



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0105088
(43) 공개일자 2008년12월03일

(51) Int. Cl.

C07C 68/06 (2006.01) C07C 68/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7022816

(22) 출원일자 2008년09월18일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년09월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/051585

국제출원일자 2007년02월20일

(87) 국제공개번호 WO 2007/096342

국제공개일자 2007년08월30일

(30) 우선권주장

60/775,469 2006년02월22일 미국(US)

(71) 출원인

셀 인터나초나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레
르 반 부란트란 30

(72) 발명자

반 데르 하이드, 에버트

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그
3

니스벳, 티모시 마이클

네덜란드 엔엘-1031 씨엠 암스테르담 바튀스베그
3

베이포시안, 개로 가비스

미국 텍사스 77079 휴스턴 히코리 포스트 303

(74) 대리인

차윤근

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 알케인디올 및 디알킬 카보네이트의 제조 방법

(57) 요약

알케인디올 및 디알킬 카보네이트는, (a) 반응 증류 구역에서 에스터교환반응 조건하에 알킬렌 카보네이트를 알칸올과 접촉시켜서 디알킬 카보네이트 및 알칸올을 포함하는 최상부 흐름 및 알케인디올을 포함하는 탑저 흐름을 생성하는 단계; (b) 디알킬 카보네이트 및 알칸올을 포함하는 최상부 흐름을 알칸올이 풍부한 흐름 및 디알킬 카보네이트가 풍부한 흐름으로 분리하는 단계; (c) 디알킬 카보네이트가 풍부한 흐름으로부터, 선택적으로 추가적인 정제 후에 디알킬 카보네이트를 회수하는 단계; 및 (d) 알칸올이 풍부한 흐름의 적어도 일부분을 알칸올 공급원료의 일부분으로써 반응 증류 구역으로 재순환시키는 단계를 포함하고, 여기에서 알칸올이 풍부한 흐름은 적어도 두 부분으로 나누어지고, 적어도 한 부분은 응축되어 알칸올보다 끓는점이 낮은 화합물이 없는 것인 방법으로 제조된다. 이 방법은 특히 프로필렌 카보네이트 및 메탄올로부터 프로필렌 글라이콜 및 디메틸 카보네이트의 생산에 적합하다.

특허청구의 범위

청구항 1

알케인디올 및 디알킬 카보네이트의 제조 방법으로서,

- (a) 반응 증류 구역에서 에스터교환반응 조건하에 알킬렌 카보네이트를 알칸올 공급원료와 접촉시켜서 디알킬 카보네이트 및 알칸올을 포함하는 최상부 흐름 및 알케인디올을 포함하는 탑저 흐름을 생성하는 단계;
- (b) 디알킬 카보네이트 및 알칸올을 포함하는 최상부 흐름을 알칸올이 풍부한 흐름 및 디알킬 카보네이트가 풍부한 흐름으로 분리하는 단계;
- (c) 상기 디알킬 카보네이트가 풍부한 흐름으로부터, 선택적으로 추가적인 정제 후에 디알킬 카보네이트를 회수하는 단계; 및
- (d) 상기 알칸올이 풍부한 흐름의 적어도 일부분을 알칸올 공급원료의 일부분으로써 반응 증류 구역으로 재순환시키는 단계를 포함하고,

여기에서 알칸올이 풍부한 흐름은 적어도 두 부분으로 나누어지고, 적어도 한 부분은 응축되어 알칸올보다 끓는점이 낮은 화합물이 없는 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 (b)의 분리가 알킬렌 카보네이트의 존재하에 수행되는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 알칸올보다 끓는점이 낮은 화합물이 없는 부분은 반응 증류 구역으로 재순환되는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 알칸올보다 끓는점이 낮은 화합물이 없는 부분이 단계 (b)의 분리로 재순환되는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 응축되는 부분 및 증기 부분 사이의 중량비가 0.1:1 내지 1:1인 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 알킬렌 카보네이트가 프로필렌 카보네이트이고 알칸올은 메탄올인 방법.

