

Область техники

Данное изобретение относится к способу разделения реакционной смеси с низкой температурой кипения, содержащей большое количество диалкилкарбоната и алифатического одноатомного спирта и полученной способом реакционной дистилляции из циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта, дистилляцией на головной продукт В_т колонны, содержащий в качестве основного компонента алифатический одноатомный спирт, и кубовый остаток В_в колонны, содержащий в качестве основного компонента диалкилкарбонат, стабильно в течение длительного времени в промышленных масштабах.

Предшествующий уровень техники

Способ реакционной дистилляции для получения диалкилкарбоната и диола реакционным взаимодействием между циклическим карбонатом и алифатическим одноатомным спиртом был впервые раскрыт авторами данного изобретения (см. патентный документ 1: выложенная заявка на патент Японии № Н4-198141; патентный документ 2: выложенная заявка на патент Японии № Н4-230243; патентный документ 3: выложенная заявка на патент Японии № Н9-176061; патентный документ 4: выложенная заявка на патент Японии № Н9-183744; патентный документ 5: выложенная заявка на патент Японии № Н9-194435; патентный документ 6: международная публикация № WO97/23445 (соответствующая Европейскому патенту № 0889025, Патенту США № 5847189); патентный документ 7: международная публикация № WO99/64382 (соответствующая европейскому патенту № 1086940, патенту США № 6346638); патентный документ 8: международная публикация № WO00/51954 (соответствующая европейскому патенту № 1174406, патенту США № 6479689); патентный документ 9: выложенная заявка на патент Японии № 2002-308804 и патентный документ 10: выложенная заявка на патент Японии № 2004-131394); заявки на патент, в которых используется такое устройство для реакционной дистилляции, затем были также поданы другими компаниями (см. патентный документ 11: выложенная заявка на патент Японии № Н5-213830 (соответствующая европейскому патенту № 0530615, патенту США № 5231212); патентный документ 12: выложенная заявка на патент Японии № Н6-9507 (соответствующая европейскому патенту № 0569812, патенту США № 5359118); патентный документ 13: выложенная заявка на патент Японии № 2003-119168 (международная публикация № WO03/006418); патентный документ 14: выложенная заявка на патент Японии № 2003-300936 и патентный документ 15: Выложенная заявка на патент Японии № 2003-342209). В случае использования устройства для реакционной дистилляции для этой реакции данная реакция может быть проведена с высокой степенью конверсии. Однако способы реакционной дистилляции, предложенные до настоящего времени, относились к получению диалкилкарбоната и диола либо в небольших количествах, либо в течение короткого периода времени и не относились к стабильному выпуску продукции в промышленных масштабах в течение длительного периода времени. А именно, эти способы не достигли цели, заключающейся в стабильном непрерывном производстве диалкилкарбоната в большом количестве (например, не менее 2 тонн/ч) в течение длительного периода времени (например, не менее 1000 ч, предпочтительно не менее 3000 ч, более предпочтительно не менее 5000 ч).

Например, максимальные величины высоты (H: см), диаметра (D: см) и числа ступеней (n) колонны для реакционной дистилляции, произведенного количества Р (кг/ч) диметилкарбоната и времени Т (ч) непрерывного производства в примерах, представленных для производства диметилкарбоната (DMC) и этиленгликоля (EG) из этиленкарбоната и метанола, приведены в табл. 1.

Таблица 1

ПАТЕНТНЫЙ ДОКУМЕНТ	H:см	D:см	ЧИСЛО СТУПЕНЕЙ:n	R:кг/ч	T:ч
1	100	2	30	0,106	400
4	160	5	40	0,427	ПРИМ. 5
5	160	5	40	0,473	ПРИМ. 5
7	200	4	НАСАДОЧНАЯ КОЛОННА (Dixon)	0,932	ПРИМ. 5
8	ПРИМ. 1	5	60	0,275	ПРИМ. 5
9	ПРИМ. 1	5	60	0,258	ПРИМ. 5
10	ПРИМ. 1	5	60	0,258	ПРИМ. 5
11	250	3	НАСАДОЧНАЯ КОЛОННА (Raschig)	0,392	ПРИМ. 5
12	ПРИМ. 2	ПРИМ. 2	ПРИМ. 2	0,532	ПРИМ. 5
13	ПРИМ. 3	ПРИМ. 3	42	ПРИМ. 4	ПРИМ. 5
14	ПРИМ. 3	ПРИМ. 3	30	3750	ПРИМ. 5
15	200	15	НАСАДОЧНАЯ КОЛОННА (BX)	0,313	ПРИМ. 5

Примечание 1: дистилляционная колонна OLDERSHAW.

Примечание 2: отсутствует какое-либо описание дистилляционной колонны.

Примечание 3: в качестве описания дистилляционной колонны указано лишь число ступеней.

Примечание 4: отсутствует какое-либо указание на количество продукта.

Примечание 5: отсутствует какое-либо указание в отношении стабильного производства в течение длительного периода времени.

В патентном документе 14 (выложенная заявка на патент Японии № 2003-300936), в абзаце 0060 указано «В данном примере используется такой же объем выпуска, что и в предпочтительном варианте, представленном на фиг. 1, который описан выше, и данный пример выполнялся с целью эксплуатации оборудования промышленных масштабов для производства диметилкарбоната и этиленгликоля перегидрификацией посредством реакции каталитической конверсии между этиленкарбонатом и метанолом. Следует заметить, что численные величины, указанные ниже в данном примере, могут быть адекватным образом использованы при эксплуатации фактического оборудования», и, как указано в данном примере, конкретный объем производства диметилкарбоната составил 3750 кг/ч. Объем, указанный в этом примере, соответствует годовому объему производства 30000 т или более и, следовательно, это подразумевает, что на момент подачи заявки на патент для патентного документа 14 (Выложенная заявка на патент Японии № 2003-300936) (9 апреля 2002 г.), было осуществлено впервые в мире функционирование промышленной установки для крупномасштабного производства при использовании этого способа. Однако даже в момент подачи данной заявки вышеуказанный факт отсутствовал. Более того, в примере патентного документа 14 (выложенная заявка на патент Японии № 2003-300936), точно такая же величина, что и теоретически рассчитанная величина, заявлена для количества полученного диметилкарбоната, однако выход для этиленгликоля составляет приблизительно 85,6%, и селективность составляет приблизительно 88,4%, следовательно, на самом деле нельзя говорить о том, что достигнуты высокий выход и высокая селективность. В частности такая низкая селективность указывает на то, что этот способ имеет существенный недостаток в качестве способа для промышленного производства. (Заметим также, что патентный документ 14 (выложенная заявка на патент Японии № 2003-300936) был сочен отозванным 26 июля 2005 г. вследствие того, что не была запрошена экспертиза).

Для способа реакционной дистилляции имеет место множество случаев отклонений, например, изменение состава, обусловленное протеканием реакции, и изменение состава, обусловленное дистилляцией в дистилляционной колонне, и изменение температуры и давления в колонне, и, соответственно, непрерывное стабильное функционирование в течение длительного периода времени сопровождается множеством трудностей, и эти трудности дополнительно увеличиваются в особенности в случае обработки больших количеств материала. Чтобы обеспечить массовое производство диалкилкарбоната и диола при использовании способа реакционной дистилляции стабильно в течение длительного периода времени при поддержании высокого выхода и высокой селективности для диалкилкарбоната и диола, оборудование для реакционной дистилляции должно быть тщательно разработано. Однако единственным указанием на непрерывное стабильное производство в течение длительного периода времени способом реакционной дистилляции, предложенное до настоящего времени, является продолжительность от 200 до 400 ч в патентном документе 1 (выложенная заявка на патент Японии № H4-198141) и патентном документе 2 (выложенная заявка на патент Японии № H4-230243).

Авторы данного изобретения разработали промышленный способ реакционной дистилляции, который делает возможным массовое производство диалкилкарбоната и диола непрерывным и стабильным образом в течение длительного периода времени при высоком выходе и высокой селективности, однако, чтобы достигнуть этого, необходимо было также разработать промышленный способ отделения требуемого диалкилкарбоната от реакционной смеси с низкой температурой кипения, непрерывно отбираемой в большом количестве из верхней части колонны для реакционной дистилляции. Данное изобретение разработано для достижения этой цели.

