



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년08월21일
(11) 등록번호 10-1890434
(24) 등록일자 2018년08월14일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 68/08 (2006.01) *C07B 63/00* (2006.01)
C07C 69/96 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2011-0109148
(22) 출원일자 2011년10월25일
심사청구일자 2016년10월21일
(65) 공개번호 10-2012-0048478
(43) 공개일자 2012년05월15일
(30) 우선권주장
10 2010 042 936.8 2010년10월26일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문현
WO2005123638 A1*
WO2007074664 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문현

- (73) 특허권자
코베스트로 도이칠란드 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
- (72) 발명자
울스, 피터
독일 47800 크레펠트 뇌르페르호프스트라쎄 16
리체, 프리드헬름
독일 50739 켈른 론게리히 스트라쎄 226
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 방성철

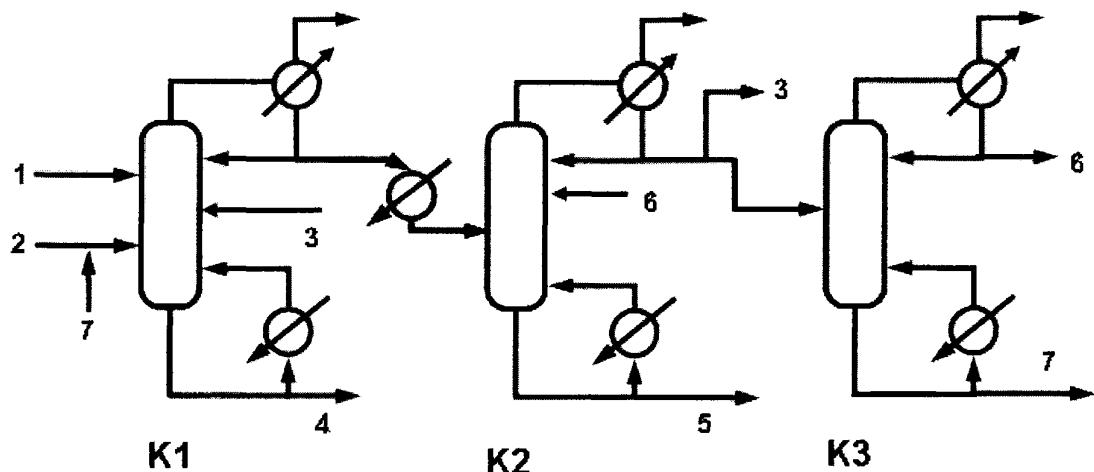
(54) 발명의 명칭 디알킬 카르보네이트의 연속 제조 방법

(57) 요 약

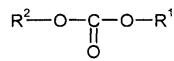
본 발명은 화학식 V의 알킬렌 옥시드 및 화학식 IV의 알킬 알콜의 존재하에 하나 이상의 컬럼에서 화학식 II의 디알킬 카르보네이트를 정제하는 것을 포함하며, 상기 컬럼(들)에서 디알킬 카르보네이트의 평균 체류 시간은 0.3 h 내지 3 h인 방법에 관한 것이다:

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



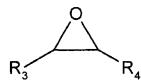
<화학식 II>



<화학식 IV>



<화학식 V>



식 중, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환 또는 비치환된 C_1-C_6 -알킬을 나타내고; R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_4 -알킬, 치환 또는 비치환된 C_2-C_4 -알케닐, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{12} -아릴을 나타내고; R^5 는 직쇄 또는 분지형 C_1-C_4 -알킬을 나타낸다.

(72) 발명자

통계, 게오르그**뤽스, 안드레**

독일 40549 뒤셀도르프 카르멘스트라쎄 11

부할리, 카르스텐**반덴 아인데, 요한**

독일 40233 뒤셀도르프 린덴스트라쎄 184

벨기에 9052 츠비요나르데 헤케르스 81

판쿠르, 토마스**부이탁, 범**

독일 24161 알텐홀츠 구트 프리드리히쇼프

벨기에 9240 첼레 부크몰렌스트라트 1번2

수산토, 아더

독일 50670 켈른 카스파르스트라쎄 41

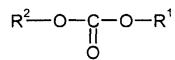
명세서

청구범위

청구항 1

화학식 V의 알킬렌 옥시드 및 화학식 IV의 알킬 알콜의 존재하에 하나 이상의 컬럼에서 화학식 II의 디알킬 카르보네이트를 정제하는 것을 포함하며, 상기 컬럼(들)에서 디알킬 카르보네이트의 평균 체류 시간은 0.3 h 내지 2 h인 방법:

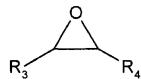
<화학식 II>



<화학식 IV>



<화학식 V>



식 중,

R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환 또는 비치환된 C_1-C_6 -알킬을 나타내고;

R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_4 -알킬, 치환 또는 비치환된 C_2-C_4 -알케닐, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{12} -아릴을 나타내고;

R^5 는 직쇄 또는 분지형 C_1-C_4 -알킬을 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 컬럼(들)에서 디알킬 카르보네이트의 평균 체류 시간이 0.5 h 내지 2 h인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 알콜이 메탄올 또는 에탄올을 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 알콜이 메탄올 또는 에탄올을 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 알킬렌이 에틸렌 또는 프로필렌을 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 알킬렌이 에틸렌 또는 프로필렌을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 디알킬 카르보네이트의 정제를 위해 사용되는 컬럼 중 적어도 하나에서의 작동 압력이 절대 압력으로서 0.5 내지 50 bar인 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 디알킬 카르보네이트의 정제를 위해 사용되는 컬럼 중 적어도 하나에서의 작동 압력이 절대 압력으로서 0.5 내지 50 bar인 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 디알킬 카르보네이트의 정제를 위해 사용되는 컬럼 중 적어도 하나에서의 작동 압력이 절대 압력으로서 2 내지 20 bar인 방법.

청구항 10

제8항에 있어서, 디알킬 카르보네이트의 정제를 위해 사용되는 컬럼 중 적어도 하나에서의 작동 압력이 절대 압력으로서 2 내지 20 bar인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 디알킬 카르보네이트의 정제를 위해 사용되는 컬럼 중 적어도 하나에서의 작동 온도가 120°C 내지 210°C인 방법.

청구항 12

제10항에 있어서, 디알킬 카르보네이트의 정제를 위해 사용되는 컬럼 중 적어도 하나에서의 작동 온도가 120°C 내지 210°C인 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 디알킬 카르보네이트의 정제를 위해 사용되는 컬럼 중 적어도 하나가 패킹된 컬럼인 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 디알킬 카르보네이트의 정제를 위해 사용되는 컬럼 중 적어도 하나가 패킹된 컬럼인 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본원은 모든 유용한 목적을 위해 그의 전문이 본원에 참고로 도입되어 있는 2010년 10월 26일에 출원된 독일 특허 출원 제10 2010 042 936.8호에 대한 우선권을 주장한다.

[0003] 본 발명의 분야는 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (예를 들어, 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트) 와 알킬 알콜의 촉매된 트랜스에스테르화 반응에 의한 디알킬 카르보네이트의 제조에서, 디알킬 카르보네이트/ 알킬 알콜 혼합물을 정제하기 위한 연속식 공정에 관한 것이다. 디알킬 카르보네이트 생성물의 품질을 증가시키기 위해서는, 원치않는 부산물, 예컨대 알콕시 알콜 및 지방족 카르보네이트 에테르의 형성을 감소시키기 위한, 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼의 작동 파라미터의 선택이 중요하다.

배경 기술

[0004] 알콕시 알콜은 알킬렌 옥시드 및 알킬 알콜의 반응으로부터 형성된다.

[0005] 지방족 카르보네이트 에테르는 알콕시 알콜 및 디알킬 카르보네이트의 반응으로부터 형성된다.