명세서

기술 분야

<1> 본 발명은 알케인디올 및 디알킬 카보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 본 발명은 알킬렌 카보네이트 및 알칸올로부터 상기 화합물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

<2> 상기 방법은 예컨대 US-A 5359118에서 알려진다. 이 문서는 C_1 - C_4 알칸올과 알킬렌 카보네이트의 에스터교환반응으로 인해 디(C_1 - C_4 알킬) 카보네이트가 생성되는 방법을 개시한다. 여기서, 알킬렌 카보네이트 및 알칸올 공급원료는 탑에서 역류로 반응된다. 알킬렌 카보네이트는 탑의 상부 부분으로 유입되고, 위에서부터 흘러내린다. 순수한 알칸올을 포함하는 알칸올 공급원료, 및 알칸올과 또 디알킬 카보네이트를 포함하는 흐름은 하부에서 탑으로 유입된다. 알칸올은 상향 이동하며 알킬렌 카보네이트와 역류로 반응하여 최상부 유출물로 디알킬 카보네이트 및 미반응한 알칸올, 탑저 유출물로 임의의 혼입된 알칸올 및 알케인디올을 수득한다. 최상부 유출물은 추

출 증류에 의해 알칸올 및 소량의 디알킬 카보네이트를 포함하는 알케인이 풍부한 흐름을 수득한다. 이 흐름은 알칸올 공급원료의 일부분으로 탑에 공급된다.

- <3> 본 방법은 폴리글라이콜과 같은 끓는점이 높은 부산물의 생성에 대해 개시한다. 그러나, 알려진 방법은 끓는점이 낮은 부산물의 축적 문제를 해결하지는 못한다. 이러한 부산물은 예컨대, 알칸올 또는 임의의 다른 출발 물질에 존재할 수 있는 소량의 물로 인한 알킬렌 카보네이트의 가수분해때문에 생성될 수 있는 이산화탄소일 수 있다. 생성될 수 있는 다른 부산물은 아세트알데하이드, 프로피온알데하이드, 및 아세톤을 포함한다.