Как представлено в табл. 1, за исключением патентного документа 14 (выложенная заявка на патент Японии № 2003-300936), количество диалкилкарбоната, получаемого в час при использовании способов реакционной дистилляции, предложенных до настоящего времени, представляло собой небольшую величину не более 1 кг/ч. Более того, в способе по патентному документу 14 (выложенная заявка на патент Японии № 2003-300936), головной продукт (смесь метанола и диметилкарбоната) от колонны для реакционной дистилляции первой стадии подавался в дистилляционную колонну второй стадии, и выполнялась экстрактивная дистилляция при использовании этиленкарбоната. После получения смеси этиленкарбоната и диметилкарбоната в качестве кубового остатка дистилляционной колонны второй стадии эта смесь далее подавалась в дистилляционную колонну третьей стадии, и выполнялось разделение дистилляцией таким образом, чтобы получить диметилкарбонат в качестве головного продукта и этиленкарбонат в качестве кубового остатка от данной дистилляционной колонны третьей стадии. Таким образом, в способе по патентному документу 14 (выложенная заявка на патент Японии № 2003-300936) должны быть использованы две колонны, чтобы отделить диметилкарбонат от смеси метанола и диметилкарбоната, и, соответственно, увеличивается стоимость оборудования. Кроме того, при использовании этого способа должны совместно функционировать четыре дистилляционных колонны, что затрудняет ста-

бильное функционирование в течение длительного периода времени.

Описание изобретения

Проблемы, подлежащие разрешению посредством данного изобретения.

Целью данного изобретения является предоставление специфического устройства и способа с использованием одной дистилляционной колонны для реакционной смеси с низкой температурой кипения, содержащей большое количество диалкилкарбоната и алифатического одноатомного спирта, которая получена способом реакционной дистилляции при использовании циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта в качестве исходных материалов посредством непрерывной подачи исходных материалов в колонну для непрерывной многоступенчатой дистилляции, в которой присутствует гомогенный катализатор, и одновременного проведения реакционного взаимодействия и дистилляции в данной колонне, таким образом, чтобы разделить реакционную смесь с низкой температурой кипения дистилляцией на головной продукт B_t , содержащий в качестве основного компонента алифатический одноатомный спирт, и кубовый остаток B_b , содержащий в качестве основного компонента диалкилкарбонат, стабильным образом в течение длительного периода времени в промышленных масштабах. Кроме того, целью является предоставление такого специфического устройства и способа, которые недороги и обеспечивают отделение диалкилкарбоната дистилляцией в количестве, например, не менее 2 т/ч стабильным образом в течение длительного периода времени (например, не менее 1000 ч, предпочтительно не менее 3000 ч, более предпочтительно не менее 5000 ч).

Средство для разрешения проблем

Например, в соответствии с первым аспектом данного изобретения, предоставлены:

1. Промышленный способ отделения диалкилкарбоната, включающий следующие стадии:

непрерывную подачу исходных материалов в колонну А для непрерывной многоступенчатой дистилляции, в которой присутствует гомогенный катализатор, при использовании в качестве исходных материалов циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта;

проведение реакционной дистилляции в указанной колонне А;

непрерывное выведение реакционной смеси с высокой температурой кипения A_b , содержащей образованный диол, из нижней части указанной колонны А в жидком виде;

непрерывное выведение реакционной смеси с низкой температурой кипения A_t , содержащей образованный диалкилкарбонат и алифатический одноатомный спирт, из верхней части указанной колонны А в газообразном виде;

непрерывную подачу указанной реакционной смеси с низкой температурой кипения A_t в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции; и

проведение разделения дистилляцией на головной продукт B_t , содержащий в качестве основного компонента алифатический одноатомный спирт, и кубовый остаток B_b , содержащий в качестве основного компонента диалкилкарбонат, который включает следующие усовершенствования;

указанная колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции включает дистилляционную колонну, содержащую выпарную секцию, имеющую длину L_1 (см), внутренний диаметр D_1 (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n_1 , и обогатительную секцию, имеющую длину L_2 (см), внутренний диаметр D_2 (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n_2 , в которой L_1, D_1, n_1, L_2, D_2 и n_2 удовлетворяют следующим выражениям с (1) по (8):

$$500 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$100 \leq D_1 \leq 1000 \quad (2)$$

$$2 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$10 \leq n_1 \leq 40 \quad (4)$$

$$700 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 800 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7), \text{ и}$$

$$35 \leq n_2 \leq 100 \quad (8),$$

2. Способ по п.1, в котором количество отделяемого диалкилкарбоната составляет не менее 2 т/ч.

3. Способ по п.1 или 2, в котором $L_1, D_1, L_1/D_1, n_1, L_2, D_2, L_2/D_2$, и n_2 для указанной колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции удовлетворяют следующим выражениям: $800 \leq L_1 \leq 2500$, $120 \leq D_1 \leq 800$, $5 \leq L_1/D_1 \leq 20$, $13 \leq n_1 \leq 25$, $1500 \leq L_2 \leq 3500$, $70 \leq D_2 \leq 600$, $15 \leq L_2/D_2 \leq 30$, $40 \leq n_2 \leq 70$, $L_1 \leq L_2$, и $D_2 \leq D_1$.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором внутренняя структура выпарной секции и обогатительной секции указанной колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции образована тарелками и/или насадками.

5. Способ по п.4, в котором внутренняя структура выпарной секции и обогатительной секции указанной колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции образована тарелками.

6. Способ по п.5, в котором указанные тарелки являются ситчатыми тарелками.

7. Способ по п.6, в котором указанные ситчатые тарелки имеют от 150 до 1200 отверстий/м² на их ситчатом участке, и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,5 до 5 см².

8. Способ по п.6 или 7, в котором указанные ситчатые тарелки имеют от 200 до 1100 отверстий/м² на их указанном ситчатом участке, и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,7 до 4 см².

9. Способ по любому из пп.6-8, в котором указанные ситчатые тарелки имеют от 250 до 1000 отверстий/м² на их указанном ситчатом участке, и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,9 до 3 см².

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором указанная колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции имеет температуру куба в интервале от 150 до 250°C.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором указанная колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции имеет флегмовое число в интервале от 0,5 до 5.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором концентрация диалкилкарбоната в кубовом остатке B_в составляет не менее 97 мас.% в расчете на 100 мас.% указанного кубового остатка.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором концентрация диалкилкарбоната в кубовом остатке B_в составляет не менее 99 мас.% в расчете на 100 мас.% указанного кубового остатка.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором концентрация диалкилкарбоната в кубовом остатке B_в составляет не менее 99,9 мас.% в расчете на 100 мас.% указанного кубового остатка.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором указанный головной продукт B_т возвращается в качестве исходного материала для получения диалкилкарбоната и диола.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором циклический карбонат включает этиленкарбонат и/или пропиленкарбонат, алифатический одноатомный спирт включает метанол и/или этанол, и отделяемый диалкилкарбонат включает диметилкарбонат и/или диэтилкарбонат.

Кроме того, в соответствии со вторым аспектом данного изобретения, предоставлены:

17. Диалкилкарбонат, отделенный способом по любому из пп. 1-16, который содержит галоген в количестве не более 0,1 млн⁻¹.

18. Диалкилкарбонат, отделенный способом по любому из пп.1-16, который содержит галоген в количестве не более 1 млрд⁻¹.

19. Диалкилкарбонат по п.17 или 18, который содержит алифатический одноатомный спирт в количестве не более 0,1 мас.%.

Кроме того, в соответствии с третьим аспектом данного изобретения предоставлены:

20. Колонна для непрерывной многоступенчатой дистилляции, являющаяся колонной В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, в которой реакционная смесь A_т с низкой температурой кипения, содержащая образованный диалкилкарбонат и алифатический одноатомный спирт, разделяется дистилляцией на головной продукт B_т, содержащий в качестве основного компонента алифатический одноатомный спирт, и кубовый остаток B_в, содержащий в качестве основного компонента диалкилкарбонат, данная реакционная смесь A_т с низкой температурой кипения получена при использовании циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта в качестве исходных материалов посредством непрерывной подачи исходных материалов в колонну для непрерывной многоступенчатой дистилляции А, в которой присутствует гомогенный катализатор, проведения реакционной дистилляции в колонне А, непрерывного выведения реакционной смеси A_в с высокой температурой кипения, содержащей образованный диол, из нижней части колонны в жидком виде и непрерывного выведения реакционной смеси A_т с низкой температурой кипения из верхней части колонны в газообразном виде, в которой

указанная колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции включает

выпарную секцию, имеющую длину L₁ (см), внутренний диаметр D₁ (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n₁ и

обогатительную секцию, имеющую длину L₂ (см), внутренний диаметр D₂ (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n₂;

в которой L₁, D₁, n₁, L₂, D₂ и n₂ удовлетворяют следующим выражениям с (1) по (8):

$$500 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$100 \leq D_1 \leq 1000 \quad (2)$$

$$2 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$10 \leq n_1 \leq 40 \quad (4)$$

$$700 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 800 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7), \text{ и}$$

$$35 \leq n_2 \leq 100 \quad (8).$$

21. Колонна для непрерывной многоступенчатой дистилляции по п.20, в которой L₁, D₁, L₁/D₁, n₁, L₂, D₂, L₂/D₂, и n₂ удовлетворяют выражениям 800≤L₁≤2500, 120≤D₁≤800, 5≤L₁/D₁≤20, 13≤n₁≤25,

$1500 \leq L_2 \leq 3500$, $70 \leq D_2 \leq 600$, $15 \leq L_2/D_2 \leq 30$, $40 \leq n_2 \leq 70$, $L_1 \leq L_2$, и $D_2 \leq D_1$.

