007.12.11 、 07122826.6

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

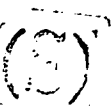
須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。



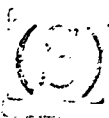
五、中文發明摘要：

本發明係關於一種自烯類製備伸烷基二醇的方法。來自環氧烷烴反應器的該氣體組合物與貧吸收劑在環氧烷烴吸收器中及一或多種促進羧基化的觸媒存在下接觸。貧吸收劑包括至少 50 重量%碳酸乙烯酯和小於 10 重量%水且以高於 60°C 的溫度被供應至環氧烷烴吸收器。環氧烷烴與二氧化碳在吸收器中反應，形成碳酸伸烷酯，且包括碳酸伸烷酯的富吸收劑自吸收器中被抽取。一部分富吸收劑被供應至一或多個水解反應器，其中碳酸伸烷酯與水在一或多種水解觸媒存在下反應。來自水解反應器的產物物流被脫水和純化。

六、英文發明摘要：

The invention provides a process for the preparation of an alkylene glycol from an alkene. The gas composition from an alkylene oxide reactor is contacted with lean absorbent in an alkylene oxide absorber in the presence of one or more catalysts that promote carboxylation. The lean absorbent comprises at least 50wt% alkylene carbonate and less than 10wt% water and is supplied to the alkylene oxide absorber at a temperature greater than 60°C. Alkylene oxide reacts with carbon dioxide in the absorber, forming alkylene

carbonate, and fat absorbent comprising alkylene carbonate is withdrawn from the absorber. A portion of the fat absorbent is supplied to one or more hydrolysis reactors, wherein alkylene carbonate reacts with water in the presence of one or more hydrolysis catalysts. The product stream from the hydrolysis reactor is dehydrated and purified.



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 回收氣體
- 2 環氧乙烷反應器
- 3 環氧乙烷吸收器塔
- 4 驟冷
- 5 貧吸收劑
- 6 富吸收劑
- 7 二氧化碳回收區域
- 8 回收的二氧化碳物流
- 9 閃蒸器
- 10 輕餾分物流
- 11 分流
- 12 熱交換器
- 13 水解反應器
- 14 釋出的二氧化碳氣體
- 15 脫水器
- 16 純化塔
- 17 水解觸媒
- 18 單乙二醇產物
- 19 蒸氣
- 20 加工反應器

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種自烯類製備伸烷基二醇的方法。

【先前技術】

單乙二醇係作為製備聚酯纖維、聚對苯二甲酸乙二醇酯(PET)塑膠和樹脂的原料。單乙二醇係被加入汽車抗凍液體中。

單乙二醇一般係製備於環氧乙烷，而環氧乙烷係製備於乙烯。乙烯和氧通過氧化銀觸媒，一般係在 10 至 30 巴的壓力和 200-300°C 的溫度下，製備包括環氧乙烷，二氧化碳，乙烯，氧和水的產物物流。產物物流中環氧乙烷的數量通常約為 0.5 和 10 重量%之間。產物物流經供應至環氧乙烷吸收劑且環氧乙烷被包含大部分為水的循環溶劑物流所吸收。環氧乙烷耗盡的物流被部分或完全地供應至二氧化碳吸收塔，其中二氧化碳被至少部分被循環吸收流吸收。不被循環吸收物流吸收的氣體與任何繞過二氧化碳吸收塔的氣體重組且被回收至環氧乙烷反應器。

離開環氧乙烷吸收器的溶劑物流係指富吸收劑(fat absorbent)。富吸收劑被供應至環氧乙烷汽提器，其中環氧乙烷以蒸氣物流自富吸收劑移除。環氧乙烷耗盡的溶劑物流意指貧吸收劑(lean absorbent)且經再循環至環氧乙烷吸收劑以吸收額外的環氧乙烷。

自環氧乙烷汽提器所得到的環氧乙烷可經純化而供儲存和銷售之用，或者可進一步被反應而提供乙二醇。在一

習知的方法中，環氧乙烷與大量過量的水以非觸媒方法反應。此反應一般製備二醇產物物流，其係由幾乎 90 重量百分比單乙二醇組成，其餘者係主要為二乙二醇，一些三乙二醇和小量較高的同系物。在另一習知方法中，環氧乙烷與二氧化碳進行催化反應而製得碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate)。接著，使碳酸乙烯酯水解而提供乙二醇。經由碳酸乙烯酯的反應顯著地改良環氧乙烷轉化成為單乙二醇的選擇性。

被供應至環氧乙烷吸收器的貧吸收劑典型為水性，但是在 EP 24 628 中所揭示的方法中，貧吸收劑為碳酸乙烯酯。包含環氧乙烷和溶於碳酸乙烯酯中二氧化碳的富吸收劑被送至汽提器，其中環氧乙烷和二氧化碳被汽提，且碳酸乙烯酯作為貧吸收劑被送回環氧乙烷吸收器。經汽提的環氧乙烷和二氧化碳被供應至碳酸乙烯酯反應器並在作為羧基化觸媒的陰離子樹脂存在下反應成為碳酸乙烯酯。

EP 776 890 揭示類似方法。被供應至環氧乙烷吸收器的貧吸收劑主要包括碳酸乙烯酯以及乙二醇。包括環氧乙烷和溶於碳酸乙烯酯及乙二醇中的二氧化碳的富吸收劑被直接供應至碳酸乙烯酯反應器，其中環氧乙烷和二氧化碳在觸媒存在下反應。吸收裝置在低溫下操作，以及在後續反應器中進行羧基化反應，在該反應器中的條件促進羧基化反應。

GB 2 107 712 揭示一種替代性方法，其中來自環氧乙烷反應器的氣體被直接供應至反應器，在該反應器中，在

羧基化觸媒存在下，環氧乙烷被轉化成為碳酸乙烯酯。

本發明發明人尋求進一步改良自烯類製備伸烷基二醇，特別是尋求提供一種減少工廠複雜性(以及降低成本)同時確保高選擇性。

【發明內容】

據上所述，本發明提供一種自烯類製備伸烷基二醇的方法，其包括以下步驟：

(a)使烯類與氧在觸媒存在下於反應器反應以製備包括環氧烷烴、烯類、氧、二氧化碳和水蒸氣的氣體組合物；

(b)自氣體組合物移除水；

(c)將來自(b)的氣體組合物供應至環氧烷烴吸收器，將貧吸收劑供應至環氧烷烴吸收器，使氣體組合物與貧吸收劑在環氧烷烴吸收器中於一或多種促進羧基化的觸媒的存在下接觸，以及自吸收器抽取富吸收劑，在吸收器中的貧吸收劑包括至少 50 重量%碳酸伸烷酯(alkylene carbonate)且包括少於 10 重量%水，且其中貧吸收劑以高於 60°C 的溫度被供應；

(d)將一部分來自步驟(c)的富吸收劑供應至一或多個水解反應器，將水供應至一或多個水解反應器，使富吸收劑與水在一或多種水解觸媒存在下於一或多個水解反應器中接觸，以及自一或多個水解反應器抽取產物物流；

(e)將來自步驟(d)的產物物流供應至脫水器，移除水以及提供經脫水的產物物流；以及

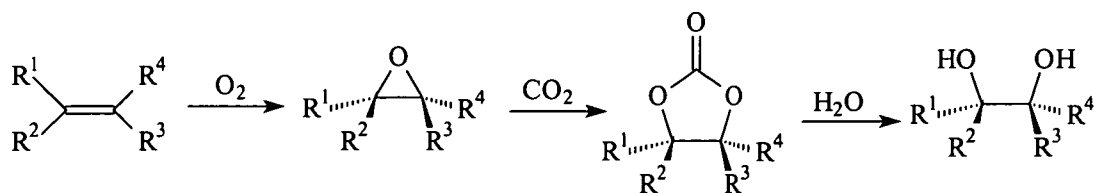
(f)純化來自步驟(e)的經脫水產物物流以及提供經純化

的伸烷基二醇產物物流。

在本發明方法中，環氧烷烴吸收器係作為吸收器，以自氣體組合物吸收環氧烷烴，以及作為反應器，以將環氧烷烴轉化成為碳酸伸烷酯。在至少 60°C 的溫度下將羧基化觸媒和貧吸收劑供應至環氧烷烴吸收器，以促進在環氧烷烴吸收器中的羧基化，且在吸收器中環氧烷烴有顯著轉化成為碳酸伸烷酯。氣體組合物被供應至環氧烷烴吸收器之前被移除水，且貧吸收劑包括至少 50 重量%碳酸伸烷酯以及小於 10 重量%水。藉由限制供應至環氧烷烴吸收器的水量，自從環氧烷烴吸收器被再循環至環氧烷烴反應器的任何氣體被移除水的需求於是減少，且有更多機會使用在實質上非水性環境下發揮最有效率的羧基化觸媒。