발명의 상세한 설명

- <4> 끓는점이 낮은 부산물의 축적은 알칸올의 출류(bleed stream)를 발생시킴으로써 방지될 수 있다는 것이 현재 밝혀졌다. 따라서, 본 발명은 알케인디올 및 디알킬 카보네이트의 제조 방법으로서,
- <5> (a) 반응 증류 구역에서 에스터교환반응 조건하에 알킬렌 카보네이트를 알칸올 공급원료와 접촉시켜서 디알킬 카보네이트 및 알칸올을 포함하는 최상부 흐름 및 알케인디올을 포함하는 탑저 흐름을 생성하는 단계;
- <6> (b) 디알킬 카보네이트 및 알칸올을 포함하는 최상부 흐름을 알칸올이 풍부한 흐름 및 디알킬 카보네이트가 풍부한 흐름으로 분리하는 단계;
- <7> (c) 디알킬 카보네이트가 풍부한 흐름으로부터 디알킬 카보네이트를 회수하는 단계; 및
- <8> (d) 알칸올이 풍부한 흐름의 적어도 일부분을 알칸올 공급원료의 일부분으로써 반응 증류 구역으로 재순환하는 단계를 포함하고,
- <9> 여기에서 알칸올이 풍부한 흐름은 적어도 두 부분으로 분리되고, 적어도 한 부분은 응축되어, 알칸올보다 끓는점이 낮은 화합물이 없는, 제조 방법을 제공한다.
- <10> 본 발명에 따르면 추출 증류의 최상부 흐름으로부터 알칸올이 풍부한 흐름이 분리된다. 적어도 한 부분은 응축된다. 이 응축은 많은 방법에 의해 달성될 수 있다. 증기의 적어도 일부를 응축하기 위해 유익하게 사용되는 방법은 이 흐름을 액체 또는 공기 냉각기를 거쳐 통과시키는 것이다. 응축된 액체로부터, 증기상의 끓는점이 낮은 화합물은 분리되고 본 공정에서 제거된다. 이런 식으로 끓는점이 낮은 화합물의 축적은 방지된다.
- <11> 본 발명의 방법은 알킬렌 카보네이트와 알칸올의 에스터교환반응을 포함한다. 상기 에스터교환반응은 알려져 있고, 예컨대 US-A 5359118에 분명히 나와있다. 에스터교환반응의 출발 물질은 바람직하게는 C_2-C_6 알킬렌 카보네이트 및 C_1-C_4 알칸올로부터 선택된다. 보다 바람직하게는 출발 물질은 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트 및 메탄올, 에탄올 또는 이소프로판올이다. 가장 바람직한 알칸올은 메탄올 및 에탄올이다.
- <12> 에스터교환반응 단계는 유익하게는 알킬렌 카보네이트가 상부에서 유입되는 탑에서 수행되어서 상향 이동하는 알칸올과 역류 접촉하며 알킬렌 카보네이트가 흘러내릴 수 있도록 한다. 이 반응의 생성물은 디알킬 카보네이트 및 알케인디올이다. 디알킬 카보네이트는 탑의 상부에서 최상부 흐름으로 회수된다. 알케인디올은 탑저흐름으로 회수된다.
- <13> 에스터교환반응은 적합하게는 촉매의 존재하에 진행된다. 적합한 촉매는 US-A 5359118에 기술되었고, 리튬, 소듐, 칼륨, 루비듐 및 세슘과 같은 알칼리 금속의 수소화물, 산화물, 수산화물, 알코올레이트, 아마이드 또는 염을 포함한다. 바람직한 촉매는 칼륨 또는 소듐의 알코올레이트 또는 수산화물이다. 공급원료로 사용되고 있는 알칸올의 알코올레이트를 사용하는 것이 유익하다. 이러한 알코올레이트는 그래도 첨가될 수 있거나 동일계에서 생성된 것일 수 있다.
- <14> 또 다른 적합한 촉매는 아세테이트, 프로피오네이트, 부티레이트, 또는 카보네이트와 같은 알칼리 금속염이다. 추가적인 적합한 촉매는 US-A 5359118 및 여기에 인용된 문헌, 예컨대 EP-A 274953, US-A 3803201, EP-A 1082, 및 EP-A 180387에 기술되어 있다.
- <15> 에스터교환반응의 조건은 당해 기술에서 알려지고, 적합하게는 40 내지 200 °C의 온도 및 50 내지 400 kPa의 압력을 포함한다. 바람직하게는, 압력은 대기압에 가깝다. 온도는 사용된 알칸올 공급원료 및 압력에 의존한다. 온도는 알칸올의 끓는점에 가깝거나 높게, 예컨대 끓는점보다 5 °C 높은 온도까지이도록 유지된다. 메탄올 및 대기압의 경우, 온도는 65 °C 이상, 예컨대 65 내지 70 °C일 수 있다.
- <16> 에스터교환반응은 유익하게는 증류탑과 같이 내장재가 설치된 탑에서 수행된다. 그러므로, 포종(bubble caps)을 가진 단, 체공단(seive trays), 또는 라시히 링(Raschig rings)을 포함할 수 있다. 당업자는 다양한 팩킹 및

단 구성이 가능할 것이라는 것을 파악할 수 있을 것이다. 알킬렌 카보네이트는 이러한 탑의 상부에서 유입될 수 있고 흘러 내릴 것이다. 알킬렌 카보네이트는 일반적으로 알칸올보다 높은 끓는점을 가진다. 에틸렌 및 프로필렌 카보네이트의 경우 대기 끓는점은 240 °C 이상이다. 알킬렌 카보네이트는 단 또는 링 위를 흘러 내려서 상향으로 흐르는 알칸올과 접촉하게 된다. 알칼리 금속 알코올레이트처럼 에스터교환반응 촉매가 균질할 때, 이것은 탑의 상부에 도입된다. 알칸올 공급원료는 이보다 낮은 지점에서 유입된다. 이 공급원료는 완전히 증기상일 수 있다. 그러나, 공급원료는 또한 부분적으로 액체 상태로 탑으로 유입될 수 있다. 액상은 탑의 하부에서 더 높은 농도의 알칸올을 확보하여 전반적인 에스터교환반응에 유익한 효과를 가지는 것으로 믿어진다. 이것은 유입구 및 탑의 내장재를 통해 탑의 너비 전체에 걸쳐 분포된다. 알칸올 공급원료의 증기 및 액체 부분의 비율은 넓은 범위내에서 변할 수 있다. 증기/액체 중량비는 적합하게는 1:1 내지 10:1 중량/중량이다.