22. Колонна для непрерывной многоступенчатой дистилляции по п.20 или 21, в которой внутренняя структура выпарной секции и обогатительной секции образована тарелками и/или насадками.

23. Колонна для непрерывной многоступенчатой дистилляции по п.22, в которой внутренняя структура выпарной секции и обогатительной секции образована тарелками.

24. Колонна для непрерывной многоступенчатой дистилляции по п.23, в которой указанные тарелки являются ситчатыми тарелками.

25. Колонна для непрерывной многоступенчатой дистилляции по п.24, в которой указанные ситчатые тарелки имеют от 150 до 1200 отверстий/ m^2 на их ситчатом участке, и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,5 до 5 cm^2 .

26. Колонна для непрерывной многоступенчатой дистилляции по п.24 или 25, в которой указанные ситчатые тарелки имеют от 200 до 1100 отверстий/ m^2 на их указанном ситчатом участке, и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,7 до 4 cm^2 .

27. Колонна для непрерывной многоступенчатой дистилляции по любому из пп.24-26, в которой указанные ситчатые тарелки имеют от 250 до 1000 отверстий/ m^2 на их указанном ситчатом участке, и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,9 до 3 cm^2 .

Преимущества данного изобретения

Посредством осуществления данного изобретения при использовании одной дистилляционной колонны В для реакционной смеси А_т с низкой температурой кипения, содержащей большое количество диалкилкарбоната и алифатического одноатомного спирта, которая получена способом реакционной дистилляции при использовании циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта в качестве исходных материалов посредством непрерывной подачи исходных материалов в колонну А для непрерывной многоступенчатой дистилляции, в которой присутствует гомогенный катализатор, и одновременного проведения реакционного взаимодействия и дистилляции в данной колонне, может быть выполнено разделение дистилляцией на головной продукт В_т, содержащий в качестве основного компонента алифатический одноатомный спирт, и кубовый остаток В_в, содержащий в качестве основного компонента диалкилкарбонат, стабильным образом в течение длительного периода времени в промышленных масштабах. Раскрыты специфическое устройство и способ, которые недороги и обеспечивают отделение диалкилкарбоната дистилляцией в количестве, например, не менее 2 т/ч стабильным образом в течение длительного периода времени (например, не менее 1000 ч, предпочтительно не менее 3000 ч, более предпочтительно не менее 5000 ч).

Краткое описание чертежа

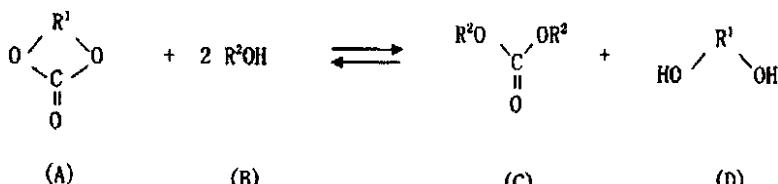
На чертеже представлен пример схематического изображения колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции для реализации данного изобретения, тарелки (не показаны на фиг. 1) установлены в качестве внутренних элементов в выпарной секции и обогатительной секции в корпусе колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции.

Описание цифровых обозначений:

1 - выпускное отверстие для газа; 2 - выпускное отверстие для жидкости; 3-а по 3-е и 4 - впусканые отверстия; L₁ - длина (см) выпарной секции колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции; L₂ - длина (см) обогатительной секции колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции; D₁ - внутренний диаметр (см) выпарной секции колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции; D₂ - внутренний диаметр (см) обогатительной секции колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции.

Лучший вариант осуществления данного изобретения

Ниже представлено подробное описание данного изобретения. Реакция по данному изобретению является обратимой равновесной реакцией переэтерификации по представленному ниже уравнению, в которой диалкилкарбонат и диол получают из циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта:



где R¹ представляет собой двухвалентную группу $-(\text{CH}_2)_m-$ (m является целым числом от 2 до 6), один или несколько атомов водорода которой опционально замещены алкильной или арильной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода. Кроме того, R² представляет собой одновалентную алифатическую группу, содержащую от 1 до 12 атомов углерода, один или несколько атомов водорода которой опционально замещены алкильной или арильной группой, имеющей от 1 до 10 атомов углерода.

Циклический карбонат, используемый в качестве исходного материала в данном изобретении, является соединением, обозначенным как (A) в вышеуказанном уравнении. Например, может быть предпочтительно

тительно использован алкиленкарбонат, такой как этиленкарбонат или пропиленкарбонат, или 1,3-диоксациклогекса-2-он, 1,3-диоксациклогепта-2-он или т.п., при этом более предпочтительно использование этиленкарбоната или пропиленкарбоната вследствие простоты приобретения и т.п. и особенно предпочтительно использование этиленкарбоната.

Кроме того, алифатический одноатомный спирт, используемый в качестве второго исходного материала, является соединением, обозначенным как (B) в вышеуказанном уравнении. Используют алифатический одноатомный спирт с более низкой температурой кипения по сравнению с получаемым диолом. Хотя в отношении используемого алифатического одноатомного спирта возможны вариации, в зависимости от вида используемого циклического карбоната, примерами его являются соответственно метанол, этанол, пропанол (изомеры), аллиловый спирт, бутанол (изомеры), 3-бутиен-1-ол, амиловый спирт (изомеры), гексиловый спирт (изомеры), гептиловый спирт (изомеры), октиловый спирт (изомеры), нониловый спирт (изомеры), дециловый спирт (изомеры), ундекиловый спирт (изомеры), додециловый спирт (изомеры), циклопентанол, циклогесанол, циклогептанол, циклооктанол, метилцикlopентанол (изомеры), этилцикlopентанол (изомеры), метилциклогесанол (изомеры), этилциклогесанол (изомеры), диметилциклогесанол (изомеры), диэтилциклогесанол (изомеры), фенилциклогесанол (изомеры), бензиловый спирт, фенилэтиловый спирт (изомеры), фенилпропанол (изомеры) и т.п. Кроме того, эти алифатические одноатомные спирты могут иметь такие заместители как атомы галогена, низшие алкоксигруппы, цианогруппы, алкоксикарбонильные группы, арилоксикарбонильные группы, ацилоксигруппы и нитрогруппы.

Из таких алифатических одноатомных спиртов предпочтительно использование спиртов, имеющих от 1 до 6 атомов углерода, более предпочтительно спиртов, имеющих от 1 до 4 атомов углерода, например метанола, этанола, пропанола (изомеров) и бутанола (изомеров). В случае использования этиленкарбоната или пропиленкарбоната в качестве циклического карбоната предпочтительными алифатическими одноатомными спиртами являются метанол и этанол, при этом метанол особенно предпочтителен.

В способе по данному изобретению гомогенный катализатор изготовлен таким образом, чтобы присутствовать в колонне А для реакционной дистилляции. Способ получения такого гомогенного катализатора может быть любым, однако предпочтительно подавать катализатор в колонну А для реакционной дистилляции непрерывным образом, чтобы обеспечить присутствие катализатора в жидкой фазе в колонне А для реакционной дистилляции.

В случае непрерывной подачи гомогенного катализатора в колонну А для реакционной дистилляции данный гомогенный катализатор может подаваться вместе с циклическим карбонатом и/или алифатическим одноатомным спиртом или может подаваться в другом месте в исходные материалы. Реакция фактически протекает в дистилляционной колонне А в области ниже места, в котором подается катализатор, и, соответственно, является предпочтительной подача катализатора в область между верхней частью колонны и позицией(ями), в которой(ых) подаются исходные материалы. Катализатор должен присутствовать по меньшей мере на 5 ступенях, предпочтительно по меньшей мере на 7 ступенях, более предпочтительно по меньшей мере на 10 ступенях.