[0006] 일반적으로 알킬 알콜보다 높은 비등집을 갖는 상기 카르보네이트 에테르는 디알킬 카르보네이트 중에 남아있다. 디알킬 카르보네이트가 추가 공정 단계에서 방향족 모노히드록실 화합물과 반응하여 디아릴 카르보네이트를 제공하는 경우, 지방족 카르보네이트 에테르는 추가로 반응하여 방향족 카르보네이트 에테르를 제공한다. 방향족 폴리카르보네이트를 제공하기 위한 디아릴 카르보네이트 및 방향족 디히드록실 화합물과의 후속 반응에서, 방향족 카르보네이트 에테르는 폴리카르보네이트 생성물에 열화 특성을 야기하고, 이는 반응 조건이 동일하다고 가정할 때 방향족 카르보네이트 에테르의 부재 하에서보다 이의 존재 하에서 더 낮아진 분자량, 및 중

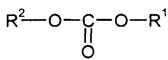
합체의 색상 둘 다에 악영향을 미친다.

- [0007] 알킬렌 글리콜이 부산물로서 동시에 형성되는, 시클릭 알킬렌 카르보네이트 및 알킬 알콜로부터의 디알킬 카르보네이트의 제조는 공지되어 있으며, 광범위하게 기재되어 있다. US 6 930 195 B2에는 2-단계 평형 반응으로서의 이러한 촉매된 트랜스에스테르화 반응이 기재되어 있다. 제1 반응 단계에서, 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 알콜과 반응시켜 중간체로서 히드록시알킬 카르보네이트를 수득한다. 이어서, 제2 반응 단계에서 알콜의 도움으로 상기 중간체를 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜의 생성물로 전환시킨다.
- [0008] 디알킬 카르보네이트 제조 방법의 산업적인 실행을 위해, 특히 EP 530 615 A1, EP 569 812 A1 및 EP 1 086 940 A1에 이미 기재된 반응성 중류 컬럼 (이하, 트랜스에스테르화 컬럼으로도 지칭됨)을 사용하는 것이 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. EP 569 812 A1에서는, 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 트랜스에스테르화 컬럼의 상부에 연속적으로 도입하고, 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알킬 알콜을 트랜스에스테르화 컬럼의 중간 또는 하부 구획에 연속적으로 도입한다. 또한, 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알킬 알콜의 도입점 아래에서, 실질적으로 순수한 알킬 알콜을 도입한다. 본 발명의 맥락에서, 물질이 불순물을 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만 포함하는 경우, 실질적으로 순수하다고 지칭된다. 부산물로서 제조된 알킬렌 글리콜을 포함하는 고비점 혼합물은 트랜스에스테르화 컬럼의 하단에서 연속적으로 배출된다. 제조된 디알킬 카르보네이트를 포함하는 저비점 혼합물은 디알킬 카르보네이트-알킬 알콜 혼합물로서 트랜스에스테르화 컬럼의 상단에서 배출되고, 이는 추가의 정제 단계에 적용된다.
- [0009] 디알킬 카르보네이트-알킬 알콜 혼합물을 정제하기 위한 중류 컬럼은 보다 높은 압력에서 작동시켜, 보다 낮은 디알킬 카르보네이트 함량을 갖는 추가의 디알킬 카르보네이트-알킬 알콜 혼합물이 상기 컬럼의 상단에서 배출될 수 있도록 한다. 주 생성물로서의 디알킬 카르보네이트는 상기 정제 컬럼의 하단에서 수득된다.
- [0010] 디알킬 카르보네이트의 경제적으로 매력적인 제조 방법의 개발에 있어서 수많은 요인들이 중요한 역할을 한다. 대부분의 참고문헌에서는 전환율, 선택성, 생성물 순도 또는 공정의 에너지 효율과 같은 반응 파라미터에 관심을 둔다 (예를 들어, EP 1 760 059 A1, EP 1 967 242 A1 및 EP 1 967 508 A1). 덜 일반적으로, 상기 요인들이 공정의 경제적 이점에 상당한 정도로 기여함에도 불구하고, 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼에서 부산물의 형성에 영향을 미치는 요인들이 검토된다. 따라서, 본 발명에서는, 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼에서 부산물의 형성을 낮추기 위한 방안이 도입된다.
- [0011] EP 1 760 059 A1은 균질 촉매를 사용하여 알킬렌 카르보네이트 및 알킬 알콜로부터 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜을 제조하는 방법을 기재하고 있다. 반응은 중류 컬럼 (트랜스에스테르화 컬럼)에서 일어난다. 컬럼의 상단에서, 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜로 이루어진 혼합물이 배출되고, 상기 혼합물을 분리하기 위해 중류 컬럼 (디알킬 카르보네이트 정제 컬럼)으로 이송된다. 상기 컬럼의 하단에서, 정제된 디알킬 카르보네이트가 다시 배출된다. 상기 디알킬 카르보네이트는, 트랜스에스테르화 컬럼에 공급된 알킬렌 카르보네이트 중의 알킬렌 옥시드의 농도에 따라 좌우되는 지방족 카르보네이트 에테르를 포함한다. 알킬렌 카르보네이트는 알킬렌 옥시드 및 이산화탄소의 반응에 의해 제조된다. 알킬렌 카르보네이트의 제조 공정의 말기에서, 알킬렌 카르보네이트는 여전히 소량의 알킬렌 옥시드를 포함한다는 것을 발견하였다. 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜의 제조 공정에서, 알킬렌 옥시드가 알킬렌 카르보네이트에 더 많이 존재할수록, 정제된 디알킬 카르보네이트 중의 지방족 카르보네이트 에테르의 농도는 더 높아지는 것으로 발견되었다.
- [0012] 정제된 디알킬 카르보네이트 중의 지방족 카르보네이트 에테르의 농도는 알킬렌 카르보네이트 내 알킬렌 옥시드 함량의 감소에 의해서만 낮아질 수 있으며, 이는 알킬렌 카르보네이트의 제조에서 복잡한 장치에 의해, 예를 들어 후반응기(postreactor) 또는 추가 중류기의 사용에 의해 보장되는 것으로 발견되었다.
- [0013] 따라서, 복잡한 추가 장치 없이, 디알킬 카르보네이트가 동일한 순도를 가지면서 지방족 카르보네이트 에테르의 함량을 낮추는데 적합한, 디알킬 카르보네이트의 정제 방법이 요구되고 있다.

발명의 내용

- [0014] 바람직한 실시양태의 간단한 설명
- [0015] 본 발명의 한 실시양태는 화학식 V의 알킬렌 옥시드 및 화학식 IV의 알킬 알콜의 존재하에 하나 이상의 컬럼에서 화학식 II의 디알킬 카르보네이트를 정제하는 것을 포함하며, 여기서, 상기 컬럼(들)에서 디알킬 카르보네이트의 평균 체류 시간은 0.3 h 내지 3 h인 방법을 제공한다:

[0016] <화학식 II>

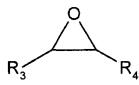


[0017]

<화학식 IV>

[0019] $R^5\text{-OH}$

[0020] <화학식 V>



[0021]

식 중, R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환 또는 비치환된 $C_1\text{-}C_6\text{-알킬}$ 을 나타내고; R_3 및 R_4 는 서로 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 $C_1\text{-}C_4\text{-알킬}$, 치환 또는 비치환된 $C_2\text{-}C_4\text{-알케닐}$, 또는 치환 또는 비치환된 $C_6\text{-}C_{12}\text{-아릴}$ 을 나타내고; R^5 는 직쇄 또는 분지형 $C_1\text{-}C_4\text{-알킬}$ 을 나타낸다.