【實施方式】

本發明係提供一種自烯類、經由環氧烷烴和碳酸伸烷酯、製備伸烷基二醇，其係：



R^1 ， R^2 ， R^3 以及 R^4 較佳係選自氫或視需要經取代的具有 1 至 6 個碳原子、更佳為 1 至 3 個碳原子的烷基。作為取代基，可存在例如羥基部分。較佳者， R^1 ， R^2 以及 R^3 代表氫原子且 R^4 代表氫或非經取代的 C_1C_3 烷基，以及更佳者， R^1 ， R^2 ， R^3 以及 R^4 全部代表氫原子。

合適的烯類的實例因此包括乙烯和丙烯。在本發明中，最佳的烯類為乙烯。

烯類與氧在觸媒存在下於反應器中反應而製備包括環氧烷烴、烯類、氧、二氧化碳和水蒸氣的氣體組合物。可以氧氣或空氣的方式供應氧，但是以氧氣供應較佳。鎮流氣體(Ballast gas)，例如甲烷或氮氣，一般被供應以允許在高氧含量之下操作而不會造成可燃性混合物。可供應調節劑，例如單氯乙烷或二氯乙烷，以用作環氧乙烷觸媒功能的控制。烯類、氧、鎮流氣體和調節劑較佳被供應至回收氣體，該回收氣體係自環氧烷烴吸收器被供應至環氧烷烴反應器(視需要經由二氧化碳吸收塔)。

環氧烷烴反應器一般係為多管式、固定床反應器。觸媒較佳為微細分散銀以及視需要在支撐材料(例如氧化鋁)上的促進劑金屬。反應較佳係在大於 1 MPa 以及小於 3 MPa 之壓力下，以及在大於 200°C 以及小於 300°C 溫度下進行。來自環氧烷烴反應器的氣體組合物較佳於一或多個冷卻器中冷卻，較佳於一或多個溫度水平之下產生蒸氣。

在氣體組合物被供應至環氧烷烴吸收器之前先被除水。此外，在氣體組合物被供應至環氧烷烴吸收器之前，較佳移除污染物。可能的污染物包括酸類、酯類、醛類、縮醛和有機鹵化物。

移除水和視需要污染物的較佳方法係使其驟冷，較佳係藉使氣體組合物與再循環水溶液接觸，再循環水溶液較佳被冷卻或冷淬，例如小於 20°C。降低驟冷溫度將會減少至環氧烷烴吸收器的氣體入料中的水含量。驟冷較佳在與環氧烷烴吸收器相同的容器中進行。一部分再循環水溶液

可自驟冷部門以排出(bleed)物流被抽取，且任何排出物流中的環氧烷烴可藉傳統方法被回收。在一具體實例中，例如鹼如氫氧化鈉的物質被加入再循環水溶液中以增進污染物的移除。在驟冷之後，氣體組合物在被供應至環氧烷烴吸收器之前再被加熱，較佳藉由與自環氧烷烴反應器出的氣體組合物進行熱整合。

另一種移除水和視需要污染物的方法係使用熱交換器冷卻氣體物流，造成水的冷凝，然後可予以移除。最佳者，使用熱交換器之驟冷和冷卻二者移除水和視需要污染物。如果至環氧烷烴吸收器的氣體中的水含量依然很高，可視需要藉由將水解觸媒供應至環氧烷烴吸收器(及/或至任何最後加工反應器)而減少吸收器中的水含量，從而促進與環氧烷烴一起存在的任何水的反應而形成伸烷基二醇。

來自步驟(b)的氣體組合物被供應至環氧烷烴吸收器。環氧烷烴吸收器較佳包括垂直疊層盤塔或填充塔。盤或填充塔提供吸收劑與氣體組合物接觸的表面積，有利該二相之間的質量傳送。此外，盤提供相當大的液體體積，在其中可發生液相反應。在具體實例中，其中環氧烷烴吸收器包括一系列直垂疊層盤，氣體可向上通過盤且液體可向下流經盤與盤間。較佳者，該塔包括至少 20 個盤，更佳者至少 30 個盤。較佳者，該塔包括小於 70 個盤。更多的盤會增加吸收能力和塔的反應體積，但是增加額外的盤會增加費用。在具體實例中，其中環氧烷烴吸收器包括填充塔者，可以使用傳統填充例如結構化填充，隨機填充和觸媒蒸餾



內件。

來自步驟(b)的氣體組合物較佳在環氧烷烴吸收器的底部被供應。如果環氧烷烴吸收器包括垂直疊層盤塔，氣體組合物較佳在塔內底盤以下被供應。如果環氧烷烴吸收器包括填充塔，氣體組合物較佳在低於填充材料以下被供應。

貧吸收劑被供應至環氧烷烴吸收器且與在環氧烷烴吸收器內的氣體組合物接觸，且富吸收劑(包括吸收自包括碳酸伸烷酯的氣體組合物的成份)自環氧烷烴吸收器中被抽出。在一具體實例中，貧吸收劑在環氧烷烴吸收器的頂部被供應。如果環氧烷烴吸收器包括垂直疊層盤塔，貧吸收劑較佳被供應至吸收塔內的最頂層盤。如果環氧烷烴吸收器包括填充塔，貧吸收劑較佳被供應高於填充材料。在另一具體實例中，貧吸收劑之供應使得盤或填充高於貧吸收劑被供應至環氧烷烴吸收器的點。在此具體實例中，額外的已被冷卻的貧吸收劑可被供應至環氧烷烴吸收器頂部以吸收環氧烷烴吸收器頂部內的環氧烷烴或污染物。

貧吸收劑包括至少 50 重量%碳酸伸烷酯且包括小於 10 重量%水。如果本發明方法係用於製備乙二醇，較佳的碳酸伸烷酯為碳酸乙烯酯。如果本發明方法係用於製備丙二醇，較佳的碳酸伸烷酯為碳酸丙烯酯。貧吸收劑較佳包括至少 60 重量%碳酸伸烷酯，且更佳包括至少 70 重量%碳酸伸烷酯。貧吸收劑較佳包括小於 3 重量%水，且更佳包括小於 2 重量%水。如果羧基化觸媒對水敏感，則使水量最小化特別重要。貧吸收劑亦可包括伸烷基二醇。

氣體組合物與環氧烷烴吸收器內的貧吸收劑在一或多種會促進羧基化的觸媒存在下接觸。在本發明一具體實例中，一或多種會促進羧基化的觸媒係為均質，且貧吸收劑包括一或多種觸媒。已知會促進實質上非水性介質中羧基化的均質觸媒包括以下之組合：鹵化鋅(特別是碘化鋅和溴化鋅)與季銨或鹵化磷(例如正丁基鹵化銨)、離子性液體例如咪鎰鹽、吡啶衍生物、鹵化銻、鹵化鉛和聚金屬氧酸鹽(polyoxometalates)。為本發明所屬技術領域中具有通常知識者知悉的其他均質羧基化觸媒包括鹼金屬鹵化物，例如碘化鉀和溴化鉀，以及鹵化有機磷或銨鹽例如三丁基甲基碘化磷，四丁基碘化磷，三苯基甲基碘化磷，三苯基-丙基溴化磷，三苯基苄基氯化磷，四乙基溴化銨，四甲基溴化銨，苄基三乙基溴化銨，四丁基溴化銨，以及三丁基甲基碘化銨。在本發明另一具體實例中，一或多種會促進羧基化的觸媒係非均質。非均質觸媒較佳被包括於垂直疊層盤或填充塔填充物中。會促進羧基化的非均質觸媒較佳係以固態支撐物為基礎，例如離子交換樹脂，矽，聚矽氧烷，聚乙炔基吡啶或聚苯乙烯。較佳者，固態支撐物例如離子交換樹脂係與季銨或鹵化磷一起發揮作用且與金屬鹽共觸媒例如鹵化鋅併用。或者，季銨和季磷鹵化物可被固定於矽或結合於不溶性聚苯乙烯珠。或者，金屬鹽例如鹵化鋅可在固態支撐物上例如聚乙炔基吡啶、聚乙炔基吡咯烷和聚葡萄糖胺糖上受支撐。非均質觸媒較佳被整合於使用反應性蒸餾填充物的吸收器，填充物例如為 M-SeriesTM 填充物(來自