В качестве катализатора, используемого в данном изобретении, может быть применен любой из разных катализаторов, известных к настоящему времени. Примеры катализатора включают

щелочные металлы и щелочно-земельные металлы, такие как литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций, стронций и барий;

основные соединения щелочных металлов и щелочно-земельных металлов, такие как гидриды, гидроксиды, алкоксиды, арилоксиды и амиды;

основные соединения щелочных металлов и щелочно-земельных металлов, такие как карбонаты, бикарбонаты и соли органических кислот;

третичные амины, такие как триэтиламин, трибутиламин, тригексиламин и бензилдиэтиламин;

азотсодержащие гетероароматические соединения, такие как N-алкилпирролы, N-алкилиндолы, оксазолы, N-алкилимидазолы, N-алкилпиразолы, оксадиазолы, пиридин, алкилпиридины, хинолин, алкилхинолины, изохинолин, алкилизохинолины, акридин, алкилакридины, фенантролин, алкилфенантролины, пиридин, алкилпиримидины, пиразин, алкилпиразины, триазины и алкилтриазины;

циклические амидины, такие как диазобициклоундецен (DBU) и диазобициклоонен (DBN);

соединения таллия, такие как оксид таллия, галогениды таллия, гидроксид таллия, карбонат таллия, нитрат таллия, сульфат таллия и таллиевые соли органической кислоты;

соединения олова, такие как трибутилметоксиолово, трибутилэтоксиолово, дигидрофенилметоксиолово, дигидрофенилэтоксиолово, дигидрофеноксиолово, дифенилметоксиолово, ацетат дигидрофенилолова, хлорид трибутилолова и 2-этилгексаноат олова;

соединения цинка, такие как диметоксицинк, дигетоксицинк, этилендиоксицинк и дигетоксицинк;

соединения алюминия, такие как триметилат алюминия, триизопропилат алюминия и трибутилат алюминия;

соединения титана, такие как тетраметоксититан, тетраэтоксититан, тетрабутилметоксититан, дихлордиметоксититан, тетраизопропоксититан, ацетат титана и ацетилацетонат титана;

соединения фосфора, такие как триметилфосфин, триэтилфосфин, трибутилфосфин, трифенилфосфин, галогениды трибутилметилфосфония, галогениды триоктилбутилфосфония и галогениды трифе-

нилметилфосфония;

соединения циркония, такие как галогениды циркония, ацетилацетонат циркония, алкоксиды циркония и ацетат циркония;

свинец и соединения, содержащие свинец, например оксиды свинца, такие как PbO, PbO₂ и Pb₃O₄; сульфиды свинца, такие как PbS, Pb₂S₃ и PbS₂;

гидроксиды свинца, такие как Pb(OH)₂, Pb₃O₂(OH)₂, Pb₂[PbO₂(OH)₂] и Pb₂O(OH)₂;

плюмбиты, такие как Na₂PbO₂, K₂PbO₂, NaHPbO₂ и KHPbO₂;

плюмбаты, такие как Na₂PbO₃, Na₂H₂PbO₄, K₂PbO₃, K₂[Pb(OH)₆], K₄PbO₄, Ca₂PbO₄ и CaPbO₃;

карбонаты свинца и их основные соли, такие как PbCO₃ и 2PbCO₃·Pb(OH)₂;

аллоксиоединения и арилоксиоединения свинца, такие как Pb(OCH₃)₂, (CH₃O)Pb(OPh) и Pb(OPh)₂;

свинцовые соли органических кислот и их карбонаты и основные соли, такие как Pb(OCOCH₃)₂, Pb(OCOCH₃)₄ и Pb(OCOCH₃)₂·PbO·3H₂O;

свинецорганические соединения, такие как Bu₄Pb, Ph₄Pb, Bu₃PbCl, Ph₃PbBr, Ph₃Pb (или Ph₆Pb₂), Bu₃PbOH и Ph₂PbO (где Bu обозначает бутильную группу, а Ph обозначает фенильную группу);

сплавы свинца, такие как Pb-Na, Pb-Ca, Pb-Ba, Pb-Sn, и Pb-Sb;

свинецсодержащие минералы, такие как галенит и цинковая обманка; и

гидраты таких соединений свинца.

В том случае, когда используемое соединение растворяется в исходном реакционном материале, реакционной смеси, побочном продукте реакции или т.п., данное соединение может быть использовано в качестве гомогенного катализатора непосредственным образом. В альтернативном случае также предпочтительно использовать в качестве гомогенного катализатора смесь, полученную предварительным растворением соединения, как указано выше, в исходном реакционном материале, реакционной смеси, побочном продукте реакции или т.п. или же реакционным взаимодействием, чтобы обеспечить растворение.

Количество катализатора, используемого в данном изобретении, изменяется в зависимости от вида используемого катализатора, однако оно обычно находится в интервале от 0,0001 до 50 мас.%, предпочтительно от 0,005 до 20 мас.%, более предпочтительно от 0,01 до 10 мас.%, в расчете на общую массу циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта, подаваемых в качестве исходных материалов.

Отсутствуют особые ограничения для способа непрерывной подачи циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта в колонну А для непрерывной многоступенчатой дистилляции, образующей колонну для реакционной дистилляции в данном изобретении; может быть использован любой способ подачи при условии, что циклический карбонат и алифатический одноатомный спирт могут быть приведены в соприкосновение с катализатором в области по меньшей мере 5 ступеней, предпочтительно по меньшей мере 7 ступеней, более предпочтительно по меньшей мере 10 ступеней дистилляционной колонны А. А именно, циклический карбонат и алифатический одноатомный спирт могут непрерывно подаваться через требуемое число впускных отверстий на ступени колонны А для непрерывной многоступенчатой дистилляции при удовлетворении условий, описанных выше. Более того, циклический карбонат и алифатический одноатомный спирт могут вводиться на одну и ту же ступень дистилляционной колонны или же могут вводиться на разные ступени.

Исходные материалы подаются в дистилляционную колонну А непрерывным образом в жидком виде, в газообразном виде или же в виде смеси жидкости и газа. Помимо подачи исходных материалов в дистилляционную колонну А таким способом предпочтительно также дополнительно подавать газообразный исходный материал прерывистым или непрерывным образом из нижней части дистилляционной колонны А. Кроме того, другим предпочтительным способом является способ, в котором циклический карбонат подают непрерывным образом в жидком виде или в виде смеси газ/жидкость на ступень дистилляционной колонны выше ступени, на которой присутствует катализатор, а алифатический одноатомный спирт подают непрерывным образом в газообразном виде и/или в жидком виде на более низкую ступень дистилляционной колонны. В этом случае циклический карбонат может, естественно, содержать алифатический одноатомный спирт.

В данном изобретении подаваемые исходные материалы могут содержать диалкилкарбонат и/или диол, являющиеся продуктами. Содержание диалкилкарбоната обычно находится в интервале от 0 до 40 мас.%, предпочтительно от 0 до 30 мас.%, более предпочтительно от 0 до 20 мас.% в расчете на массу диалкилкарбоната в смеси алифатического одноатомного спирта с диалкилкарбонатом, а содержание диола обычно находится в интервале от 0 до 10 мас.%, предпочтительно от 0 до 7 мас.%, более предпочтительно от 0 до 5 мас.% в расчете на массу диола в смеси циклического карбоната с диолом.

При проведении данной реакции в промышленных масштабах, помимо свежего циклического карбоната и/или алифатического одноатомного спирта, впервые введенного в реакционную систему, в качестве исходного материала может быть также предпочтительно использован материал, содержащий в качестве основного компонента циклический карбонат и/или алифатический одноатомный спирт, который рекуперирован в ходе данного процесса и/или другого процесса. Возможность этого является ценным

отличительным признаком данного изобретения. Примером другого процесса является процесс, в котором диацетилкарбонат получают из диалкилкарбоната и ароматического моногидроксисоединения, при этом алифатический одноатомный спирт образуется в качестве побочного продукта и рекуперируется. Рекуперированный побочный алифатический одноатомный спирт обычно содержит диалкилкарбонат, ароматическое моногидроксисоединение, алкилариловый эфир и т.д. и может также содержать в небольших количествах алкиларилкарбонат, диацетилкарбонат и т.д.