[0023] 상기 요약 및 하기 본 발명의 상세한 기재는 첨부되는 도면과 함께 읽는 경우에 보다 잘 이해될 수 있다. 본 발명의 설명을 돋기 위해, 실례로 든 대표적인 실시양태를 도면에 도시하였다. 그러나, 본 발명은 어떠한 방식으로도 도시된 정확한 배열 및 수단으로 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

도면의 간단한 설명

[0024] 도 1은 본 발명의 하나의 실시양태에 따른 디알킬 카르보네이트의 정제 방법을 예시한다.

도 2는 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 디알킬 카르보네이트의 정제 방법을 예시한다.

도 3은 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 디알킬 카르보네이트의 정제 방법을 예시한다.

도 4는 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 디알킬 카르보네이트의 정제 방법을 예시한다.

도 5는 본 발명의 또 다른 실시양태에 따른 디알킬 카르보네이트의 정제 방법을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 바람직한 실시양태의 상세한 설명

[0026] 본원에서 사용되는 단수형 용어 "a" 및 "the"는 동의어이고, 상기 용어 및/또는 문맥이 명확하게 다르게 제시되지 않는 한, "하나 이상" 및 "적어도 하나"와 상호교환적으로 사용된다. 따라서, 예를 들어, 본원 또는 첨부된 청구범위에서 "컬럼"이라는 지칭은 하나의 컬럼 또는 하나 초과의 컬럼을 의미할 수 있다. 추가로, 달리 구체적으로 언급되지 않는 한, 모든 수치 값은 단어 "약"에 의해 수식되는 것으로 이해된다.

[0027] 따라서, 본 발명은 공지된 방법과 비교하여, 정제된 디알킬 카르보네이트 내 지방족 카르보네이트 에테르의 낮은 함량을 야기하는, 디알킬 카르보네이트의 정제 방법을 제공할 수 있다.

[0028] 놀랍게도, 본 발명에 이르러, 정제된 디알킬 카르보네이트 내 부산물, 특히 알콕시 알콜 및 지방족 카르보네이트 에테르의 함량은 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼(들)에서의 물질의 평균 체류 시간 범위의 적합한 선택에 의해 감소될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

[0029] 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼(들)에서 액상(liquid phase)의 평균 체류 시간 t_{rt} 는 바람직하게는 0.3 내지 3 h, 보다 바람직하게는 0.5 내지 2 h이다. 평균 체류 시간 t_{rt} 는 하기 화학식 I로 정의된다:

[0030] <화학식 I>

$$t_{rt} := V \cdot \rho / (dm/dt_{DAC})$$

[0032] 식 중,

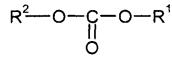
[0033] V는 디알킬 카르보네이트-알콜 혼합물의 공급점 아래의 증류 컬럼의 액체 체류량(holdup)의 부피이고,

[0034] ρ 는 디알킬 카르보네이트-알콜 혼합물의 공급점 아래의 증류 컬럼의 액체 체류량의 평균 밀도이고,

[0035] dm/dt_{DAC} 는 정제된 디알킬 카르보네이트를 포함하는, 증류 컬럼의 하단으로부터 배출되는 질량 유량이다.

[0036] 본 발명의 맥락에서, 정제된 디알킬 카르보네이트는 바람직하게는 하기 화학식 II의 화합물이다:

[0037] <화학식 II>



[0038] [0039] 식 중, R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형의 치환 또는 비치환된 C_1-C_6 -알킬, 바람직하게는 C_1-C_4 -알킬이다. R^1 및 R^2 는 동일하거나 상이할 수 있다. 바람직하게는, R^1 및 R^2 는 동일하다.

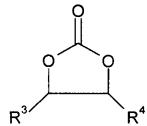
[0040] 본 발명의 맥락에서, C_1-C_4 -알킬은 예를 들어, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸이고, 추가로 C_1-C_6 -알킬은 예를 들어, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, 시클로헥실, 시클로펜틸, n-헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필 또는 1-에틸-2-메틸프로필이다.

[0041] 상기 목록은 예로서 이해되는 것이지, 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0042] 바람직한 디알킬 카르보네이트는 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 디(n-프로필) 카르보네이트, 디(이소-프로필) 카르보네이트, 디(n-부틸) 카르보네이트, 디(sec-부틸) 카르보네이트, 디(tert-부틸) 카르보네이트 또는 디헥실 카르보네이트이다. 특히 바람직하게는, 디메틸 카르보네이트 또는 디에틸 카르보네이트이다. 매우 특히 바람직하게는, 디메틸 카르보네이트이다.

[0043] 디알킬 카르보네이트는 바람직하게는, 하기 화학식 III을 갖는 시클릭 알킬렌 카르보네이트로부터 제조된다:

[0044] <화학식 III>



[0045] [0046] 식 중, R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_1-C_4 -알킬, 치환 또는 비치환된 C_2-C_4 -알케닐, 또는 치환 또는 비치환된 C_6-C_{12} -아릴이고, R^3 및 R^4 는 2개의 3-원 고리 탄소 원자와 함께, 5개 내지 8개의 고리 원을 갖는 포화된 카르보시클릭 고리일 수 있다.

[0047] 바람직한 알킬렌 카르보네이트는 에틸렌 카르보네이트 및 프로필렌 카르보네이트이다.

[0048] 시클릭 알킬렌 카르보네이트는 하기 화학식 IV의 알콜과 반응한다:

[0049] <화학식 IV>

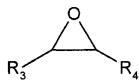


[0050] [0051] 식 중, R^5 는 직쇄 또는 분지형 C_1-C_4 -알킬이다.

[0052] 바람직한 알콜은 메탄올 및 에탄올이다.

[0053] 본 발명의 방법에서, 알킬렌 옥시드는 하기 화학식 V의 화합물이다:

[0054] <화학식 V>



[0055]

[0056] 식 중, R_3 및 R_4 는 각각 상기 정의한 바와 같다.

[0057] 디알킬 카르보네이트를 정제하기 위한 증류 컬럼은 바람직하게는, 알킬 알콜의 농도에 대해 바람직하게는 5개 내지 40개의 이론적 플레이트를 갖는 정류(rectifying) 구획, 및 디알킬 카르보네이트의 농도에 대해 바람직하게는 5개 내지 40개의 이론적 플레이트를 갖는 스트립핑(stripping) 구획을 갖는다.

[0058] 컬럼 구획에서, 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼의 모든 부분에서, 즉, 정류 구획 및 임의의 스트립핑 구획 둘다에서, 랜덤 패킹 또는 구조화된 패킹을 사용할 수 있다. 사용될 랜덤 패킹 또는 구조화된 패킹은 예를 들어 문헌 [Ullmann's Encyclopaedie der Technischen Chemie, 4th ed., vol. 2, p. 528 ff]에 기재된 바와 같은, 증류에 대해 통상적인 것들이다. 랜덤 패킹의 예에는 라시히(Raschig), 팔(Pall) 및 노발록스(Novalox) 링, 인터팩(Interpack) 바디, 베를(Ber1), 인탈렉스(Intalex) 또는 토루스(Torus) 새들이 포함된다. 구조화된 패킹의 예는 시트 금속 및 직물 패킹 (예를 들어, BX 패킹, 몬츠 팩(Montz Pak), 멜라팩(Mellapak), 멜라두르(Melladur), 케라팩(Kerapak) 및 CY 패킹)이다. 사용되는 랜덤 패킹 및/또는 구조화된 패킹은 상이한 재료, 예를 들어 유리, 석기, 자기, 스테인레스 강, 플라스틱으로부터 제조될 수 있다.

[0059] 적합한 대안은 또한, 예를 들어 문헌 [Henry Z. Kister, "Distillation - Design", p. 259 ff]에 명시된 바와 같이, 증류에 대해 통상적이고 당업자에게 공지되어 있는 컬럼 트레이이다. 컬럼 트레이의 예에는 챔 트레이, 베블-캡 트레이, 밸브 트레이 및 터널-캡 트레이가 포함된다.