CDTech), KatapakTM SP 填充物(來自 Sulzer Chemtech), KatamaxTM 填充物(來自 Koch)或 MultipakTM 填充物(來自 Montz)。

當存在於主要由碳酸伸烷酯組成且包括非常少量水的反應介質中，最佳的觸媒對羧基化反應具有高反應性。觸媒較佳在反應期間呈安定且不會因為雜質而容易瀝濾或劣化。

貧吸收劑以高於 60°C 的溫度被供應至環氧烷烴吸收器。以高於 60°C 的溫度供應貧吸收劑會促進在吸收器內的羧基化，以確保所製備的碳酸伸烷酯不會固化。固化為熔點為 34°C 的碳酸乙烯酯常見的問題。較佳者，貧吸收劑係以高於 65°C、更較高於 70°C、又更佳高於 80°C、以及最佳在 90°C 和 250°C 之間的溫度被供應。

來自(a)的氣體組合物較佳以高於 60°C 的溫度被供應至環氧烷烴吸收器。較佳者，氣體組合物係以高於 65°C、更較高於 70°C、又更佳高於 80°C、以及最佳在 90°C 和 200°C 之間的溫度被供應。

環氧烷烴吸收器內的溫度受到供應至環氧烷烴吸收器的氣體組合物和貧吸收劑的溫度的影響。此外，因為羧基化反應係為放熱性，較佳控制環氧烷烴吸收器內的溫度，其係藉由自塔抽取吸收劑、冷卻和將吸收劑送回塔。環氧烷烴吸收器內的溫度較佳係控制在使得其高於 80°C，更佳高於 90°C 以及較佳小於 250°C。此溫度促進羧基化反應且確保所製備的碳酸伸烷酯不會固化。

環氧烷烴吸收器內的壓力較佳為 1 至 4MPa，更佳為自 2 至 3MPa。較佳的壓力為需要費用較低的設備(例如具有壁較薄的設備)以及增加吸收度和減少氣體體積流量的較高壓力之間的折衷，從而減少設備和管路的尺寸。

環氧烷烴和來自步驟(b)之氣體組合物中的二氧化碳被吸收入吸收劑中。羧基化觸媒促進羧基化且較佳至少 60% 進入環氧烷烴吸收器的環氧烷烴在環氧烷烴吸收器中被轉化成為碳酸伸烷酯。更佳者，至少 80% 進入環氧烷烴吸收器的環氧烷烴在環氧烷烴吸收器中被轉化。

來自步驟(b)的被供應至環氧烷烴吸收器的氣體組合物包括二氧化碳。氣體組合物可能包括不足以達到所希望羧基化水平的二氧化碳係可能的。當使用步驟(a)中新鮮批次觸媒時，很可能就是如此。額外的二氧化碳來源較佳被供應至環氧烷烴吸收器，例如，來自二氧化碳回收單元的，或者在一開始，來自外部來源的二氧化碳。被供應至環氧烷烴吸收器的二氧化碳總量與被供應至環氧烷烴吸收器的環氧烷烴的總量的莫耳比例，較佳在 5:1 和 1:3 之間，更佳在 3:1 和 4:5 之間。較高數量的二氧化碳會改良至碳酸伸烷酯的轉化率。然而，較高數量的二氧化碳亦需要額外移除方法中二氧化碳的容量(可能提高成本)，或者需要在較高二氧化碳濃度下操作環氧烷烴觸媒而對環氧烷烴觸媒的性能造成負面效應。不被環氧烷烴吸收器吸收的氣體較佳被部分或全部供應至二氧化碳吸收塔，其中二氧化碳至少部分被再循環吸收劑物流吸收。不被再循環吸收劑物流吸收的

氣體較佳與繞過二氧化碳吸收塔的任何氣體再合併，且被回收至環氧烷烴反應器。因為本發明方法在環氧烷烴吸收器內達到環氧烷烴與二氧化碳的顯著反應，二氧化碳被有效地捕捉於環氧烷烴吸收器中，以致於離開環氧烷烴吸收器之氣體中的二氧化碳數量係低的，降低對移除二氧化碳裝置的需求。在本發明一具體實例中，在氣體中離開環氧烷烴吸收器的二氧化碳的數量充分低，不需要用於回收二氧化碳的二氧化碳吸收塔。

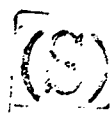
富吸收劑自環氧烷烴吸收器被抽取，較佳係藉由自環氧烷烴吸收器底部抽取液體。

在本發明一具體實例中，在被供應至一或多個步驟(d)的水解反應器之前，一部分或全部來自步驟(c)的富吸收劑被供應至一或多個最後加工反應器。如果顯著數量(例如至少 1%)被供應至環氧烷烴吸收器的環氧烷烴未在環氧烷烴吸收器中被轉化成為碳酸伸烷酯，較佳提供一或多個最後加工反應器。相反的，如果大部分(例如，大於 90%)供應至環氧烷烴吸收器的環氧烷烴在環氧烷烴吸收器中被轉化成為碳酸伸烷酯，則不需要一或多個最後加工反應器，從而減少此方法所用的設備。(在 90 至 99% 被供應至環氧烷烴吸收器的環氧烷烴在環氧烷烴吸收器中被轉化成為碳酸伸烷酯的區域，決定是否使用一或多個最後加工反應器至為困難。在此範圍內，不同因素的數目，包括成本和產品品質需求，是發明技術領域人士在考量是否使用一或多個最後加工反應器時所最可能考量者)。為使在環氧烷烴吸收器內

的環氧烷烴轉化率達到最大，可在環氧烷烴吸收器的底部使用噴嘴，以分散二氧化碳和促進羧基化。該一或多個最後加工反應器較佳包括塞流反應器。在一或多個最後加工反應器中，會另外發生環氧烷烴羧基化，且較佳至少 50 重量% 進入最後加工反應器的環氧烷烴在最後加工反應器中被轉化成為碳酸伸烷酯，更佳為至少 90 重量%，最佳至少 95%。最後加工反應器包括羧基化觸媒。如果均質觸媒被用於環氧烷烴吸收器中，則富吸收劑將會包括羧基化觸媒且不需要添加額外的觸媒至最後加工反應器。然而，在具體實例中，其中非均質觸媒被用於環氧烷烴吸收器，較佳將非均質觸媒床加入最後加工反應器，最佳者，相同的觸媒被使用於吸收器。較佳者，額外的二氧化碳被供應至最後加工反應器或富吸收劑，此係在其自環氧烷烴吸收器被抽取之後，以及其被供應至最後加工反應器之前。

來自步驟(c)和任何額外最後加工反應器的一部分富吸收劑被供應至一或多個水解反應器。較佳者，1 至 50 重量%富吸收劑被供應至水解反應器，最佳 2 至 20 重量%被供應至水解反應器。較佳者，富吸收劑的剩餘者被回收至環氧烷烴吸收器作為貧吸收劑。如果有一個以上的水解反應器，較佳為水解反應器以串聯聯結，亦即富吸收劑部分必須依序通過每一個的水解反應器。

來自於步驟(c)和任何額外最後加工反應器的富吸收劑必須在任何富吸收劑被供應至在步驟(d)的一或多個水解反應器之前被分成二部分。此外，富吸收劑在被供應至一或



多個水解反應器之前可進行移除輕餾分及/或移除均質羧基化觸媒(輕餾分係為氣體例如烯類，以及鎮流氣體例如甲烷，其係存在於來自(a)的氣體組合物中，且在步驟(c)被吸收於吸收劑中，以及因此存在於富吸收劑中)。