Алифатический одноатомный спирт, полученный в качестве побочного продукта, может быть использован в качестве исходного материала в данном изобретении или же может быть использован в качестве исходного материала после уменьшения дистилляцией или т.п. количества содержащегося в нем материала с более высокой температурой кипения по сравнению с алифатическим одноатомным спиртом.

Кроме того, циклический карбонат, предпочтительно используемый в данном изобретении, является продуктом реакционного взаимодействия между, например, алкиленоксидом, таким как этиленоксид, пропиленоксид или оксид стирола, и диоксидом углерода; циклический карбонат, содержащий небольшое количество этих исходных соединений или т.п., может быть использован в качестве исходного материала в данном изобретении.

В данном изобретении соотношение между количеством циклического карбоната и количеством алифатического одноатомного спирта, подаваемых в колонну для реакционной дистилляции, изменяется в соответствии с видом и количеством катализатора переэтерификации и условий протекания реакции, однако молярное соотношение подаваемых алифатического одноатомного спирта и циклического карбоната обычно находится в интервале от 0,01 до 1000. Чтобы увеличить степень конверсии циклического карбоната предпочтительно подавать алифатический одноатомный спирт по меньшей мере в двухкратном избытке, в расчете на число молей циклического карбоната, однако, если количество используемого алифатического одноатомного спирта слишком велико, то необходимо использовать более крупногабаритное оборудование. По этой причине молярное соотношение алифатического одноатомного спирта и циклического карбоната предпочтительно находится в интервале от 2 до 20, более предпочтительно от 3 до 15 и еще более предпочтительно от 5 до 12. Кроме того, если остается много непрореагировавшего циклического карбоната, то этот непрореагировавший циклический карбонат может реагировать с полученным диолом с образованием побочных олигомеров, таких как димер или тример, и, соответственно, при реализации в промышленных масштабах предпочтительно уменьшать количество остающегося непрореагировавшего циклического карбоната, насколько это возможно. В способе по данному изобретению, даже если вышеуказанное молярное соотношение не превышает 10, степень конверсии циклического карбоната может составлять не менее 98%, предпочтительно не менее 99%, более предпочтительно не менее 99,9%. Это является другим отличительным признаком данного изобретения.

В данном изобретении предпочтительно не менее 2 т/ч диалкилкарбоната, получаемого непрерывным образом, должно подвергаться отделению дистилляцией при использовании колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции; при этом минимальное количество циклического карбоната, которое должно непрерывно подаваться для достижения этой величины, обычно составляет 2,2Р т/ч, предпочтительно 2,1Р т/ч, более предпочтительно 2,0Р т/ч, в расчете на количество Р (т/ч) получаемого диалкилкарбоната. В еще более предпочтительном случае это количество может составлять менее 1,9Р т/ч.

В отношении колонны А для непрерывной многоступенчатой дистилляции выполнения способа реакционной дистилляции по данному изобретению отсутствуют какие либо особые ограничения, однако колонна А для непрерывной многоступенчатой дистилляции должна быть колонной для непрерывной многоступенчатой дистилляции, которая обеспечивает одновременное выполнение не только дистилляции, но также и реакционного взаимодействия с обеспечением возможности получения предпочтительно не менее 2 т/ч диалкилкарбоната и/или предпочтительно не менее 1,3 т/ч диола стабильным образом в течение длительного периода времени.

В данном изобретении используют циклический карбонат и алифатический одноатомный спирт в качестве исходных материалов, данные исходные материалы непрерывным образом подают в колонну А для непрерывной многоступенчатой дистилляции А, в которой присутствует гомогенный катализатор, проводят реакционную дистилляцию в колонне А, реакционную смесь А_в с высокой температурой кипения, содержащую образованный диол, непрерывным образом выводят из нижней части колонны А в жидким виде, а реакционную смесь А_т с низкой температурой кипения, содержащую образованный диалкилкарбонат и алифатический одноатомный спирт непрерывным образом выводят из верхней части колонны А в газообразном виде, и колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции используют для разделения реакционной смеси А_т с низкой температурой кипения дистилляцией на головной продукт В_т, содержащий в качестве основного компонента алифатический одноатомный спирт, и кубовый остаток В_в, содержащий в качестве основного компонента диалкилкарбонат.

Колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, используемая в данном изобретении, должна обладать способностью к отделению диалкилкарбоната от большого количества реакционной смеси с заданной эффективностью стабильным образом в течение длительного периода времени, и

должна удовлетворять различным условиям для обеспечения такого отделения.

В частности, указанная колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции является дистилляционной колонной, которая содержит выпарную секцию, имеющую длину L_1 (см), внутренний диаметр D_1 (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n_1 , и обогатительную секцию, имеющую длину L_2 (см), внутренний диаметр D_2 (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n_2 , в которой L_1 , D_1 , n_1 , L_2 , D_2 и n_2 удовлетворяют следующим выражениям с (1) по (8):

$$500 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$100 \leq D_1 \leq 1000 \quad (2)$$

$$2 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$10 \leq n_1 \leq 40 \quad (4)$$

$$700 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 800 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7), \text{ и}$$

$$35 \leq n_2 \leq 100 \quad (8).$$

Было обнаружено, что при использовании такой колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, одновременно удовлетворяющей выражениям с (1) по (8), диалкилкарбонат может отделяться и очищаться в качестве кубового остатка B_b при чистоте не менее 97 мас.% в промышленных масштабах предпочтительно не менее 2 т/ч стабильным образом в течение длительного периода времени, например, не менее 1000 ч, предпочтительно не менее 3000 ч, более предпочтительно не менее 5000 ч от большого количества реакционной смеси A_t с низкой температурой кипения, которая образуется посредством реакционной дистилляции между циклическим карбонатом и алифатическим одноатомным спиртом. Что касается чистоты отделяемого диалкилкарбоната, то обычно может быть легко достигнута высокая чистота не менее 97 мас.%, предпочтительно не менее 99 мас.%. В данном изобретении также легко достичь ультравысокой чистоты диалкилкарбоната, получаемого в качестве кубового остатка, предпочтительно не менее 99,9 мас.%, более предпочтительно не менее 99,99 мас.%. Причина, по которой становится возможным отделение и очистка диалкилкарбоната в промышленных масштабах с такой высокой эффективностью посредством осуществления способа по данному изобретению, не ясна, однако предполагается, что это обусловлено совместным действием объединенных условий, соответствующих выражениям с (1) по (8).

Предпочтительные интервалы для соответствующих показателей описаны ниже.

Если L_1 (см) меньше 500, то эффективность отделения для выпарной секции уменьшается, и, соответственно, желательная эффективность отделения не может быть достигнута. Более того, чтобы не допустить повышения стоимости оборудования при обеспечении желательной эффективности отделения, величина L_1 должна составлять не более 3000. Более предпочтительный интервал величин для L_1 (см) составляет $800 \leq L_1 \leq 2500$, еще более предпочтительно $1000 \leq L_1 \leq 2000$.

Если D_1 (см) меньше 100, то невозможно достижение желательного объема дистилляции. Кроме того, чтобы не допустить повышения стоимости оборудования при обеспечении возможности достижения желательного объема дистилляции, величина D_1 должна составлять не более 1000. Более предпочтительный интервал величин D_1 (см) составляет $120 \leq D_1 \leq 800$, еще более предпочтительно $150 \leq D_1 \leq 600$.

Если L_1/D_1 меньше 2 или больше 30, то затрудняется стабильное функционирование в течение длительного периода времени. Более предпочтительный интервал величин L_1/D_1 составляет $5 \leq L_1/D_1 \leq 20$, еще более предпочтительно $7 \leq L_1/D_1 \leq 15$.

Если n_1 меньше 10, то эффективность отделения для выпарной секции уменьшается, и, соответственно, желательная эффективность отделения не может быть достигнута. Более того, чтобы не допустить повышения стоимости оборудования при обеспечении желательной эффективности отделения, n_1 должно составлять не более 40. Более предпочтительный интервал величин n_1 составляет $13 \leq n_1 \leq 25$, еще более предпочтительно $15 \leq n_1 \leq 20$.

Если L_2 (см) меньше 700, то эффективность отделения для обогатительной секции уменьшается, и, соответственно, желательная эффективность отделения не может быть достигнута. Более того, чтобы не допустить повышения стоимости оборудования при обеспечении желательной эффективности отделения, величина L_2 должна составлять не более 5000. Кроме того, если L_2 больше 5000, то разность давления между головной частью и кубом колонны становится слишком большой, и, соответственно, затрудняется стабильное функционирование в течение длительного периода времени. Более того, появляется необходимость в повышении температуры в нижней части колонны, вследствие чего возможно протекание побочных реакций. Более предпочтительный интервал величин для L_2 (см) составляет $1500 \leq L_2 \leq 3500$, еще более предпочтительно $2000 \leq L_2 \leq 3000$.