[0060] 표면적이 크고, 습윤성이 우수하고, 액상의 체류 시간이 충분한 랜덤 패킹 및 구조화된 패킹이 바람직하다. 이는 예를 들어, 팔 및 노발록스 링, 베를 새들, BX 패킹, 몬츠 팩, 멜라팩, 멜라두르, 롬보팩(Rombopak), 케라팩 및 CY 패킹이다. 사용될 스트립핑 구획 및 정류 구획의 정밀한 설계는 당업자에 의해 착수될 수 있다.

[0061] 컬럼 하단의 치수는 당업자에게 공지된 일반적 규칙에 따른다. 컬럼 하단의 표준 설계에 대한 별법으로서, 액체 함량을 줄이기 위해 배열구성의 측정이 수행될 수 있다. 예를 들어, 컬럼 본체와 비교하여 하단 직경은 축소될 수 있거나, 또는 컬럼 하단에서 액체의 탈기 작업을 개선시키기 위한 적합한 배풀(baffle) 장치가 설치될 수 있어 액체의 체류 시간의 감소가 달성될 수 있다. 또한, 적합한 강제 순환 증발기 시스템의 이행으로 컬럼 하단에서 액체의 체류 시간을 조절할 수 있다. 또한, 컬럼 하단에서 액체 함량을 줄이기 위한 추가 수단, 예를 들어 적합한 대체 바디의 도입을 고려할 수 있다.

[0062] 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜은 바람직하게는 하나 이상의 증류 컬럼에서 증류에 의해, 또는 증류와 막 분리의 조합 (이하, 하이브리드 공정이라고 지칭됨)으로 분리된다 (예를 들어, US-4,162,200 A, EP 581 115 B1, EP 592 883 B1 및 WO 2007/096343A1 참조).

[0063] 알킬 알콜 및 디알킬 카르보네이트가 공비혼합물 (예를 들어, 메탄올 및 디메틸 카르보네이트)을 형성하는 경우, 2-단계 공정, 예를 들어 이중-압력 공정, 추출성 증류, 저비점 공비첨가제(entraining agent)를 사용하는 불균질 공비혼합 증류, 또는 하이브리드 공정을 사용하는 것이 또한 가능하다. 특히 바람직하게는, 이중-압력 공정 또는 하이브리드 공정을 사용한다.

[0064] 매우 특히 바람직하게는, 심지어 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜이 공비혼합물을 형성하는 경우에도, 단일 증류 컬럼에서 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜의 분리를 수행한다. 이러한 증류 컬럼은 트랜스에스테르화 컬럼(들)의 압력보다 높은 압력에서 작동한다. 증류 컬럼의 작동 압력은 1 내지 50 bar, 바람직하게는 2 내지 20 bar의 범위이다. 실질적으로 순수한 디알킬 카르보네이트는 증류 컬럼의 하단에서 배출되고, 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜의 혼합물은 상단에서 배출된다. 상기 혼합물은 전부 또는 부분적으로 트랜스에스테르화 컬럼(들)로 공급된다. 디알킬 카르보네이트를 제조하기 위한 공정과, 디알킬 카르보네이트 및 방향족 히드록실화합물과의 트랜스에스테르화에 의해 형성되는 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위한 공정이 커플링되는 경우, 증류 컬럼의 상단에서 배출되는 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜의 혼합물의 일부는, 디아릴 카르보네이트를 제조하기 위한 공정 단계 중 알킬 알콜 및 디알킬 카르보네이트에 대한 적절한 후처리 단계로 보내질 수 있다.

[0065] 특히 바람직한 양태에서, 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜이 공비혼합물을 형성하는 경우, 이러한 후처리 단계는 이중-압력 공정이다. 이러한 공정들은 당업자에게 원칙적으로 공지되어 있다 (예를 들어, 문헌

[Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 7, 2007, Ch. 6.4. and 6.5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11 / 95] 참조).

[0066] 알킬 알콜 및 디알킬 카르보네이트가 공비혼합물을 형성하는 경우, 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 분리하기 위한 공정 단계에서 제1 증류 컬럼의 증류물은 바람직하게는 실질적으로 공비적 조성을 갖는다. 이 경우, 후자는 바람직하게는 이중-압력 공정으로, 제1 증류 컬럼의 압력보다 낮은 작동 압력에서 작동하는 하나 이상의 추가의 증류 컬럼에 공급된다. 상이한 작동 압력으로 인해, 공비혼합물의 위치는 알킬 알콜의 비율이 적은 쪽으로 이동한다. 상기 제2 또는 추가의 증류 컬럼(들)에서 수득되는 하단 생성물은, 단리된 하단 생성물의 총 중량을 기준으로 90 내지 100 중량%의 순도를 갖는 알킬 알콜이고, 수득되는 증류물은 실질적으로 공비적 혼합물이다. 보다 낮은 작동 압력에서 작동하는 제2 또는 추가의 증류 컬럼(들)은, 매우 특히 바람직한 실시양태에서, 바람직하게는 제1 증류 컬럼의 상단 응축기(들)의 응축열을 이용하여 작동된다.

[0067] 이중-압력 공정은 2-성분 혼합물의 공비적 조성의 압력 의존성을 이용한다. 알킬 알콜 및 디알킬 카르보네이트, 예를 들어 메탄올 및 메틸 카르보네이트의 혼합물의 경우, 공비적 조성은 압력이 증가함에 따라 알킬 알콜 함량이 높은 쪽으로 이동한다. 이러한 두 성분의 혼합물이 컬럼 (디알킬 카르보네이트 컬럼)에 공급되고, 알킬 알콜 함량이 상기 컬럼의 작동 압력에 상응하는 공비적 조성보다 낮은 경우, 수득되는 증류물은 실질적으로 공비적 조성을 갖는 혼합물이고, 수득되는 하단 생성물은 실질적으로 순수한 디알킬 카르보네이트이다. 이렇게 수득된 공비적 혼합물은 추가의 증류 컬럼 (알킬 알콜 컬럼)으로 이송된다. 이는 디알킬 카르보네이트 컬럼에 비해 낮은 작동 압력에서 작동한다. 그 결과, 공비혼합물의 위치는 알킬 알콜 함량이 낮은 쪽으로 이동한다. 그 결과, 디알킬 카르보네이트 컬럼에서 수득되는 공비적 혼합물을 실질적으로 공비적 조성을 갖는 증류물 및 실질적으로 순수한 알킬 알콜로 분리할 수 있다. 알킬 알콜 컬럼으로부터의 증류물은 적합한 지점에서 디알킬 카르보네이트 컬럼에 다시 공급된다.

[0068] 알킬 알콜 컬럼의 작동 압력은 바람직하게는, 컬럼이 디알킬 카르보네이트 컬럼의 폐열로 작동될 수 있도록 선택된다. 작동 압력은 0.1 내지 1 bar, 바람직하게는 0.3 내지 1 bar이다. 디알킬 카르보네이트 컬럼의 작동 압력은 1 내지 50 bar, 바람직하게는 2 내지 20 bar의 범위이다.

[0069] 이중-압력 공정에 의한 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜의 분리에 대한 예시적 반응 체계가 도 1에 도시되어 있다.

[0070] 알킬 알콜 및 디알킬 카르보네이트의 공비혼합물을 분리하기 위한 추가의 바람직한 공정은 하이브리드 공정이다. 하이브리드 공정에서, 2-성분 혼합물은 증류 및 막 공정의 조합에 의해 분리된다. 이는, 상기 성분들이 그들의 구성 특성 및 그들의 상이한 분자량으로 인해 막에 의해 적어도 부분적으로 서로 분리될 수 있다는 사실을 이용한다. 알킬 알콜 및 디알킬 카르보네이트, 예를 들어 메탄올 및 디메틸 카르보네이트의 혼합물의 경우에서, 적합한 막을 사용하는 경우, 투과기화(pervaporation) 또는 증기 투과에 의해 투과물로서 알킬 알콜-풍부 혼합물, 및 체류물로서 알킬 알콜-결핍 혼합물을 수득한다. 이러한 두 성분의 혼합물이 컬럼 (디알킬 카르보네이트 컬럼)에 공급되고, 알킬 알콜 함량이 상기 컬럼의 작동 압력에 상응하는 공비적 조성보다 낮은 경우, 수득되는 증류물은 공급물과 비교하여 알킬 알콜 함량이 현저히 증가된 혼합물이고, 수득되는 하단 생성물은 실질적으로 순수한 디알킬 카르보네이트이다.