在可被用於完成分離富吸收劑為二部分、移除輕餾分及移除均質羧基化觸媒的較佳方法中，富吸收劑被供應至閃蒸器(flash vessel)。該閃蒸器的壓力可為自 0.01 至 2MPa，較佳自 0.1 至 1MPa，最佳自 0.1 至 0.5MPa。使用閃蒸器被移除的輕餾分較佳被再循環至環氧烷烴吸收器，且可供應至環氧烷烴吸收器的底部。將輕餾分再循環至環氧烷烴吸收器會提高方法的效率，此係因為包括烯類的輕餾分在當二氧化碳在二氧化碳排出物流的方法中被移除時被回收且不會失去。富吸收劑內一部分碳酸伸烷酯經閃蒸，接著冷凝且被供應至一或多個水解反應器。其餘的可能包含均質羧基化觸媒的富吸收劑，較佳被回收至環氧烷烴吸收器作為貧吸收劑。

在替代方法中，其可被用於完成將富吸收劑分離成為即將被供應至一或多個水解反應器的一部分以及另一部分(其較佳被回收至環氧烷烴吸收器)，富吸收劑進行液相分離。使用此方法，隨著觸媒的分離並未移除輕餾分，因此輕餾分被送至水解反應器成為富吸收劑的一部分。在此方法中，輕餾分較佳自水解反應器中移除且被回收至環氧烷烴吸收器。

在另一方法中，使用閃蒸器移除輕餾分以及較佳予以

回收，以及其餘富吸收劑接著進行液相分離。

將水供應至一或多個水解反應器。水對進入反應器的碳酸伸烷酯的莫耳比例較佳在 2:1 至 1:2、最佳在約 1:1 之範圍。如果有一個以上的水解反應器，可僅將水直接供應至第一水解反應器(因此水經由第一水解反應器被供應至後續的水解反應器)，或者，可將水直接供應至第一水解反應器以及至一或多個後續的水解反應器。水較佳以蒸氣被供應。

富吸收劑與水在一或多種水解觸媒存在之下接觸。在一具體實例中，一或多種水解觸媒為均質觸媒，其被供應至一或多個水解反應器。已知可促進水解的均質觸媒包括鹼性鹼金屬鹽例如碳酸鉀，氫氧化鉀以及碳酸氫鉀，或金屬金屬鹽，例如鉬酸鉀。在另一具體實例中，一或多種水解觸媒係為非均質觸媒，且較佳被包含於水解反應器中一或多個固定床。會促進水解的非均質觸媒包括固定於固態支撐物上的金屬鹽，例如固定於包括季銨或季磷基團的離子交換樹脂的鉬酸鹽，釩酸鹽或鎢酸鹽，或者鹼性陰離子，例如固定於固態支撐物之上的碳酸氫鹽離子，例如固定於包括季銨或季磷基團的離子交換樹脂的碳酸氫鹽。

本發明一具體實例中，一或多個水解反應器中至少一者為檔板反應器，其中檔板反應器具有至少四室，該室係由內部檔板形成，且內部檔板提供波形(sinuous)路徑供反應流體經過反應器。視需要將蒸氣注入檔板反應器。

二氧化碳將會於一或多個水解反應器中產生，且當離

開一或多個水解反應器時，較佳自產物物流分離，且至少部分回收至環氧烷烴吸收器及/或一或多個最後加工反應器。

一或多個水解反應器中的溫度一般係自 80 至 200°C、較佳自 100 至 180°C。一或多個水解反應器中的壓力一般係自 0.1 至 3MPa。較高的壓力能將二氧化碳回收至吸收塔及最後加工反應器而不需要壓縮。

來自步驟(d)的產物物流被供應至脫水器。被供應至脫水的物流較佳包括非常少量的環氧烷烴或碳酸伸烷酯，亦即大部分環氧烷烴或碳酸伸烷酯在被供應至脫水塔之前，已經被轉化成為伸烷基二醇。較佳者，在被供應至脫水塔的物流中伸烷基二醇對環氧烷烴以及碳酸伸烷酯(合併)的莫耳比例係大於 90:10，更佳大於 95:5，最佳大於 99:1。脫水器較佳為一或多個塔，包括至少一個真空塔，較佳在小於 0.05MPa、更佳在小於 0.025MPa 以及最佳在約 0.0125MPa 的壓力之下操作。

如果一或多種均質水解觸媒被用於一或多個水解反應器中，或者如果一或多種均質羧基化觸媒被用於環氧烷烴吸收器且在供應至一或多個水解反應器之前未與富吸收劑分離，則均質觸媒可自來自步驟(d)的產物物流移除，或者可自來自步驟(e)的經脫水產物物流移除。在一具體實例中，來自步驟(d)的產物物流被供應至閃蒸器以分離均質觸媒(其較佳被回收至環氧烷烴吸收器或至一或多個水解反應器)且後續被供應至脫水器。在另一具體實例中，來自步驟

(e)之經脫水產物物流被供應至閃蒸器以分離均質觸媒(其較佳被回收至環氧乙烷吸收器或至一或多個水解反應器),以及然後接著被純化以移除雜質。

來自步驟(e)經脫水產物物流被純化以移除雜質且提供經純化的伸烷基二醇產物物流。

圖 1 顯示本發明方法的較佳具體實例。乙烯、氧、甲烷和調節劑(例如,單氯乙烷)被供應至位於(1)的回收氣體。在環氧乙烷反應器(2),乙烯和氧反應,提供包括乙烯、氧、甲烷、環氧乙烷、調節劑和二氧化碳之氣體組合物,其經冷卻且供應至驟冷(4),其位於驟冷區域底盤之下。經驟冷氣體被再加熱且入料於環氧乙烷吸收器塔(3),其係位於底盤以下或填充材料以下。視需要,來自二氧化碳回收區域(7)或水解反應器(13)的額外二氧化碳亦可被供應至環氧乙烷吸收器(3)或者可在供應至環氧乙烷吸收器之前與氣體混合。包括大於 70 重量%碳酸乙烯酯,小於 2 重量%水和均質羧基化觸媒的貧吸收劑被供應(5)於環氧乙烷吸收器塔(3)頂部。貧吸收劑以 90°C 的溫度被供應。在環氧乙烷吸收器中,環氧乙烷以及二氧化碳被吸收入貧吸收劑且反應成為碳酸乙烯酯。未被環氧乙烷吸收器(3)吸收的氣體被部分或全部供應至二氧化碳回收區域(7),其中二氧化碳自氣體中被移除。經回收的二氧化碳物流(8)可被部分或全部再循環至環氧乙烷吸收器(3),其係直接或與氣體入料混合。來自環氧乙烷吸收器(3)的氣體,來自二氧化碳回收區域(7)的氣體以及入料至反應器(2)的再組合氣體,可被冷卻以減少水

含量。自氣體物流釋出的液體可視需要再循環至環氧乙烷吸收器塔(3)。

富吸收劑自環氧乙烷吸收器底部被抽取(6)且被供應至最後加工反應器(20)。然後，富吸收劑物流被分離(11)且一部分被供應至閃蒸器(9)。均質羧基化觸媒於閃蒸器中被分離，自閃蒸器被抽出，且在被再循環至吸收器作為貧吸收劑(5)之前與未供應至閃蒸器的富吸收劑部分合併。在閃蒸器之後，輕餾分物流(10)被抽出，且可再循環至環氧乙烷吸收器(3)，其係直接或藉與氣體入料混合。富吸收劑物流被入料至熱交換器(12)且接續被供應至水解反應器(13)。

蒸氣(19)和均質水解觸媒(17)被供應至水解反應器(13)。在水解反應器(13)中，碳酸乙烯酯和水反應而製得單乙二醇。釋出的二氧化碳氣體(14)可直接經回收至環氧乙烷吸收器(3)，或者藉與環氧乙烷吸收器入料混合，或者可完全或部分放出。來自水解反應器(13)的產物物流被供應至脫水器(15)，在此移除水。經脫水的產物物流自脫水器(15)被抽取且供應至單乙二醇(MEG)純化塔(16)。包括溶於二醇(17)中的水解觸媒的溶液自單乙二醇純化塔(16)底部被抽取且經回收於水解反應器(13)。單乙二醇產物(18)自單乙二醇純化塔頂部區域被抽取。