Если D_2 (см) меньше 50, то невозможно достижение желательного объема дистилляции. Кроме то-

го, чтобы не допустить повышения стоимости оборудования при обеспечении возможности достижения желательного объема дистилляции, величина D_2 должна составлять не более 800. Более предпочтительный интервал величин для D_2 (см) составляет $70 \leq D_2 \leq 600$, еще более предпочтительно $80 \leq D_2 \leq 400$.

Если L_2/D_2 меньше 10 или больше 50, то затрудняется стабильное функционирование в течение длительного периода времени. Более предпочтительный интервал величин L_2/D_2 составляет $15 \leq L_2/D_2 \leq 30$, еще более предпочтительно $20 \leq L_2/D_2 \leq 28$.

Если n_2 меньше 35, то эффективность отделения для обогатительной секции уменьшается, и, соответственно, желательная эффективность отделения не может быть достигнута. Более того, чтобы не допустить повышения стоимости оборудования при обеспечении желательной эффективности отделения, n_2 должно составлять не более 100. Кроме того, если n_2 больше 100, то разность давления между головной частью и кубом колонны становится слишком большой, и, соответственно, затрудняется стабильное функционирование в течение длительного периода времени. Более того, появляется необходимость в повышении температуры в нижней части колонны, вследствие чего возможно протекание побочных реакций. Более предпочтительный интервал величин n_2 составляет $40 \leq n_2 \leq 70$, еще более предпочтительно $45 \leq n_2 \leq 65$.

Кроме того, для колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции по данному изобретению предпочтительно $L_1 \leq L_2$, более предпочтительно $L_1 < L_2$. Помимо этого, предпочтительно $D_2 \leq D_1$, более предпочтительно $D_2 < D_1$. В данном изобретении, соответственно, предпочтителен случай, когда $L_1 \leq L_2$ и $D_2 \leq D_1$, и более предпочтителен случай, когда $L_1 < L_2$ и $D_2 < D_1$.

В данном изобретении колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции является предпочтительно дистилляционной колонной, имеющей тарелки и/или насадки, образующих внутреннюю структуру выпарной секции и обогатительной секции. Термин «внутренняя структура», использованный в данном изобретении, означает часть дистилляционной колонны, в которой газ и жидкость фактически приводятся во взаимное соприкосновение. Примеры тарелок включают колпачковые тарелки, ситчатые тарелки, гофрированные тарелки, балластные тарелки, клапанные тарелки, противоточные тарелки, тарелки Unifrax, тарелки Superfrac, тарелки Maxfrac, двухпоточные тарелки, решетчатые плоские тарелки, турборешетчатые плоские гарелки, тарелки Киттеля или т.п. Примеры насадок включают неупорядоченные насадки, такие как кольца Рашига, кольца Лессинга, кольца Полла, седловидные насадки Берля, седловидные насадки Инталокс, насадки Диксона, седловидные ситчатые насадки Мак Магона или Хели-Пак, или упорядоченные насадки, такие как насадки Mellapak, Gempak, Techno-pack, Flexipac, насадка Sulzer, насадка Goodroll или Glitschgrid. Также может быть использована многоступенчатая дистилляционная колонна, имеющая как участок с тарелками, так и участок с насадками. Кроме того, термин «число ступеней в внутренней структуре», использованный в данном изобретении, означает число тарелок в случае использования тарелок и теоретическое число ступеней в случае использования насадок. Число ступеней n в случае колонны для непрерывной многоступенчатой дистилляции, имеющей как участок с тарелками, так и участок с насадками является, соответственно, суммой числа тарелок и теоретического числа ступеней.

В данном изобретении особенно предпочтительно, чтобы внутренняя структура как выпарной секции, так и обогатительной секции колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции была об разована тарелками. Кроме того, было обнаружено, что ситчатые тарелки, каждая из которых имеет ситчатую часть и переточную трубку, особенно подходят в качестве тарелок по причине их хорошего соотношения между производительностью и стоимостью оборудования. Также было обнаружено, что предпочтительно, чтобы каждая ситчатая тарелка имела от 150 до 1200 отверстий/ m^2 на ситчатом участке. Более предпочтительно, число отверстий составляет от 200 до 1100 отверстий/ m^2 , еще более предпочтительно от 250 до 1000 отверстий/ m^2 . Более того, было обнаружено, что предпочтительно, чтобы площадь поперечного сечения каждого отверстия в каждой ситчатой тарелке находилась в интервале от 0,5 до 5 cm^2 . Более предпочтительно, площадь поперечного сечения каждого отверстия составляет от 0,7 до 4 cm^2 , еще более предпочтительно от 0,9 до 3 cm^2 . Кроме того, было обнаружено, что особенно предпочтительно, если каждая ситчатая тарелка имеет от 150 до 1200 отверстий/ m^2 на ситчатом участке, и площадь поперечного сечения каждого отверстия находится в интервале от 0,5 до 5 cm^2 . Было установлено, что при применении указанных условий к колонне В для непрерывной многоступенчатой дистилляции цель данного изобретения может быть достигнута более простым образом.

В данном изобретении диалкилкарбонат, полученный реакционной дистилляцией в колонне А для непрерывной многоступенчатой дистилляции, непрерывным образом отбирают от верхней части колонны в газообразном виде в качестве реакционной смеси A_t с низкой температурой кипения вместе с алифатическим одноатомным спиртом, который остается непрореагировавшим, поскольку обычно используется в избытке. Реакционную смесь A_t с низкой температурой кипения непрерывно подают в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, при этом смесь B_t с низкой температурой кипения, содержащую в качестве основного компонента алифатический одноатомный спирт непрерывно отбирают из верхней части колонны в газообразном виде, а смесь B_b с высокой температурой кипения, содержащую в качестве основного компонента диалкилкарбонат, непрерывно отбирают из нижней части ко-

лонны в жидким виде. При подаче реакционной смеси A_t с низкой температурой кипения в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции данная реакционная смесь A_t с низкой температурой кипения может подаваться в газообразном виде или в жидким виде. Предпочтительно нагревать или охлаждать реакционную смесь A_t с низкой температурой кипения до температуры, близкой к температуре жидкости поблизости от подающего отверстия колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции перед подачей реакционной смеси A_t с низкой температурой кипения в дистилляционную колонну В.

Более того, место подачи реакционной смеси A_t с низкой температурой кипения в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции предпочтительно расположено приблизительно между выпарной секцией и обогатительной секцией. Колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции предпочтительно имеет ребайлор для нагревания дистиллята и орошающий узел.

В данном изобретении реакционная смесь A_t с низкой температурой кипения обычно отбирается из колонны А для непрерывной многоступенчатой дистилляции в количестве не менее 2 т/ч перед подачей в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции и проведением разделения дистилляцией, сразу после которого смесь B_t с низкой температурой кипения непрерывно отбирается из верхней части дистилляционной колонны В, а смесь B_v с высокой температурой кипения непрерывно отбирается из нижней части дистилляционной колонны В.

В данном изобретении концентрация алифатического одноатомного спирта в смеси B_t с низкой температурой кипения доведена до величины не менее 80 мас.%, предпочтительно не менее 85 мас.%, более предпочтительно не менее 90 мас.%. Кроме того, концентрация диалкилкарбоната в смеси B_v с высокой температурой кипения может быть легко доведена до величины не менее 97 мас.%, предпочтительно не менее 99 мас.%, более предпочтительно не менее 99,9 мас.%, еще более предпочтительно не менее 99,99 мас.%. Кроме того, количество спирта, отделенного в качестве основного компонента смеси B_t с низкой температурой кипения, обычно составляет не менее 500 кг/ч, предпочтительно не менее 1 т/ч, более предпочтительно не менее 2 т/ч. Остальная часть смеси B_t с низкой температурой кипения представляет собой главным образом диалкилкарбонат, и, соответственно, смесь B_t с низкой температурой кипения может быть использована повторно в качестве алифатического одноатомного спирта для реакционного взаимодействия с циклическим карбонатом непосредственным образом или же после смешивания со спиртом, возвращенным от другого процесса. Это является одним из предпочтительных вариантов осуществления данного изобретения. В случае, когда количество возвращенного спирта недостаточное, может быть добавлен свежий алифатический одноатомный спирт.