[0071] 증류 및 증기 투과로 이루어진 하이브리드 공정의 경우, 컬럼의 증류물은 기체 형태로 배출된다. 이렇게 수득된 기체 혼합물은, 임의로 과열된 후에 증기 투과에 공급된다. 증기 투과는 컬럼의 실질적 작동 압력을 체류물 측면에 설정하고, 투과물 측면에서는 보다 낮은 압력을 설정함으로써 작동된다. 컬럼의 작동 압력은 1 내지 50 bar, 바람직하게는 1 내지 20 bar, 보다 바람직하게는 2 내지 10 bar의 범위이다. 투과물 측면에서의 압력은 0.05 내지 2 bar이다. 이로써, 투과물 측면에서, 분획의 총 중량을 기준으로 70 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 알킬 알콜 함량을 갖는 알킬 알콜이 풍부한 분획을 수득한다. 컬럼의 증류물과 비교하여 알콜 함량이 감소된 체류물은 임의로 응축된 다음, 증류 컬럼에 다시 공급된다.

[0072] 증류 및 투과기화로 이루어진 하이브리드 공정의 경우, 컬럼의 증류물은 액체 형태로 배출된다. 이렇게 수득된 혼합물은, 임의로 가열된 후에 투과기화에 공급된다. 투과기화는 컬럼과 동일하거나 또는 그보다 증가된 작동 압력을 체류물 측면에 설정하고, 투과물 측면에서는 보다 낮은 압력을 설정함으로써 작동된다. 컬럼의 작동 압력은 1 내지 50 bar, 바람직하게는 1 내지 20 bar, 보다 바람직하게는 2 내지 10 bar의 범위이다. 투과물 측면에서의 압력은 0.05 내지 2 bar이다. 투과물 측면에서, 분획의 총 중량을 기준으로, 70 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상의 알킬 알콜 함량을 갖는 알킬 알콜이 풍부한 기체 분획이 수득된다. 컬럼의 증류물과 비교하여 알킬 알콜 함량이 감소된 액체 체류물은 증류 컬럼에 다시 공급된다. 투과물을 증발시킨 결과로, 열을

필요로 하며, 이는 투과기화에 대한 공급 스트림에서 충분한 정도로 제공되지 않을 수 있다. 따라서, 투과기화에 의한 막 분리는 임의로 추가의 열 교환기를 사용하여 가열될 수 있으며, 이 경우, 상기 열 교환기는 일체형 이거나, 또는 임의로 일렬로 연결된 다수개의 투과기화 단계들 사이에 설치된다.

[0073] 하이브리드 공정의 경우, 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜의 분리는 보다 바람직하게는 중류 및 증기 투과의 조합에 의해 수행된다.

[0074] 알킬 알콜 및 디알킬 카르보네이트의 분리에 필요한 열은 100°C 내지 300°C, 바람직하게는 100°C 내지 230°C, 보다 바람직하게는 120°C 내지 210°C, 보다 특히 바람직하게는 140°C 내지 190°C의 온도로 공급된다.

[0075] 디알킬 카르보네이트의 제조 방법은 연속식으로 또는 회분식으로 수행될 수 있다. 연속적 방식이 바람직하다.

[0076] 상기 방법에서, 시클릭 알킬렌 카르보네이트 화합물(들) 및 알콜(들)은 바람직하게는 1:0.1 내지 1:40, 보다 바람직하게는 1:1.0 내지 1:30, 가장 바람직하게는 1:2.0 내지 1:20의 몰비로 사용된다. 제시된 몰비는 하나 이상의 상단 응축기(들) ((b) 하에서 참고) 또는 하나 이상의 하단 증발기(들) (존재할 수 있는 경우)을 통한 트랜스에스테르화 컬럼으로의 시클릭 알킬렌 카르보네이트 화합물 또는 알콜의 재순환은 고려하지 않는다.

[0077] 촉매는 바람직하게는, 용해되거나 혼탁된 형태의 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 포함하는 스트림과 함께, 알콜에 대한 도입점 위에 배열된 도입점을 통해 트랜스에스테르화 컬럼으로 도입된다. 별법으로, 촉매는 또한 예를 들어, 알콜, 알킬렌 글리콜 또는 적합한 불활성 용매 중에 용해된 형태로 개별적으로 계량첨가될 수 있다. 불균질 촉매가 사용되는 경우, 이들은 랜덤 패킹 대신에 적합한 형태의 언급된 랜덤 패킹과의 혼합물로, 또는 임의의 혼입된 컬럼 트레이 상에의 층으로서 사용될 수 있다.

[0078] 디알킬 카르보네이트의 제조 방법은 트랜스에스테르화 컬럼에서 수행된다. 상기 제조 방법의 바람직한 실시양태에서, 상기 트랜스에스테르화 컬럼의 하단에서 배출되는 액체 스트림은, 임의로 농축시킨 후에 하나 이상의 추가 단계에서 추가로 반응시키고/거나 정제할 수 있다. 바람직하게는, 개별적 단계 또는 상기 모든 추가 단계는 하나 이상의 추가의 컬럼에서 수행될 수 있다.

[0079] 유용한 트랜스에스테르화 컬럼 또는 임의로 제2 또는 추가의 컬럼(들)은 당업자에게 공지된 컬럼일 수 있다. 이들은 예를 들어, 중류 또는 정류 컬럼, 바람직하게는 반응성 중류 또는 반응성 정류 컬럼이다.

[0080] 트랜스에스테르화 컬럼은 바람직하게는 컬럼의 상부에 하나 이상의 정류 구획, 및 정류 구획 아래에 하나 이상의 반응 대역을 포함한다. 정류 구획은 바람직하게는 0 내지 30개, 바람직하게는 0.1 내지 30개의 이론적 플레이트를 갖는다.

[0081] 바람직한 실시양태에서, 트랜스에스테르화 컬럼은 반응 대역 아래에 하나 이상의 스트립핑 구획을 갖는다.

[0082] 트랜스에스테르화 컬럼에는 추가로 바람직하게는 하나 이상의 하단 증발기(들)이 장착될 수 있다. 트랜스에스테르화 컬럼이 스트립핑 구획을 갖는 경우, 스트립핑 구획으로부터 흘러내리는 액체를 완전히 또는 부분적으로 증발시키는 하단 증발기를 추가로 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 완전히 또는 부분적으로 증발된 액체 스트림은 전부 또는 부분적으로 트랜스에스테르화 컬럼으로 재순환된다. 스트립핑 구획이 없는 실시양태의 경우, 사용되는 임의의 하단 증발기에서, 반응 대역 외부로 흘러내리는 액체는 완전히 또는 부분적으로 증발되고, 이는 전부 또는 부분적으로 트랜스에스테르화 컬럼으로 재순환된다.

[0083] 바람직한 실시양태에서, 정류 구획(들)은 반응 구획(들) 및 임의로 하나 이상의 스트립핑 구획과 함께, 트랜스에스테르화 컬럼에 수용될 수 있다. 이 경우, 반응 대역(들)로부터 이동하는 기체 혼합물은 정류 구획보다 낮은 위치에 있는 구획으로, 또는 적절한 경우 하부 정류 구획으로 아래쪽으로부터 통과되고, 알킬렌 카르보네이트 또는 알킬렌 글리콜의 고갈이 일어난다.