<17> 당해 기술분야의 숙련자는 에스터교환반응이 평형반응이라는 것을 알 것이다. 그러므로, 적합하게는 과량의 알칸올을 사용해야 한다. 알칸올 대 알킬렌 카보네이트의 몰 비율은 적합하게는 5:1 내지 25:1, 바람직하게는 6:1 내지 15:1, 보다 바람직하게는 7:1 내지 9:1이다. 촉매의 양은 명백하게 이보다 훨씬 적을 수 있다. 적합한 양은 알킬렌 카보네이트를 기준으로 0.1 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 2 중량%를 포함한다.

<18> 반응 증류는 디알킬 카보네이트 및 임의의 과량의 미반응한 알칸올을 포함하는 최상부 흐름, 및 알케인디올과 촉매를 포함하는 탑저 흐름을 생성한다. 알칸올에 포함될 수 있는 약간의 물때문에, 알케인디올 및 이산화탄소를 생성하는 알킬렌 카보네이트의 일부 가수분해가 일어날 수 있다. 다른 끓는점이 낮은 부산물 또는 불순물은 알데하이드, 케톤 및 산화 알킬렌이다.

<19> 탑저 흐름은 적합하게는 알케인디올의 분리를 겪는다. 또, 탑저 흐름은 적합하게는 촉매가 풍부한 흐름, 및 알케인디올 그리고 선택적으로 일부 알칸올을 포함하는 흐름으로 분별 증류탑에서 나누어진다. 정제 후, 예컨대 추가적인 증류에 의해 알케인디올은 최종 생성물로 회수된다. 촉매가 풍부한 흐름은 적합하게는 반응 증류 구역으로 재순환된다. 또한 탑저 흐름으로부터 분리된 임의의 알칸올은 재순환될 수 있다.

<20> 최상부 흐름은 순차적으로 알칸올이 풍부한 흐름 및 디알킬 카보네이트가 풍부한 흐름으로 분리된다. 상기는 적합하게는 증류에 의해서 수행될 수 있다. 그러나, US-A 5359118에서 지적하듯이, 다수의 알칸올 및 그에 상응하는 디알킬 카보네이트는 공비혼합물을 형성한다. 그러므로 단증류는 만족스러운 분리를 획득하는데 충분하지 않을 것이다. 그러므로 디알킬 카보네이트 및 알칸올의 분리를 용이하게 하기 위해서는 추출제를 사용하는 것이 바람직하다. 추출제는 다수의 화합물, 특히 페놀과 같은 알콜 또는 아니솔로부터 선택될 수 있다. 그러나, 알킬렌 카보네이트를 추출제로 사용하는 것이 바람직하다. 최종의 알케인디올을 위해 출발 물질로 사용되고 있는 알킬렌 카보네이트의 존재하에 분리를 얻는 것이 가장 유익하다.

<21> 추출 증류는 바람직하게는 두 개의 탑에서 수행된다. 첫 번째 탑에서의 분리는 알칸올 및 디알킬 카보네이트/알킬렌 카보네이트 혼합물 사이에서 획득된다. 두 번째 탑에서는 디알킬 카보네이트 및 알킬렌 카보네이트의 분리가 획득된다. 알킬렌 카보네이트는 추출제로 재생 사용하기 위해 적합하게는 첫 번째 탑으로 재순환될 수 있다. 알킬렌 카보네이트 및 알칸올 그리고 알킬렌 카보네이트 및 디알킬 카보네이트의 비율은 넓은 범위에서 변할 수 있다. 적합한 범위는 알칸올 및 디알킬 카보네이트의 총 몰(mole)당 알킬렌 카보네이트를 0.2 내지 2 mol, 바람직하게는 0.4 내지 1.0 mol을 포함한다.