圖 2 顯示本發明方法的替代較佳具體實例，其中均質羧基化和水解觸媒二者存在於貧吸收劑(5)，其被供應至環氧乙烷吸收器(3)。來自環氧乙烷吸收器(3)的富吸收劑物流被供應至最終加工反應器(20)，然後至閃蒸器(9)。在閃蒸器

之後，物流經分離且一部分被入料至熱交換器(12)且接著被供應至水解反應器(13)。均質觸媒未於閃蒸器中分離且留在被供應至水解反應器的富吸收劑中。包括溶於二醇(17)的羧基化及水解觸媒的溶液自 MEG 純化塔(16)底部被抽出，且在與不被供應至最後加工反應器(11)的吸收劑物流混合之後，被回收至環氧乙烷吸收器(3)作為貧吸收劑(5)。

圖 3 顯示另一較佳方法具體實例，其包括在環氧乙烷吸收器塔(3)中的非均質觸媒填充以及在水解反應器(13)中的非均質觸媒床。在此具體實例中，不需要觸媒分離或再循環。此具體實例並未使用最後加工反應器。

圖 4 顯示使用均質觸媒的具體實例，其中一部分貧吸收劑在熱交換器(21)中冷卻且被供應至環氧乙烷吸收器塔(3)高於頂部填充或頂部盤處，以吸收環氧乙烷吸收器(3)頂部其餘環氧乙烷及/或污染物。此具體實例並未使用最後加工反應器。

圖 5 顯示方法的具體實例，其係使用在環氧乙烷吸收器塔(3)內的非均質觸媒填充以及在水解反應器(13)內的均質觸媒。在此具體實例中，離開環氧乙烷吸收器(3)的氣體(23)的二氧化碳含量低到沒有必要自此氣體物流回收二氧化碳。

圖 6 係敘述環氧乙烷吸收器塔底部的具體實例，其中二氧化碳氣體(100)經由噴嘴(200)被供應至液體。此液體水位(300)被良好地維持在低於底盤或低於塔填充(400)底部。富吸收劑(500)離開底部。

本發明將在參考實施例加以說明，其不欲對本發明構成限制。

實施例

本發明方法經模型化，其係以如圖 5 所示的系統為基礎。環氧乙烷反應器的製造容量為 1477 千莫耳/小時。來自環氧乙烷反應器(2)出口的產物氣體流量(22)自 245°C 於 3 道步驟被冷卻至 50°C，且被入料至驟冷區域(4)，其中藉由以 1000 噸/小時的循環水物流驟冷而冷卻至 25°C 而移除水，從而使環氧乙烷反應器出口中環氧乙烷產物氣體水含量自 1.1 莫耳%降低至環氧乙烷吸收器塔(3)的入料的 0.3 莫耳%。因此，在驟冷區域中，420 千莫耳/小時水被移除且排出。隨著驟冷排出物流，亦排出 13 千莫耳/小時的環氧乙烷。驟冷區域被模型化而成為吸收區域，其係由二種理論階段經整合於與環氧乙烷吸收器塔(3)相同容器的底部。

離開驟冷區域的氣體被再加熱至 92°C 的溫度以對抗環氧乙烷反應器產物氣體。500 千莫耳/小時的二氧化碳物流自水解反應器(13)被回收(21)，且與來自驟冷的再加熱氣體合併。來自驟冷的再加熱氣體被入料至環氧乙烷吸收塔(3)。塔被填充催化性非均質填充材料，填充材料，在為溴化物形式的 LewatitTM KR 離子交換樹脂上的碘化鋅。塔係在 22.5 巴的高壓下操作及在 100 毫巴的壓降之下操作。塔係由 22 個理論階段模型化。貧吸收劑(5)，溫度為 90°C，由頂部進入相同塔。貧吸收劑物流為 12286 千莫耳/小時。

在塔中，環氧乙烷(EO)和二氧化碳會反應而形成碳酸

乙烯酯。Arrhenius 類型反應速率如下：

$$d[\text{EO}]/dt = -1.81\text{E}+10 * \exp \{ -9264/T \} * [\text{EO}]$$

對非均質羧基化觸媒的活性而言，使水濃度愈低係重要的。水解觸媒係為碳酸氫鹽形式的 Amberjet 4200 樹脂與羧基化觸媒以 1:10 的比例混合。因此，隨著氣體進入吸收劑的小量水會與環氧乙烷(EO)反應而成為單乙二醇，根據以下反應式：

$$d[\text{EO}]/dt = -2.0\text{E}+11 * \exp \{ -9021/T \} * [\text{EO}] * [\text{H}_2\text{O}]$$

以下表 1 給予環氧乙烷吸收塔所得莫耳平衡(以千莫耳/小時表示的莫耳流量)：

表 1

	氣體入 (21)+(22)	吸收劑入(5)	氣體出 (23)	吸收劑出 (6)
環氧乙烷	1464	0	0.0039	116
水	171	0	0	10
單乙二醇	0	1433	5	1594
二乙二醇	0	0	0	0
碳酸乙烯酯	0	10838	9	12034
氫	1789	0	1787	1
氧	3183	0	3181	1
甲烷	33861	2	33734	65
乙烯	12369	8	12235	72
乙烷	503	0	502	1
二氧化碳	1537	5	348	6

環氧乙烷羧基化成為碳酸乙烯酯係為放熱反應。總量 20.6 MW 熱量自塔中藉位於塔底區域的兩部分側脫除器 (partial side draw-offs) 被移除。經脫除液體被冷卻至 95°C 且經回收至稍低於脫除點以下的塔中。

離開環氧乙烷吸收器塔 (23) 頂部的氣體具有低濃度的二氧化碳和水。因此，此實施例在氣體被回收至環氧乙烷反應器入口之前不需要進一步處理以移除二氧化碳和水。藉由冷卻且移除液體，自氣體物流移除單乙二醇。

從表 1 第 5 欄，可清楚看出離開塔的吸收劑物流 (6) 仍然包含未被轉化的環氧乙烷。入料至環氧乙烷吸收器的環氧乙烷的轉化率為 92%。藉由在最後加工反應器 (20) (其係為等溫塞流反應器，其填充著相同非均質觸媒且液體停留時間為 11 秒) 中處理環氧乙烷吸收塔產物，可達到環氧乙烷的完全轉化。反應器係在 110°C 操作。額外數量 159 千莫耳/小時的二氧化碳被入料至最後加工反應器以使得完全將環氧乙烷轉化成為碳酸乙烯酯。

最後加工反應器的莫耳平衡 (以千莫耳/小時表示的莫耳流量) 如表 2 所示：

表 2

	吸收劑入(6)	二氧化碳入(24)	最後加工反應器出(25)
環氧乙烷	116	0	0
水	10	0	0
單乙二醇	1594	0	1604
二乙二醇	0	0	0
碳酸乙烯酯	12034	0	12140
氫	1	0	1

氧	1	0	1
甲烷	65	0	65
乙烯	72	0	72
乙烷	1	0	1
二氧化碳	6	159	59

液體碳酸乙烯酯自環氧乙烷反應器回收氣體流量吸收烴類氣體例如甲烷和乙烯。為了避免失去隨著二氧化碳排出(14)的有價值的烴類如乙烯，最後加工反應器產物經閃蒸。壓力自最後加工反應器出口的 21.6 barg 降低至在絕對閃蒸器(9)的 1barg。表 3 的莫耳平衡(莫耳流量，以千莫耳/小時表示)顯示大部分乙烯和乙烷係自液體吸收劑回收，且能夠回收至環氧乙烷吸收器塔或在壓縮之後回收氣體：

表 3

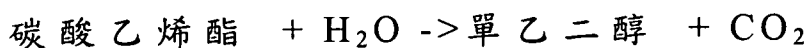
	吸收劑入 (25)	輕餾分出 (10)	液體出 (26)
環氧乙烷	0	0	0
水	0	0	0
單乙二醇	1604	1	1603
二乙二醇	0	0	0
碳酸乙烯酯	12140	3	12137
氫	1	1	0
氧	1	1	0
甲烷	65	62	3
乙烯	72	63	9
乙烷	1	0	0
二氧化碳	59	54	6