[0084] 반응 대역 및 존재하는 임의의 스트립핑 구획의 아래에서, 알킬렌 글리콜, 파이프 또는 전환되지 않은 알킬렌 카르보네이트, 알콜, 디알킬 카르보네이트, 트랜스에스테르화 촉매를 포함하는 혼합물, 및 반응 중에 형성되거나 반응물에 이미 존재했던 고비점 화합물이 수득된다. 스트립핑 구획을 사용하는 경우, 트랜스에스테르화 촉매의 존재하의 몇몇 경우에는 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜이 추가로 형성되지만, 저비점 화합물, 예를 들어 디알킬 카르보네이트 및 알콜의 함량은 감소된다. 상기 목적상, 필요한 에너지는 바람직하게는 하나 이상의 증발기를 통해 공급된다.

[0085] 트랜스에스테르화 컬럼의 모든 구획에서, 즉, 정류 구획 및 임의의 스트립핑 구획 둘 다에서, 및 반응 대역에서, 랜덤 패킹 또는 구조화된 패킹을 사용할 수 있다. 사용될 랜덤 패킹 또는 구조화된 패킹은 예를 들

어 문헌 [Ullmann's Encyclopaedie der Technischen Chemie, 4th ed., vol. 2, p. 528 ff]에 기재된 바와 같은, 종류에 대해 통상적인 것들이다. 랜덤 패킹의 예에는 라시히 또는 팔 및 노발록스 링, 베를, 인탈렉스 또는 토루스 새들, 인터팩 바디가 포함되며, 구조화된 패킹의 예에는 유리, 석기, 자기, 스테인레스 강, 플라스틱과 같은 다양한 물질로 제조된 시트 금속 및 직물 패킹 (예를 들어, BX 패킹, 몬츠 팩, 멜라팩, 멜라두르, 케라팩 및 CY 패킹)이 포함된다. 표면적이 크고, 습윤성이 우수하며, 액상의 체류 시간이 충분한 랜덤 패킹 및 구조화된 패킹이 바람직하다. 이는 예를 들어, 팔 및 노발록스 링, 베를 새들, BX 패킹, 몬츠 팩, 멜라팩, 멜라두르, 케라팩 및 CY 패킹이다.

[0086] 또 다른 적합한 대안은 컬럼 트레이, 예를 들어 체 트레이, 버블-캡 트레이, 밸브 트레이, 터널-캡 트레이이다. 트랜스에스테르화 컬럼의 반응 대역(들)에서, 체류 시간이 길고 물질 전달이 우수한 컬럼 트레이, 예를 들어 버블-캡 트레이, 밸브 트레이, 또는 높은 물넘이득(overflow weir)을 갖는 터널-캡 트레이가 특히 바람직하다. 반응 대역의 이론적 플레이트의 수는 바람직하게는 3개 내지 50개, 보다 바람직하게는 10개 내지 50개, 가장 바람직하게는 10개 내지 40개이다. 액체 체류량은 바람직하게는, 반응 대역의 내부 컬럼 부피의 1 내지 80%, 보다 바람직하게는 5 내지 70%, 가장 바람직하게는 7 내지 60%이다. 반응 대역(들), 사용될 임의의 스트립핑 구획 및 정류 구획(들)의 정밀한 설계는 당업자에 의해 착수될 수 있다.

[0087] 반응 대역(들)의 온도는 바람직하게는 20 내지 200°C, 보다 바람직하게는 40 내지 180°C, 가장 바람직하게는 40 내지 160°C의 범위이다. 대기압에서뿐만 아니라 가압 또는 감압에서 에스테르화 반응을 수행하는 것이 유리하다. 따라서, 반응 대역의 압력은 바람직하게는 0.2 내지 20 bar, 보다 바람직하게는 0.3 내지 10 bar, 가장 바람직하게는 0.4 내지 5 bar의 범위이다. 상기 및 하기 제시되는 압력 값은 달리 명백하게 언급되지 않는 한, 절대 압력 값이다.

[0088] 디알킬 카르보네이트를 제조하기 위한 방법에서 트랜스에스테르화 컬럼의 상단에서 배출되는, 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 기체 혼합물은, 트랜스에스테르화 컬럼의 상단에서 응축된 후, 바람직하게는, 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 분리하기 위한 하나 이상의 증류 컬럼을 포함하는 하나 이상의 추가의 공정 단계로 전부 또는 부분적으로 공급된다.

[0089] 도면에 대한 설명:

[0090] 도 1은 일반적으로 제1 트랜스에스테르화 컬럼 (K1)에서의 반응성 정류, 및 제1 증류 컬럼 (K2) 및 제2 증류 컬럼 (K3)에서의 이중-압력 증류에 의해 상기 트랜스에스테르화 컬럼의 상단에서 수득되는 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 혼합물의 후처리에 의한, 알킬렌 카르보네이트 및 알킬 알콜의 트랜스에스테르화 단계를 기재한다.

[0091] 도 2는 일반적으로 제1 트랜스에스테르화 컬럼 (K1)에서의 반응성 정류, 및 단일 증류 컬럼 (K2)에 의해 상기 트랜스에스테르화 컬럼의 상단에서 수득되는 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 혼합물의 후처리에 의한, 알킬렌 카르보네이트 및 알킬 알콜의 트랜스에스테르화 단계를 기재한다.

[0092] 도 3은 일반적으로 제1 트랜스에스테르화 컬럼 (K1)에서의 반응성 정류, 및 제1 증류 컬럼 (K2) 및 제2 증류 컬럼 (K3)에서의 추출성 증류에 의해 상기 트랜스에스테르화 컬럼의 상단에서 수득되는 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 혼합물의 후처리에 의한, 알킬렌 카르보네이트 및 알킬 알콜의 트랜스에스테르화 단계를 기재하며, 바람직하게는 추출제로서 알킬렌 카르보네이트를 사용한다.

[0093] 도 4는 일반적으로 제1 트랜스에스테르화 컬럼 (K1)에서의 반응성 정류, 및 증류 컬럼 (K2)에서의 증류 및 증기 투과에 의해 상기 트랜스에스테르화 컬럼의 상단에서 수득되는 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 혼합물의 후처리에 의한, 알킬렌 카르보네이트 및 알킬 알콜의 트랜스에스테르화 단계를 기재한다.

[0094] 도 5는 일반적으로 제1 트랜스에스테르화 컬럼 (K1)에서의 반응성 정류, 및 증류 컬럼 (K2)에서의 증류 및 투과 기화에 의해 상기 트랜스에스테르화 컬럼의 상단에서 수득되는 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 혼합물의 후처리에 의한, 알킬렌 카르보네이트 및 알킬 알콜의 트랜스에스테르화 단계를 기재한다.

[0095] 하기 실시예는 예로서 본 발명을 예시하는 것이지, 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0096] 당업자는 광범위한 본 발명의 개념을 벗어나지 않으면서 상기 기재된 실시양태의 변경이 이루어질 수 있음을 인지할 것이다. 따라서, 본 발명은 개시된 특정 실시양태로 제한되는 것이 아니라, 첨부된 특허청구범위에 의해 정의된 바와 같은 본 발명의 취지 및 범주 내에서의 변형을 포함하는 것으로 이해된다.

[0097] 상기 기재된 모든 참고문헌은 모든 유용한 목적상 그의 전문이 참고로 도입된다.

[0098] **실시예**

[0099] 이제 실시예를 사용하여 본 발명에 따른 방법에 대한 바람직한 작동 방식을 상세하게 나타낼 것이다. 실시예 1은 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼에 대한 바람직한 작동 방식을 보여준다. 이 실시예는 어떠한 방식으로도 본 발명을 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0100] 본 발명에 따른 방법의 이점, 즉, 정제 컬럼 내 액상 반응물의 체류 시간을 적합하게 설정함으로써 원치 않는 부산물, 예컨대 알콕시 알콜 및 지방족 카르보네이트 에테르의 형성이 감소되는 것을 2개의 비교예의 도움으로 하기에 나타내었다.