<22> 상기 분리를 위한 증류 조건은 넓은 범위내에서 선택될 수 있고, 당업자는 이를 파악할 수 있을 것이다. 압력은 적합하게는 5 내지 400 kPa의 범위에 이르고, 온도는 40 내지 200 °C 범위에 이른다. 알킬렌 카보네이트의 안정성을 고려하여 온도는 180 °C 미만이 유익한 반면 더 낮은 온도는 알칸올의 끓는점에 의해 결정된다. 두 개의 증류탑이 사용될 때, 알칸올 및 디알킬 카보네이트/알킬렌 카보네이트 혼합물의 분리는 더 높은 압력, 예컨대 60 내지 120 kPa에서 수행되고, 디알킬 카보네이트 및 알킬렌 카보네이트사이의 두 번째 분리는 더 낮은 압력, 예컨대 5 내지 50 kPa에서 수행되는 것이 바람직하다. 이것은 알킬렌 카보네이트의 만족스러운 안정성을 유지하기에 충분히 낮은 온도를 허용하고 카보네이트 화합물들의 효율적인 분리가 가능하게 할 것이다. 수득된 디알킬 카보네이트는 경우에 따라 추가적인 정제 후에 생성물로 회수된다. 이러한 추가적인 정제는 US-A 5455368에서 기술되었듯이, 추가적인 증류 단계 또는 이온 교환 단계를 포함할 것이다.

<23> 수득된 알칸올이 풍부한 흐름에는 끓는점이 낮은 화합물이 없다. 일 양태에서 최상부 흐름은 둘 이상의 부분으로 분리된다. 적어도 한 부분은 알칸올이 응축되도록 냉각된다. 증기상인 임의의 끓는점이 낮은 화합물은 제거된다. 응축된 알칸올은 이 후에 반응 증류 구역으로 재순환된다. 일부 끓는점이 낮은 화합물이 액상으로 혼입될 수 있더라도 본 방법은 이러한 화합물의 만족스러운 제거를 제공한다. 또 다른 양태에서 응축 후에 액체 알칸올은 (b) 단계로 재순환된다. 단계 (b)는 알칸올의 액체 부분이 환류(reflux)로 증류탑에 보내지는 것을

포함한다. 양쪽 재순환의 조합 또한 가능하다.

- <24> US-A 5359118은 상기 증류로부터 증기상의 알칸올이 풍부한 흐름이 반응 증류 구역으로 재순환되는 것을 언급한다. 상기 문서는 순수한 보완의 알칸올의 유입보다 상부 지점에서 재생 알칸올이 반응 증류 구역으로 유입되는 것을 추가로 기술한다. 이 문서에 따르면, 재순환 흐름은 또 다른 화합물, 특히 디알킬 카보네이트를 포함한다.
- <25> 본 발명은 알칸올이 풍부한 흐름이 적어도 두 부분으로 분리되고, 통상적으로 두개가 충분하다. 적어도 한 부분은 이 후에 압축되어서 증기상의 재순환 흐름으로 반응 증류 구역으로 재순환된다. 적어도 또 다른 한 부분은 응축되어서 끓는점이 낮은 화합물이 제거된다.
- <26> 액상 및 증기상의 분리된 부분의 중량비는 당업자에 의해 최적의 효과에 도달할 수 있도록 선택될 수 있다. 응축되는 부분 및 증기상 부분의 중량비가 0.1:1 내지 1:1일 수 있도록 알칸올이 풍부한 흐름을 분리하는 것이 유익하다. 이것은 불순물이 효율적으로 제거될 수 있게 할 것이다.
- <27> 상기 진술되었듯이, 알칸올이 풍부한 흐름은 적합하게는 반응 증류 구역으로 재순환된다. 그러므로, 알칸올 공급원료는 유익하게는 보완의 순수한 알칸올, 및 액상 및 증기상의 재순환 흐름을 포함한다. 재순환 흐름은 보완의 순수한 알칸올과 혼합될 수 있고, 순차적으로 알칸올 공급원료로 반응 증류 구역으로 유입될 수 있다. 증류 구역으로 유입 전에 액상 또는 증기상의 재순환 흐름을 보완의 순수한 알칸올과 배합하는 것 역시 가능하다. 그러나, 액상 및 증기상의 재순환 흐름의 도입보다 하부에서 보완의 알칸올을 반응 증류 구역으로 유입하는 것이 가장 바람직하다. 이것에 의해서 US-A 5359118에서 기술된 이점들이 얻어진다.
- <28> 본 발명의 방법은 다양한 공급원료에 대해 사용될 수 있다. 본 방법은 에틸렌 글라이콜, 프로필렌 글라이콜, 디메틸 카보네이트 및/또는 디에틸 카보네이트의 생성에 탁월하게 적합하다. 본 방법은 프로필렌 카보네이트 및 메탄올로부터 프로필렌 글라이콜 (1,2-프로판 디올) 및 디메틸 카보네이트의 생산을 위해 가장 유익하게 사용된다.