Смесь B_v с высокой температурой кипения, отделенная в данном изобретении, содержит диалкилкарбонат в качестве основного компонента и имеет содержание непрореагировавшего алифатического одноатомного спирта не более 3 мас.%, предпочтительно не более 1 мас.%, более предпочтительно не более 0,1 мас.% и еще более предпочтительно не более 0,01 мас.%. Кроме того, в предпочтительном варианте осуществления данного изобретения реакционное взаимодействие выполняется при использовании исходных материалов и катализатора, не содержащих галогена, и, соответственно, может быть произведен диалкилкарбонат, совсем не содержащий галогена. В данном изобретении может быть, соответственно, простым образом получен высокочистый диалкилкарбонат в концентрации не менее 97 мас.%, предпочтительно не менее 99 мас.%, более предпочтительно не менее 99,9 мас.%, еще более предпочтительно не менее 99,99 мас.%, с содержанием галогена не более 0,1 млн⁻¹, предпочтительно не более 1 млрд⁻¹.

Условия дистилляции в колонне В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, использованные в данном изобретении, изменяются в значительной степени от вида внутренней структуры в данной дистилляционной колонне и числа ступеней вида, состава и количества подаваемой реакционной смеси A_t с низкой температурой кипения, чистоты диалкилкарбоната, которую необходимо получить в результате отделения и т.п. Температура в кубе колонны является обычно температурой, заданной техническими условиями, в интервале от 150 до 250°C. Более предпочтительно температурный интервал составляет от 170 до 230°C, еще более предпочтительно от 180 до 220°C. Давление в кубе колонны изменяется в зависимости от состава в колонне и температуры куба колонны при ее эксплуатации, однако в данном изобретении колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции обычно функционирует при приложенном давлении.

Кроме того, флегмовое число для колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции находится предпочтительно в интервале от 0,5 до 5, более предпочтительно от 0,8 до 3, еще более предпочтительно от 1 до 2,5.

Материал для изготовления каждой из колонн А и В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, используемых в данном изобретении, обычно является металлическим материалом, таким как углеродистая сталь или нержавеющая сталь. Для повышения качества диалкилкарбоната и диола, получаемых и подвергаемых разделению, предпочтительнее использование нержавеющей стали.

Примеры

Ниже представлено более подробное описание данного изобретения на основе примеров его осуществления. Однако, данное изобретение не ограничивается представленными ниже примерами.

Пример 1.

Была использована колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, как представлено на фиг. 1, имеющая $L_1=1600$ см, $D_1=260$ см, $L_1/D_1=6,2$, $n_1=18$, $L_2=2700$ см, $D_2=160$ см, $L_2/D_2=16,9$ и $n_2=58$. В этом примере в качестве внутренней структуры были использованы ситчатые тарелки как в выпарной секции, так и в обогатительной секции (площадь поперечного сечения каждого отверстия = приблизительно $1,3 \text{ см}^2$, число отверстий = приблизительно от 300 до $440/\text{м}^2$).

Исходный материал, содержащий этиленкарбонат (ЕС) и метанол (МеОН) (молярное соотношение МеОН/ЕС=8,4), и катализатор (КОН в этиленгликоле, подвергнутом термической дегидратации; концентрация К 0,1 мас.% в расчете на ЕС) подавали непрерывным образом в колонну А для непрерывной многоступенчатой дистилляции и выполняли реакционную дистилляцию, посредством чего непрерывно отводили 8,18 т/ч головного продукта A_t . Головной продукт A_t , который содержал 4,644 т/ч метанола и 3,536 т/ч диметилкарбоната, непрерывно подавали в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции через впускное отверстие 3-в. Это впускное отверстие было образовано между тарелками 18-й и 19-й ступени нижней части колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции.

Колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции функционировала непрерывным образом при температуре куба колонны приблизительно 205°C , давлении куба колонны приблизительно 1,46 МПа и флегмовом числе приблизительно 1,8.

Было возможно достижение стабильного рабочего состояния после 24 ч функционирования. Головной продукт B_t непрерывно отбирался из верхней части 1 колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции в количестве 5,08 т/ч при содержании 4,644 т/ч метанола и 0,436 т/ч диметилкарбоната. Концентрация метанола в головном продукте B_t колонны составляла 91,42 мас.%. Кроме того, кубовый остаток B_b непрерывно отбирался из куба 2 колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции в количестве 3,1 т/ч при содержании не менее 99,99% по массе диметилкарбоната (содержание метанола не более 0,01% по массе).

Это означает, что из диметилкарбоната, поданного в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, приблизительно 87,7% было получено в виде высокочистого диметилкарбоната. Следует заметить, что головной продукт B_t подавался в колонну А для реакционной дистилляции и, тем самым, использовался в качестве части исходного материала для получения диметилкарбоната и диола.

Функционирование в течение длительного времени выполняли при этих условиях. После 500, 2000, 4000, 5000 и 6000 ч количество полученного диметилкарбоната в час составляло соответственно 3,1, 3,1, 3,1, 3,1 и 3,1 т, и, таким образом, функционирование было очень стабильным. Чистота диметилкарбоната, полученного посредством такого отделения/очистки, составляла 99,99% в каждом случае, и содержание галогенов было ниже предела чувствительности, т.е. не более 1 млрд⁻¹.

Пример 2.

Реакционную дистилляцию и отделение/очистку диметилкарбоната выполняли при использовании такой же колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции и таким же способом, что и в примере 1. Головной продукт A_t , который непрерывно отбирался из верхней части колонны А для непрерывной многоступенчатой дистилляции (колонны для реакционной дистилляции) в количестве 12,27 т/ч, содержал 6,967 т/ч метанола и 5,303 т/ч диметилкарбоната. Этот головной продукт A_t непрерывно подавался в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции через впускное отверстие 3-в.

Было возможно достижение стабильного рабочего состояния после 24 ч функционирования. Головной продукт B_t , который непрерывно отбирался из верхней части 1 колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции в количестве 7,62 т/ч, содержал 6,967 т/ч метанола и 0,654 т/ч диметилкарбоната. Концентрация метанола в головном продукте B_t колонны составляла 91,43 мас.%. Кроме того, кубовый остаток B_b , который непрерывно отбирался из куба 2 колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции в количестве 4,65 т/ч, содержал не менее 99,99 мас.% диметилкарбоната (содержание метанола не более 0,01 мас.%).

Это означает, что из диметилкарбоната, поданного в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, приблизительно 87,7% было получено в виде высокочистого диметилкарбоната.

Следует заметить, что головной продукт B_t подавался в колонну А для реакционной дистилляции и, тем самым, использовался в качестве части исходного материала для получения диметилкарбоната и диола.

Функционирование в течение длительного времени выполняли при этих условиях. После 500, 2000, 4000, 5000 и 6000 ч количество полученного диметилкарбоната в час составляло соответственно 4,65, 4,65, 4,65, 4,65 и 4,65 т, и, таким образом, функционирование было очень стабильным. Чистота диметилкарбоната, полученного посредством такого отделения/очистки, составляла 99,99% в каждом случае, и содержание галогенов было ниже предела чувствительности, т.е. не более 1 млрд⁻¹.

Пример 3.

Использовали колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, представленную на фиг. 1. В этом примере в качестве внутренней структуры были использованы ситчатые тарелки как в выпарной секции, так и в обогатительной секции (площадь поперечного сечения каждого отверстия = приблизительно $1,3 \text{ см}^2$, число отверстий = приблизительно от 530 до $800/\text{м}^2$).

Реакционную дистилляцию и отделение/очистку диметилкарбоната выполняли таким же способом, что и в примере 1. Головной продукт А_т, который непрерывно отбирался из верхней части колонны А для непрерывной многоступенчатой дистилляции (колонны для реакционной дистилляции) в количестве 24,54 т/ч, содержал 13,934 т/ч метанола и 10,606 т/ч диметилкарбоната. Этот головной продукт А_т непрерывно вводился в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции через впускное отверстие 3-б.

Было возможно достижение стабильного рабочего состояния после 24 ч функционирования. Головной продукт В_т, который непрерывно отбирался из верхней части 1 колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции в количестве 15,24 т/ч, содержал 13,934 т/ч метанола и 1,306 т/ч диметилкарбоната. Концентрация метанола в головном продукте В_т колонны составляла 91,43 мас.%. Кроме того, кубовый остаток В_в, который непрерывно отбирался из куба 2 колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции в количестве 9,3 т/ч, содержал не менее 99,99% по массе диметилкарбоната (содержание метанола не более 0,01% по массе).