經過冷卻至 95°C，液體的主要部分如同回收流(5)一般被泵回環氧乙烷吸收器的頂部。

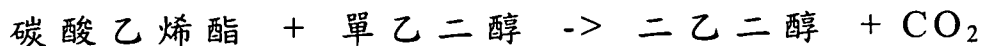
小部分的液體自回收物流分離，混合著 1800 千莫耳/小時的水以及 200 千莫耳/小時碳酸鉀溶於 3000 千莫耳/小

時的單乙二醇。該溶液被加熱至 150°C 且被入料至水解反應器(13)。水解反應器為擋板容器，其經模型化為等溫塞流反應器且液體停留時間為 6 分鐘，在 150°C 之下操作。二氧化碳氣體被釋出且能部分回收至環氧乙烷反應器產物氣體(21)物流和最後加工反應器(24)。因為水解反應器係在 25 barg 操作，此可在不需要壓縮之下進行。其餘二氧化碳被排放至大氣(14)。

用於此模型為反應速率：



$$d[\text{EC}]/dt = -0.01 * [\text{EC}] * [\text{H}_2\text{O}]$$



$$d[\text{EC}]/dt = -0.00001 * [\text{EC}] * [\text{MEG}]$$

水解反應器的莫耳平衡(以千莫耳/小時表示的莫耳流量)以表 4 所示：

表 4

	吸收劑入(17)+ (19)	氣體出 (14)+(21)+ (24)	反應器產物 (27)
環氧乙烷	0	0	0
水	1800	51	455
單乙二醇	3171	8	4453
二乙二醇	0	0.00007	1.38
碳酸乙烯酯	1293	0.0003	0.1
氫	0	0	0
氧	0	0	0
甲烷	0	0	0
乙烯	1	1	0
乙烷	0	0	0
二氧化碳	1	1275	19

水解反應器產物係經傳統技術脫水且實質上無水的二醇產物被送至單乙二醇純化塔。在單乙二醇純化塔的底部，單乙二醇經閃蒸至塔的頂部供純化且 K_2CO_3 在單乙二醇(17)中的溶液被回收至水解反應器的入口。

【圖式簡單說明】

圖 1 為顯示根據本發明具體實例的方法的示意圖。

圖 2 顯示根據本發明另一具體實例的方法的示意圖。

圖 3 顯示根據本發明另一具體實例的方法的示意圖。

圖 4 顯示根據本發明另一具體實例的方法的示意圖。

圖 5 顯示根據本發明另一具體實例的方法的示意圖。

圖 6 顯示環氧烷烴吸收器底部具體實例的示意圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-----------|
| 1 | 回收氣體 |
| 2 | 環氧乙烷反應器 |
| 3 | 環氧乙烷吸收器塔 |
| 4 | 驟冷 |
| 5 | 貧吸收劑 |
| 6 | 富吸收劑 |
| 7 | 二氧化碳回收區域 |
| 8 | 回收的二氧化碳物流 |
| 9 | 閃蒸器 |
| 10 | 輕餾分物流 |
| 11 | 分流 |

- 12 熱交換器
- 13 水解反應器
- 14 釋出的二氧化碳氣體
- 15 脫水器
- 16 純化塔
- 17 水解觸媒
- 18 單乙二醇產物
- 19 蒸氣
- 20 加工反應器
- 21 熱交換器
- 22 產物氣體流量
- 23 氣體
- 24 加工反應器
- 26 液體出
- 27 反應器產物
- 100 二氧化碳氣體
- 200 噴嘴
- 300 液體水位
- 400 塔填充
- 500 富吸收劑

102年8月13日修(更)正本

102年8月13日替換頁

十、申請專利範圍：

1. 一種自烯類製備伸烷基二醇的方法，其包括以下步驟：

(a) 使烯類與氧在觸媒存在下於反應器中反應以製備包括環氧烷烴、烯類、氧、二氧化碳和水蒸氣的氣體組合物；

(b) 自該氣體組合物移除水；

(c) 將來自(b)的該氣體組合物供應至環氧烷烴吸收器，將貧吸收劑(lean absorbent)供應至環氧烷烴吸收器，使氣體組合物與貧吸收劑在環氧烷烴吸收器中於一或多種促進羧基化的觸媒的存在下接觸，以及自吸收器抽取富吸收劑(fat absorbent)，其中，該貧吸收劑包括至少 50 重量%碳酸伸烷酯且包括少於 10 重量%水，其中貧吸收劑以高於 60°C 的溫度被供應，且其中該環氧烷烴吸收器中的溫度經控制在高於 80°C；

(d) 將一部分來自步驟(c)的富吸收劑供應至一或多個水解反應器，將水供應至該一或多個水解反應器，使富吸收劑與水於該一或多個水解反應器中在一或多種水解觸媒存在下接觸，以及自該一或多個水解反應器抽取產物物流；

(e) 將來自步驟(d)的產物物流供應至脫水器，移除水以及提供經脫水的產物物流；以及

(f) 純化來自步驟(e)的經脫水產物物流以及提供經純化的伸烷基二醇產物物流。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在步驟(b)中，水係藉由驟冷經移除，其中該氣體組合物係與再循環水溶

液接觸，及/或藉由使用熱交換器冷卻該氣體組合物。

3.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中環氧烷烴吸收器包括垂直疊層盤塔或填充塔。

4.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中環氧烷烴吸收器內的溫度經控制在小於250°C。

5.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其包括將來自二氧化碳回收單元及/或來自外部來源的二氧化碳供應至環氧烷烴吸收器。

6.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其包括在將富吸收劑供應至步驟(d)的一或多個水解反應器之前將來自步驟(c)一部分或全部的富吸收劑供應至一或多個最後加工反應器。

7.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其包括將來自步驟(c)以及任何額外最後加工反應器的1至50重量%富吸收劑供應至水解反應器，以及將其餘50至99重量%富吸收劑回收至環氧烷烴吸收器以作為全部或部分的貧吸收劑。

8.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其包括將來自步驟(c)以及任何額外最後加工反應器的富吸收劑供應至閃蒸器，使用閃蒸器移除輕餾分，以及將輕餾分再循環至環氧烷烴吸收器。

9.根據申請專利範圍第1或2項的方法，其中貧吸收劑包括均質羧基化觸媒，該方法包括將來自步驟(c)以及任何額外最後加工反應器的富吸收劑供應至閃蒸器，自閃蒸器抽取包括均質羧基化觸媒和碳酸仲烷酯的混合物，以及將

混合物回收至環氧烷烴吸收器作為貧吸收劑的成份。

10.根據申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其包括將均質水解觸媒供應至水解反應器，將來自步驟(d)的產物物流或來自步驟(e)的經脫水產物物流供應至閃蒸器，自閃蒸器抽取包括均質水解觸媒和伸烷基二醇的混合物，以及將混合物回收至水解反應器。

11.根據專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中貧吸收劑包括均質羧基化觸媒以及均質水解觸媒，該方法包括將來自步驟(d)的產物物流或來自步驟(e)的經脫水產物物流供應至閃蒸器以分離均質觸媒，以及將觸媒回收至環氧烷烴吸收器。

12.根據申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中一或多種促進環氧烷烴吸收器內羧基化的觸媒係為非均質以及該非均質觸媒係包含於垂直疊層盤或填充塔的填充物中。

13.根據申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中至少 60% 進入環氧烷烴吸收器的環氧烷烴在環氧烷烴吸收器中被轉化成為碳酸伸烷酯。