실시예

- <36> 실시예1
- <37> 연속 공정에서 부산물의 생성을 보이기 위해 120 g/h의 프로필렌 카보네이트, 및 15 g/h의 프로필렌 글라이콜 및 메탄올 혼합물 중 1.5 g/h 소듐 메탄올레이트가 반응 증류탑의 상부로 연속적으로 유입된다. 탑의 하부에서는 340 g/h의 메탄올이 유입된다. 반응 증류탑은 135 에서 105 kPa로 변하는 압력 및 63 내지 119 °C 범위의 온도에서 운영된다. 탑의 최상부로부터 365 g/h의 메탄올 및 디메틸 카보네이트 혼합물은 연속적으로 증류탑으로부터 유출된다. 유출되는 흐름의 중량비는 약 70 중량%의 메탄올 및 약 30 중량%의 디메틸 카보네이트였다. 부산물의 양은 아래 나타낸 것과 같다.

표 1

부산물	양, ppm
아세트알데하이드	20
산화 프로필렌	450
프로피온알데하이드	20
아세톤	<20

- <39> 이 혼합물은 1400 g/h의 프로필렌 카보네이트가 공급된 추출 증류탑으로 유입되었다. 약 180 °C의 온도 및 102 kPa의 압력에서 운영되는 추출 증류탑의 최상부에서 255 g/h의 메탄올 흐름이 수득되었다. 메탄올 흐름은 순도가 99 중량% 이상이지만, 아래의 불순물이 포함되었다.

표 2

부산물	양, ppm
아세트알데하이드	70
산화 프로필렌	1000
프로피온알데하이드	40
아세톤	<20
디메틸 카보네이트	400

<41> 본 실시예는 연속 공정에서 소량의 부산물이 생성되는 것을 분명하게 보여준다.

<42> 실시예 2

<43> 도 1에 기술된 방법에서, 7t/h (시간 당 톤)의 프로필렌 카보네이트가 반응 증류 구역의 상부로 유입된다. 0.5 t/h 프로필렌 글라이콜/메탄올 혼합물 중 에스터교환반응 촉매인 소듐 메탄올레이트 또한 0.05 t/h의 양으로 구역의 상부로 유입된다. 증류 구역의 하부로 유입되는 20 t/h의 메탄올은 상향 이동하며 프로필렌 카보네이트와 반응하여 프로필렌 글라이콜 생성물 및 디메틸 카보네이트를 생성한다. 프로필렌 글라이콜은 5 t/h의 양으로 회수된다.

<44> 메탄올 및 디메틸 카보네이트 혼합물은 반응 증류 구역의 최상부로부터 유출되고, 13 t/h 메탄올, 5.2 t/h 디메틸 카보네이트, 22 kg/h 산화 프로필렌 및 약 55 kg/h의 다른 휘발성 화합물을 포함한다. 추출 증류를 통해 상기 혼합물은 분리된다. 분리는 13 t/h 메탄올, 극소량의 디메틸 카보네이트, 및 상기 언급된 다른 부산물 전체를 포함하는 메탄올이 풍부한 흐름을 수득한다.

<45> 이 흐름의 절반은 59.3 °C 및 92 kPa에서 응축되었고 2 kg/h의 산화 프로필렌, 약 25 kg/h의 다른 휘발성 화합물 및 175 kg/h의 메탄올을 수득하였다. 증기는 배출되었다. 남은 메탄올 및 잔여 부산물을 포함하는 액체 흐름은 메탄올 공급을 부분으로 반응 증류 구역으로 재순환된다.

<46> 이 방식으로 공정에서의 부산물의 축적이 조절되고 있다는 것이 명백하다.