[0101] 실시예 1 및 비교예 둘 다에서, 디알킬 카르보네이트로서의 디메틸 카르보네이트 및 에틸렌 글리콜은 에틸렌 카르보네이트와 메탄올 사이의 반응으로부터 형성되었다. 이 경우, 메톡시에탄올은 알콕시 알콜이고, 메틸 메톡시에틸 카르보네이트 (MMEC)는 지방족 카르보네이트 에테르이다.

[0102] **실시예 1**

[0103] 반응성 중류 컬럼은 9개의 이론적 플레이트를 갖는 정류 구획, 25개의 반응 트레이를 갖는 반응 대역 (체류량/트레이: 0.6 m^3), 및 4개의 이론적 플레이트를 갖는 스트립핑 구획으로 이루어졌다. 상기 컬럼을 컬럼 상단에서 400 mbar의 압력 (절대) 및 0.585의 질량-기재 반송비(return ratio)로 작동시켰다.

[0104] 에틸렌 옥시드 함량이 100 ppm인 에틸렌 카르보네이트 9000 kg/h, 및 33.3 중량%의 KOH 및 66.7 중량%의 에틸렌 글리콜을 함유하는 혼합물 174 kg/h를, 제1 반응 트레이 바로 위에 있는 상부 컬럼 영역에 연속적으로 계량첨가하였다. 제8 반응 트레이와 제9 반응 트레이 사이에서, 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼으로부터 되돌아온 중류물 스트림을 21371 kg/h의 질량 유량으로 기체 형태로 공급하였다. 또한, 반응 대역의 하부 말단에서, 99.5 중량%의 메탄올, 0.4 중량%의 에틸렌 글리콜 및 소량의 디메틸 카르보네이트를 포함하는 기체 혼합물 및 다른 물질을 7124 kg/h 공급하였다.

[0105] 하단 증발기는 102°C에서 작동시켰고, 주로 에틸렌 글리콜을 포함하는 액체 하단 생성물 7018 kg/h를 수득하였다.

[0106] 부분 응축기는 40°C에서 컬럼의 상단에서 기체 스트림을 응축시켰다. 그 결과, 기체 중류물 6 kg/h가 배출되었다. 질량 유량이 30645 kg/h인 액체 중류물을 추가 정제를 위해 추가의 중류 컬럼에 공급하였다.

[0107] 28개의 이론적 플레이트를 갖는 정류 구획 및 11개의 이론적 플레이트를 갖는 스트립핑 구획으로 이루어진, 트랜스에스테르화에서 형성되는 디알킬 카르보네이트의 정제를 위한 중류 컬럼을 컬럼 상단에서 10 bar의 압력 (절대) 및 1.0의 질량-기재 반송비로 작동시켰다.

[0108] 59 중량%의 메탄올 및 41 중량%의 디메틸 카르보네이트를 포함하는 디알킬 카르보네이트-함유 알콜 혼합물 30645 kg/h를, 상기 컬럼의 하부 영역의 제27 이론적 플레이트와 제28 이론적 플레이트 사이에 연속적으로 계량첨가하였다.

[0109] 부분 응축기는 137°C에서 컬럼의 상단에서 기체 스트림을 응축시켰다. 이로써 82.9 중량%의 메탄올, 14.4 중량%의 디메틸 카르보네이트, 0.3 중량%의 에틸렌 옥시드 및 2.4 중량%의 CO₂ 조성을 갖는 기체 중류물 21 kg/h, 및 84 중량%의 메탄올 및 16 중량%의 디메틸 카르보네이트 조성을 갖는 액체 중류물 21380 kg/h 둘 다를 수득하였다. 저비점 성분들이 풍부해지는 것을 피하기 위해, 9 kg/h의 퍼지 스트림을 중류물 스트림으로부터 취출하고, 21371 kg/h를 트랜스에스테르화 컬럼으로 재순환시켰다.

[0110] 제1 내지 제39 단계 각각은 0.06 m^3 의 액체 체류량을 가졌다. 컬럼의 하단은 16.5 m^3 의 액체 체류량을 가졌다. 컬럼 하단에서 액체의 온도는 183°C였다. 액체 체류량의 평균 밀도는 860 kg/m^3 였다. 평균 체류 시간은 1.6 h였다.

[0111] 이로써 99.5 중량%의 디메틸 카르보네이트를 포함하는 액체 하단 생성물 9244 kg/h를 수득하였다. 메탄올 이외에, 11 ppm의 메톡시 에탄올 및 5 ppm의 MMEC가 존재하였다.

[0112] **비교예 1**

[0113] 실시예 1에 기재된 것과 동일한 컬럼 구조를 사용하였다. 디알킬 카르보네이트를 정제하기 위한 컬럼은 컬럼

상단에서 10 bar의 압력 (절대) 및 1.0의 질량-기재 반송비로 작동시켰다.

[0114] 59 중량%의 MeOH 및 41 중량%의 디메틸 카르보네이트를 포함하는 디알킬 카르보네이트-함유 알콜 혼합물 30645 kg/h를, 디알킬 카르보네이트를 정제하기 위한 컬럼의 하부 영역의 제27 이론적 플레이트와 제28 이론적 플레이트 사이에 연속적으로 계량첨가하였다.

[0115] 부분 응축기는 137°C에서 컬럼의 상단에서 기체 스트림을 응축시켰다. 이로써 83.3 중량%의 메탄올, 14.6 중량%의 디메틸 카르보네이트, 0.3 중량%의 에틸렌 옥시드 및 1.8 중량%의 CO₂ 조성을 갖는 기체 증류물 21 kg/h, 및 84 중량%의 메탄올 및 16 중량%의 디메틸 카르보네이트 조성을 갖는 액체 증류물 21380 kg/h 둘 다를 수득하였다. 저비점 성분들이 풍부해지는 것을 피하기 위해, 9 kg/h의 퍼지 스트림을 증류물 스트림으로부터 취출하고, 21371 kg/h를 트랜스에스테르화 컬럼으로 재순환시켰다.

[0116] 제1 내지 제39 단계 각각은 0.3 m³의 액체 체류량을 가졌다. 컬럼의 하단은 25 m³의 액체 체류량을 가졌다. 컬럼 하단에서 액체의 온도는 183°C였다. 액체 체류량의 평균 밀도는 860 kg/m³였다. 평균 체류 시간은 2.6 h였다.

[0117] 이로써 99.5 중량%의 디메틸 카르보네이트를 포함하는 액체 하단 생성물 9244 kg/h를 수득하였다. 메탄올 이외에, 38 ppm의 메톡시 에탄올 및 24 ppm의 MMEC가 존재하였다.

비교예 2

[0119] 실시예 1에 기재된 것과 동일한 컬럼 구조를 사용하였다. 디알킬 카르보네이트의 정제를 위한 컬럼은 컬럼 상단에서 20 bar의 압력 (절대) 및 1.0의 질량-기재 반송비로 작동시켰다.

[0120] 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼의 작동 압력의 증가, 및 메탄올/디메틸 카르보네이트 공비혼합물 조성의 압력의존성을 트랜스에스테르화 컬럼에서의 작동 조건을 변경시키며, 이는 하기에 상세하게 기재하였다.