十一、圖式：

如次頁

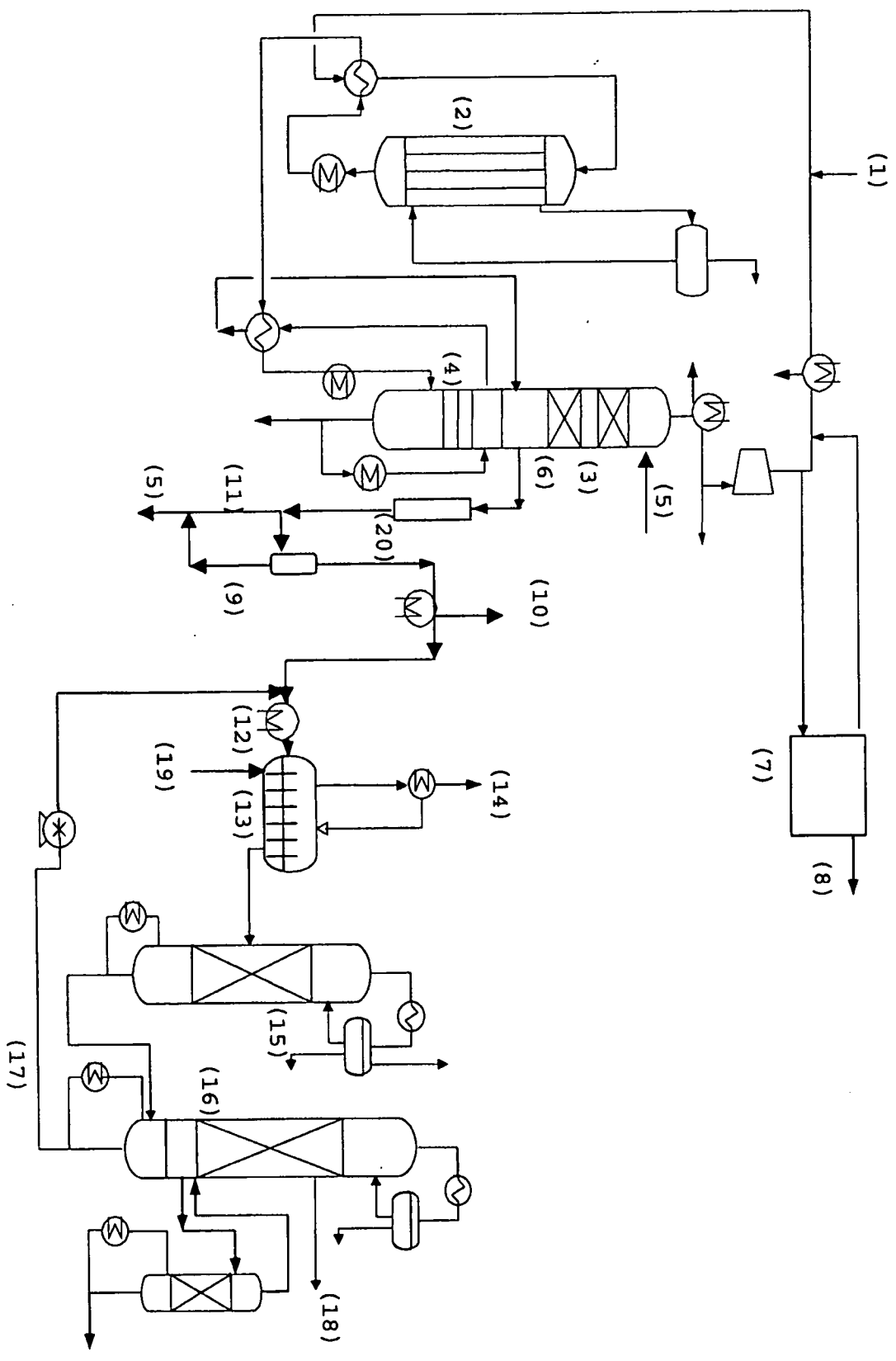


圖 1

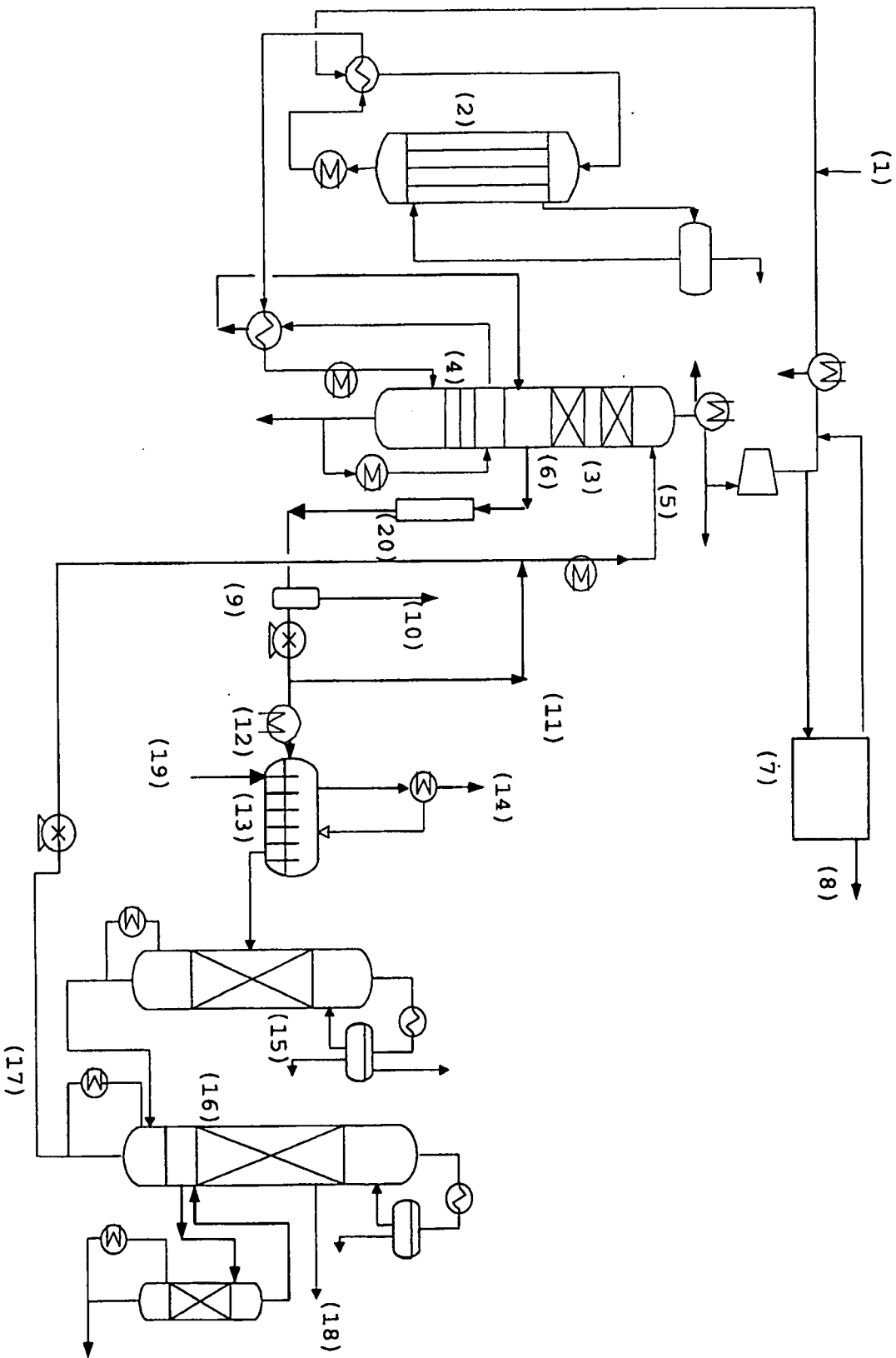


圖 2