Это означает, что из диметилкарбоната, поданного в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции, приблизительно 87,7% было получено в виде высокочистого диметилкарбоната. Следует заметить, что головной продукт В_т подавался в колонну А для реакционной дистилляции и, тем самым, использовался в качестве части исходного материала для получения диметилкарбоната и диола.

Функционирование в течение длительного времени выполняли при этих условиях. После 500, 2000 и 3000 ч количество полученного диметилкарбоната в час составляло в каждом случае, соответственно, 9,3 т и, таким образом, функционирование было очень стабильным. Чистота диметилкарбонат полученного посредством такого отделения/очистки, составляла 99,99% в каждом случае, и содержание галогенов было ниже предела чувствительности, т.е. не более 1 млрд⁻¹.

Промышленная применимость

В соответствии с данным изобретением было обнаружено, что из диалкилкарбоната и диола, полученных в устройстве для реакционной дистилляции из циклического карбоната и алифатического одноатомного спирта, может быть получен высокочистый диалкилкарбонат чистотой не менее 97%, предпочтительно не менее 99%, более предпочтительно не менее 99,9%, в промышленных масштабах в количестве не менее 2 т/ч, предпочтительно не менее 3 т/ч, более предпочтительно не менее 4 т/ч, с высоким выходом и стабильным образом в течение длительного периода времени не менее 1000 ч, предпочтительно не менее 3000 ч, более предпочтительно не менее 5000 ч.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Промышленный способ отделения диалкилкарбоната, заключающийся в том, что

непрерывно подают циклический карбонат и алифатический одноатомный спирт в колонну А для непрерывной многоступенчатой дистилляции, в которой присутствует гомогенный катализатор для проведения реакционной дистилляции;

непрерывно выводят жидкую реакционную смесь с высокой температурой кипения А_в, содержащую образованный диол, из нижней части указанной колонны А;

непрерывно выводят газообразную реакционную смесь с низкой температурой кипения А_т, содержащую образованный диалкилкарбонат и алифатический одноатомный спирт, из верхней части указанной колонны А;

непрерывно подают указанную реакционную смесь с низкой температурой кипения А_т в колонну В для непрерывной многоступенчатой дистилляции; и

проводят разделение дистилляцией на головной продукт В_т, содержащий в качестве основного компонента алифатический одноатомный спирт, и кубовый остаток В_в, содержащий в качестве основного компонента диалкилкарбонат, где

колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции включает дистилляционную колонну, содержащую выпарную секцию, имеющую длину L₁ (см), внутренний диаметр D₁ (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n₁, и обогатительную секцию, имеющую длину L₂ (см), внутренний диаметр D₂ (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n₂, в которой L₁, D₁, n₁, L₂, D₂ и n₂ удовлетворяют следующим выражениям с (1) по (8):

$$500 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$100 \leq D_1 \leq 1000 \quad (2)$$

$$2 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$10 \leq n_1 \leq 40 \quad (4)$$

$$700 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 800 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7) \quad \text{и}$$

$$35 \leq n_2 \leq 100 \quad (8).$$

2. Способ по п.1, в котором $800 \leq L_1 \leq 2500$, $120 \leq D_1 \leq 800$, $5 \leq L_1/D_1 \leq 20$, $13 \leq n_1 \leq 25$, $1500 \leq L_2 \leq 3500$, $70 \leq D_2 \leq 600$, $15 \leq L_2/D_2 \leq 30$, $40 \leq n_2 \leq 70$, $L_1 \leq L_2$ и $D_2 \leq D_1$.

3. Способ по любому из пп.1, 2, в котором внутренняя структура выпарной секции и обогатительной секции колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции образована тарелками и/или насадками.

4. Способ по п.3, в котором внутренняя структура выпарной секции и обогатительной секции колонны В для непрерывной многоступенчатой дистилляции образована тарелками.

5. Способ по п.4, в котором указанные тарелки являются ситчатыми тарелками.

6. Способ по п.5, в котором указанные ситчатые тарелки имеют от 150 до 1200 отверстий/ m^2 на их ситчатом участке и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,5 до 5 cm^2 .

7. Способ по п.5 или 6, в котором указанные ситчатые тарелки имеют от 200 до 1100 отверстий/ m^2 на их ситчатом участке и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,7 до 4 cm^2 .

8. Способ по любому из пп.5-7, в котором указанные ситчатые тарелки имеют от 250 до 1000 отверстий/ m^2 на их ситчатом участке и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,9 до 3 cm^2 .

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции имеет температуру куба в интервале от 150 до 250°C.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором колонна В для непрерывной многоступенчатой дистилляции имеет флегмовое число в интервале от 0,5 до 5.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором концентрация диалкилкарбоната в кубовом остатке В_в составляет не менее 97 мас.% в расчете на 100 мас.% указанного кубового остатка.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором концентрация диалкилкарбоната в кубовом остатке В_в составляет не менее 99 мас.% в расчете на 100 мас.% указанного кубового остатка.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором концентрация диалкилкарбоната в кубовом остатке В_в составляет не менее 99,9 мас.% в расчете на 100 мас.% указанного кубового остатка.

14. Способ по любому из пп.1-13, в котором указанный головной продукт В_г возвращают в качестве исходного материала для получения диалкилкарбоната и диола.

15. Способ по любому из пп.1-14, в котором циклический карбонат включает этиленкарбонат и/или пропиленкарбонат, алифатический одноатомный спирт включает метанол и/или этанол и отделяемый диалкилкарбонат включает диметилкарбонат и/или диэтилкарбонат.

16. Способ по любому из пп.1-15, в котором диалкилкарбонат содержит галоген в количестве не более 0,1 mln^{-1} .

17. Способ по любому из пп.1-16, в котором диалкилкарбонат содержит галоген в количестве не более 1 $mlrd^{-1}$.

18. Диалкилкарбонат, отделенный по п.16 или 17, который содержит алифатический одноатомный спирт в количестве не более 0,1 мас.%.

19. Колонна для осуществления непрерывной многоступенчатой дистилляции по способу по пп.1-17, содержащая выпарную секцию, имеющую длину L₁ (см), внутренний диаметр D₁ (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n₁, и обогатительную секцию, имеющую длину L₂ (см), внутренний диаметр D₂ (см) и внутреннюю структуру с числом ступеней n₂; в которой L₁, D₁, n₁, L₂, D₂ и n₂ удовлетворяют следующим выражениям с (1) по (8):

$$500 \leq L_1 \leq 3000 \quad (1)$$

$$100 \leq D_1 \leq 1000 \quad (2)$$

$$2 \leq L_1/D_1 \leq 30 \quad (3)$$

$$10 \leq n_1 \leq 40 \quad (4)$$

$$700 \leq L_2 \leq 5000 \quad (5)$$

$$50 \leq D_2 \leq 800 \quad (6)$$

$$10 \leq L_2/D_2 \leq 50 \quad (7) \text{ и}$$

$$35 \leq n_2 \leq 100 \quad (8).$$

20. Колонна по п.19, в которой L₁, D₁, L₁/D₁, n₁, L₂, D₂, L₂/D₂ и n₂ удовлетворяют выражениям $800 \leq L_1 \leq 2500$, $120 \leq D_1 \leq 800$, $5 \leq L_1/D_1 \leq 20$, $13 \leq n_1 \leq 25$, $1500 \leq L_2 \leq 3500$, $70 \leq D_2 \leq 600$, $15 \leq L_2/D_2 \leq 30$, $40 \leq n_2 \leq 70$, $L_1 \leq L_2$ и $D_2 \leq D_1$.

21. Колонна по п.19 или 20, в которой внутренняя структура выпарной секции и обогатительной секции образована тарелками и/или насадками.

22. Колонна по п.21, в которой внутренняя структура выпарной секции и обогатительной секции образована тарелками.

23. Колонна по п.22, в которой указанные тарелки являются ситчатыми тарелками.

24. Колонна по п.23, в которой ситчатые тарелки имеют от 150 до 1200 отверстий/ m^2 на их ситчатом участке и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,5 до 5 cm^2 .

25. Колонна по п.23 или 24, в которой ситчатые тарелки имеют от 200 до 1100 отверстий/ m^2 на их ситчатом участке и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,7 до 4 cm^2 .

26. Колонна по любому из пп.23-25, в которой ситчатые тарелки имеют от 250 до 1000 отверстий/ m^2 на их ситчатом участке и поперечное сечение каждого отверстия находится в интервале от 0,9 до 3 cm^2 .