[0121] 트랜스에스테르화 컬럼을 컬럼 상단에서 400 mbar의 압력 (절대) 및 0.585의 질량-기재 환류비(reflux ratio)로 작동시켰다. 에틸렌 옥시드 함량이 100 ppm인 에틸렌 카르보네이트 9000 kg/h, 및 33.3 중량%의 KOH 및 66.7 중량%의 에틸렌 글리콜을 포함하는 혼합물 174 kg/h를, 제1 반응 트레이 바로 위에 있는 상부 컬럼 영역에 연속적으로 계량첨가하였다. 제8 반응 트레이와 제9 반응 트레이 사이에서, 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼의 재순환된 증류물 스트림을, 21371 kg/h의 질량 유량 및 90.5 중량%의 메탄올 및 9.5 중량%의 디메틸 카르보네이트 조성을 갖는 기체 형태로만 공급하였다. 또한, 99.5 중량%의 메탄올, 0.4 중량%의 에틸렌 글리콜 및 소량의 디메틸 카르보네이트를 포함하는 기체 혼합물 및 다른 물질 7124 kg/h를 반응 대역의 하부 말단에 공급하였다. 하단 증발기는 102°C에서 작동시켰고, 주로 에틸렌 글리콜을 포함하는 액체 하단 생성물 7018 kg/h를 수득하였다. 부분 응축기는 40°C에서 컬럼의 상단에서 기체 스트림을 응축시켰다. 그 결과, 기체 증류물 6 kg/h가 배출되었다. 질량 유량이 30645 kg/h인 액체 증류물을 추가 정제를 위해 디알킬 카르보네이트 정제 컬럼에 공급하였다.

[0122] 실시예 1 및 비교예 1과 유사하게, 트랜스에스테르화에서 형성되는 디알킬 카르보네이트를 정제하기 위한 증류 컬럼은 28개의 이론적 플레이트를 갖는 정류 구획 및 11개의 이론적 플레이트를 갖는 스트립핑 구획으로 이루어졌다. 정제 컬럼을 컬럼 상단에서 20 bar의 압력 (절대) 및 1.0의 질량-기재 반송비로 작동시켰다.

[0123] 63.4 중량%의 MeOH 및 36.6 중량%의 디메틸 카르보네이트를 포함하는 디알킬 카르보네이트-함유 알콜 혼합물 30645 kg/h를, 디알킬 카르보네이트를 정제하기 위한 컬럼의 하부 영역의 제27 이론적 플레이트와 제28 이론적 플레이트 사이에 연속적으로 계량첨가하였다.

[0124] 부분 응축기는 167°C에서 컬럼의 상단에서 기체 스트림을 응축시켰다. 이로써 91.4 중량%의 메탄올, 7.7 중량%의 디메틸 카르보네이트, 0.7 중량%의 에틸렌 옥시드 및 0.2 중량%의 CO₂ 조성을 갖는 기체 증류물 21 kg/h, 및 90.5 중량%의 메탄올 및 9.5 중량%의 디메틸 카르보네이트 조성을 갖는 액체 증류물 21374 kg/h 둘 다를 수득하였다. 저비점 성분들이 풍부해지는 것을 피하기 위해, 3 kg/h의 퍼지 스트림을 증류물 스트림으로부터 취출하고, 21371 kg/h를 트랜스에스테르화 컬럼으로 재순환시켰다.

[0125] 제1 내지 제39 단계 각각은 0.3 m³의 액체 체류량을 가졌다. 컬럼의 하단은 25 m³의 액체 체류량을 가졌다. 컬럼 하단에서 액체의 온도는 224°C였다. 액체 체류량의 평균 밀도는 750 kg/m³였다. 평균 체류 시간은 2.3 h였다.

다.

[0126] 이로써 99.5 중량%의 디메틸 카르보네이트를 포함하는 액체 하단 생성물 9250 kg/h를 수득하였다. 메탄을 이 외에, 53 ppm의 메톡시 에탄을 및 111 ppm의 MMEC가 존재하였다.

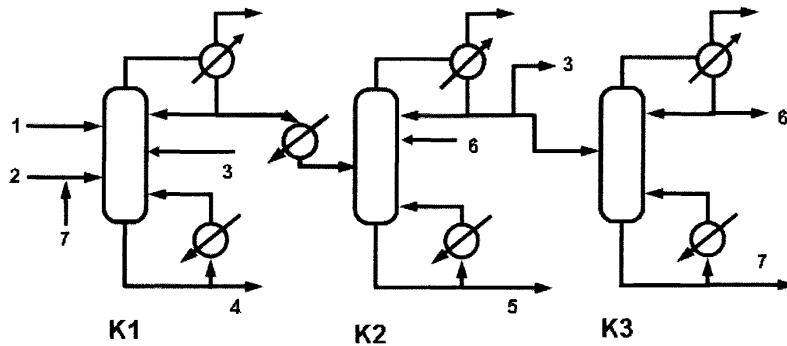
부호의 설명

[0127]

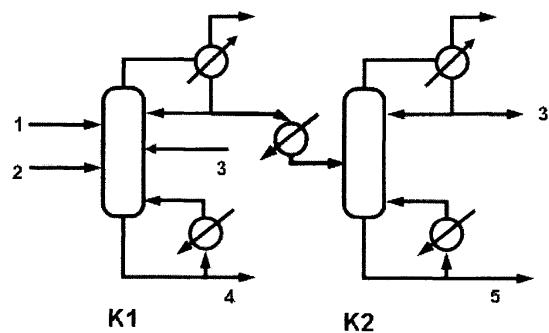
- K1 트랜스에스테르화 컬럼
- K2 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 혼합물을 분리하기 위한 제1 종류 컬럼
- K3 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 혼합물을 분리하기 위한 제2 종류 컬럼
- 1 알킬렌 카르보네이트 및/또는 임의로 촉매를 포함하는 반응물 스트림
- 2 실질적으로 순수한 알킬 알콜을 포함하는 반응물 스트림
- 3 알킬 알콜 및 디알킬 카르보네이트를 포함하는 반응물 스트림
- 4 알킬렌 글리콜을 포함하는 스트림
- 5 정제된 디알킬 카르보네이트를 포함하는 스트림
- 6 디알킬 카르보네이트 및 알킬 알콜을 포함하는 스트림
- 7 실질적으로 순수한 알킬 알콜을 포함하는 스트림
- 8 추출제 (바람직하게는 알킬렌 카르보네이트)를 포함하는 스트림
- 9 추출제 (바람직하게는 알킬렌 카르보네이트)를 포함하는 스트림
- 10 추출제 (바람직하게는 알킬렌 카르보네이트)를 포함하는 스트림

도면

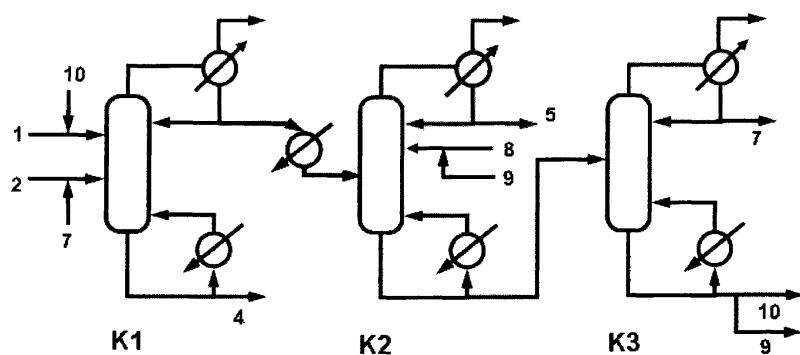
도면1



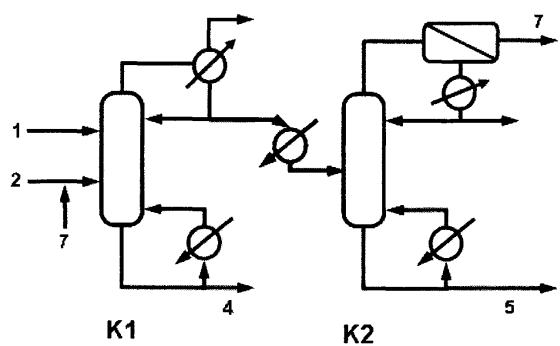
도면2



도면3



도면4



도면5