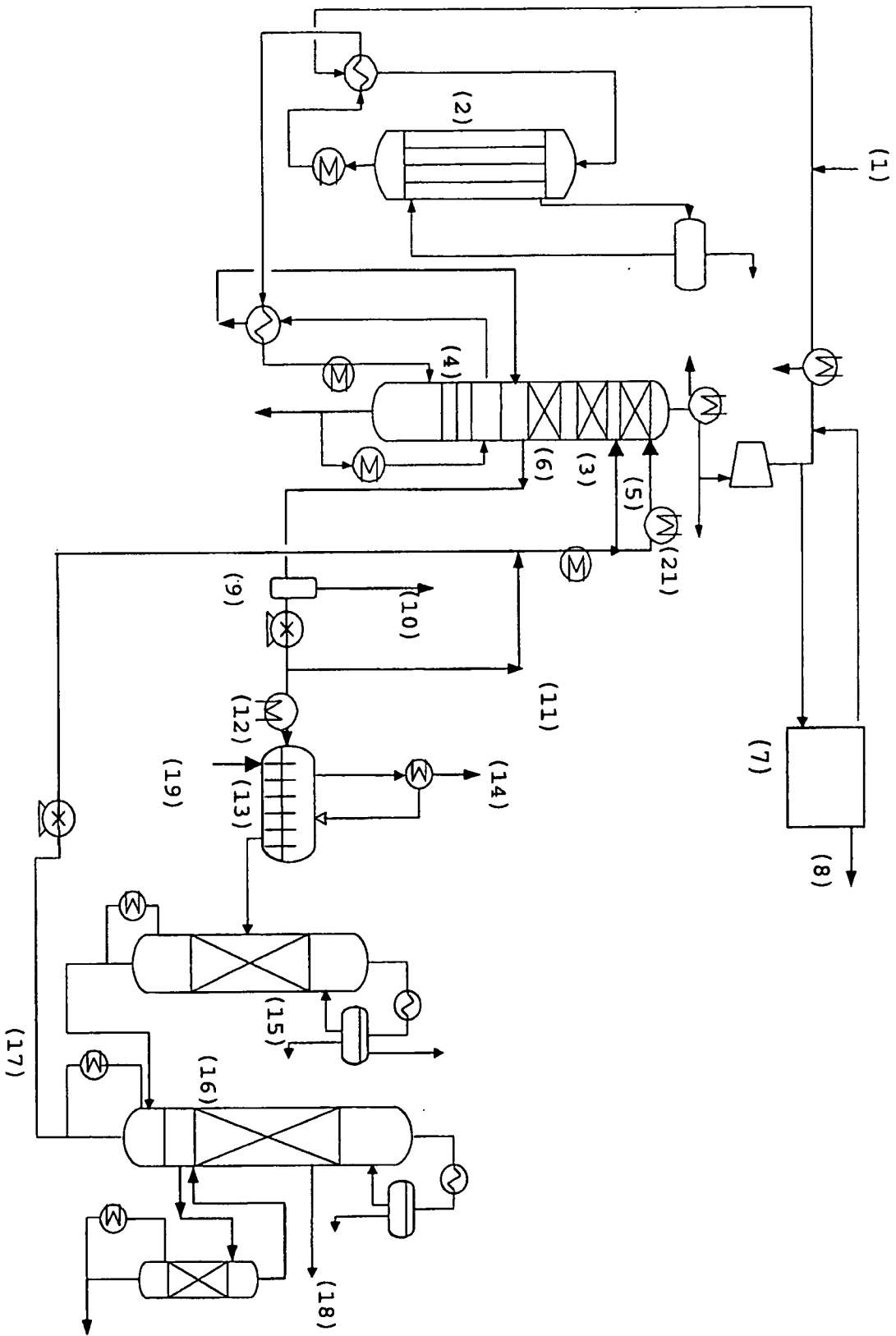


圖 4

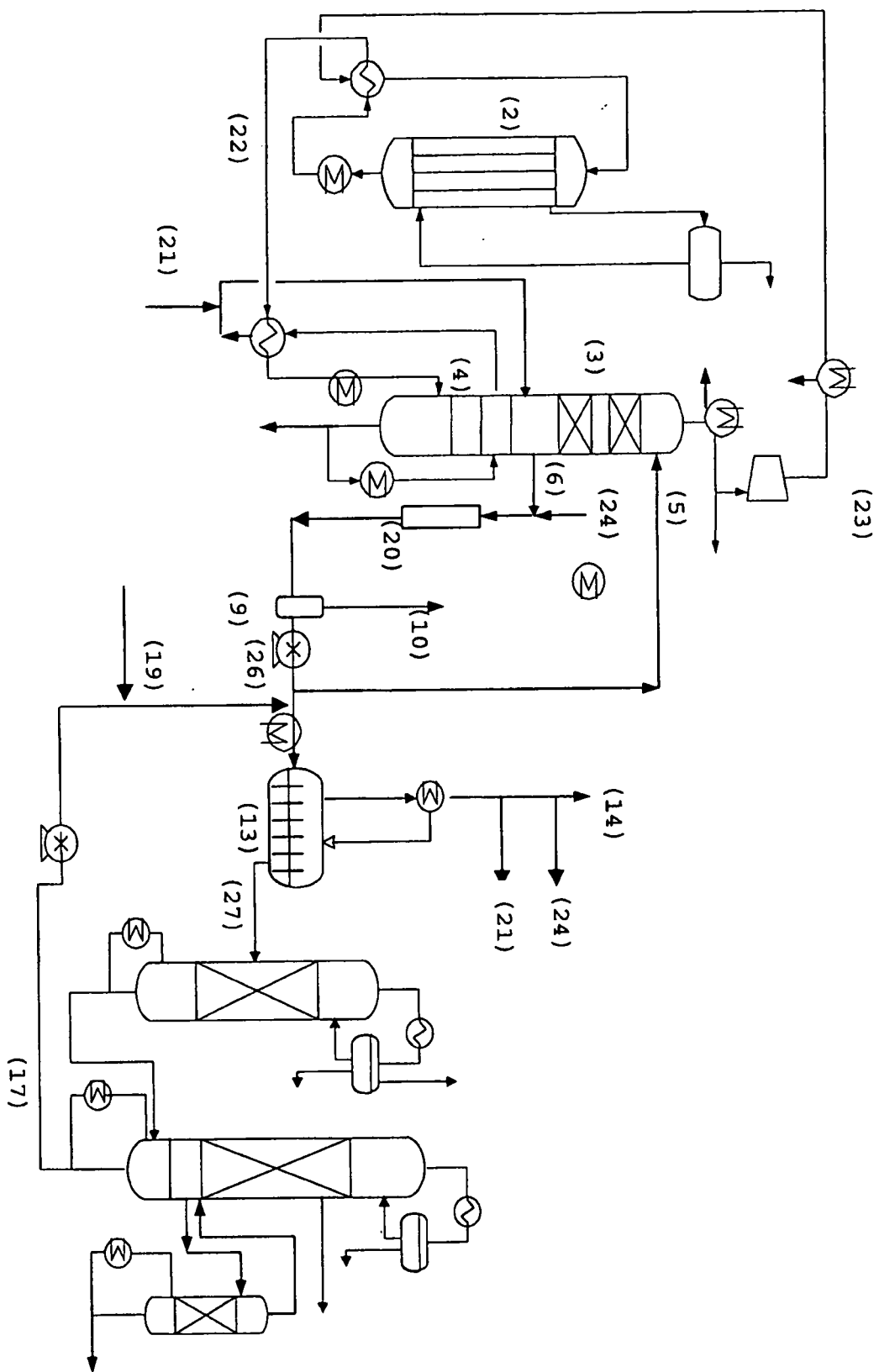


圖 5

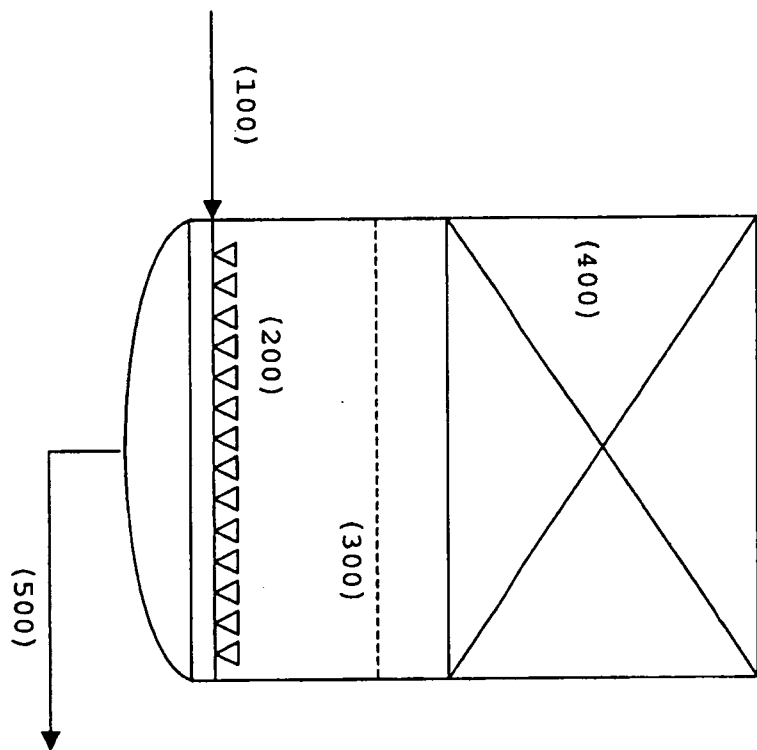


圖 6