도면의 간단한 설명

<29> 도 1은 불순물이 없는 알칸올이 풍부한 흐름의 일부가 추출 증류 구역에서의 알칸올 및 디알킬 카보네이트의 분리로 재순환되는 본 발명의 양태를 도시한다.

<30> 도 2는 불순물이 없는 알칸올이 풍부한 흐름의 일부가 반응 증류 구역으로 재순환되는 본 발명의 또 다른 양태를 도시한다.

<31> 도 1에서는 반응 증류 구역 1 및 두 개의 추출 증류 구역 2와 3을 도시한다. 본 방법은 이제 프로필렌 카보네이트 및 메탄올을 예로 들어 설명될 것이다. 당해 기술분야에서 숙련된 사람은 상기 예를 임의의 다른 적합한 알킬렌 카보네이트 및 알칸올로 대체할 수 있을 것으로 이해된다.

<32> 라인 4를 통해 프로필렌 카보네이트는 반응 증류 구역 1의 상부로 유입된다. 라인 5를 통해 에스터교환반응 촉매 역시 구역 1의 상부로 보내진다. 라인 6 및 7a를 통해 구역 1의 하부로 유입되는 메탄올은 상향 이동하고, 에스터교환반응 촉매에 의해 활성화되어서 프로필렌 카보네이트와 반응하여 프로필렌 글라이콜 생성물 및 디메틸 카보네이트를 생성한다. 프로필렌 글라이콜은 라인 8을 통해 증류 구역 1의 탑저로부터 회수된다. 라인 8의 탑저 생성물은 또한 촉매를 포함한다. 그러므로, 상기 생성물은 분리 장치 9에서 촉매를 포함하는 부분 및 생성물 부분으로 분리된다. 분리는 증류에 의해 달성될 수 있다. 촉매는 라인 5를 통해 구역 1로 재순환되고, 프로필렌 글라이콜은 선택적으로 추가적인 정제(도시되지 않음) 후에 라인 10을 통해 회수된다.

<33> 메탄올은 화학량론적으로 과량을 사용하는 것이 적합하다. 그러므로, 메탄올 및 디메틸 카보네이트의 혼합물은 라인 11을 통해 구역 1의 최상부를 통과하여 첫 번째 추출 증류 구역 2로 보내진다. 라인 12를 통해 프로필렌 카보네이트는 추출 증류 구역 2로 유입된다. 추출제, 즉, 프로필렌 카보네이트는 메탄올 및 디메틸 카보네이트 혼합물보다 더 높은 단에서 추출 구역으로 유입된다. 추출 증류는 메탄올이 풍부한 생성물을 분리시키고, 이것은 라인 7을 통해 구역 2의 최상부를 통과한다. 이 생성물은 두 부분으로 분리된다. 한 부분은 재순환 메탄올로 라인 7a를 통해 반응 증류 구역 1로 재순환된다. 재순환 메탄올은 라인 6을 통해 공급되는 (보완)메탄올보다 더 높은 단에서 반응 구역 1로 유입되는 것이 유익하다. 다른 부분은 라인 7b를 통해 분리 장치 17로 보내진다. 이 분리 장치에서 상기 흐름은 끓는점이 메탄올보다 낮은 화합물, 예컨대 이산화탄소같은 기체 불순물을 포함하는 기류, 및 주로 메탄올인 액체 흐름으로 분리된다. 기류는 라인 18을 통해 공정으로부터 배출된다. 액체 메탄올은 라인 7c를 통해 추출 증류 구역 2로 재순환된다.

<34> 추출 증류의 탑저로부터 주로 디메틸 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트의 혼합물이 수득된다. 이 혼합물은 라인 13을 통해 두 번째 추출 반응 구역 3으로 보내진다. 이 증류에서 디메틸 카보네이트는 최상부에서 라인 14를 통해 회수되는 반면, 프로필렌 카보네이트는 탑저에서 회수된다. 라인 15를 통해 프로필렌 카보네이트는 라인 4를 통해 반응 증류 구역 1로 유입되는 흐름, 및 라인 16과 12를 통해 추출 증류 구역 2로 재순환되는 두 번째

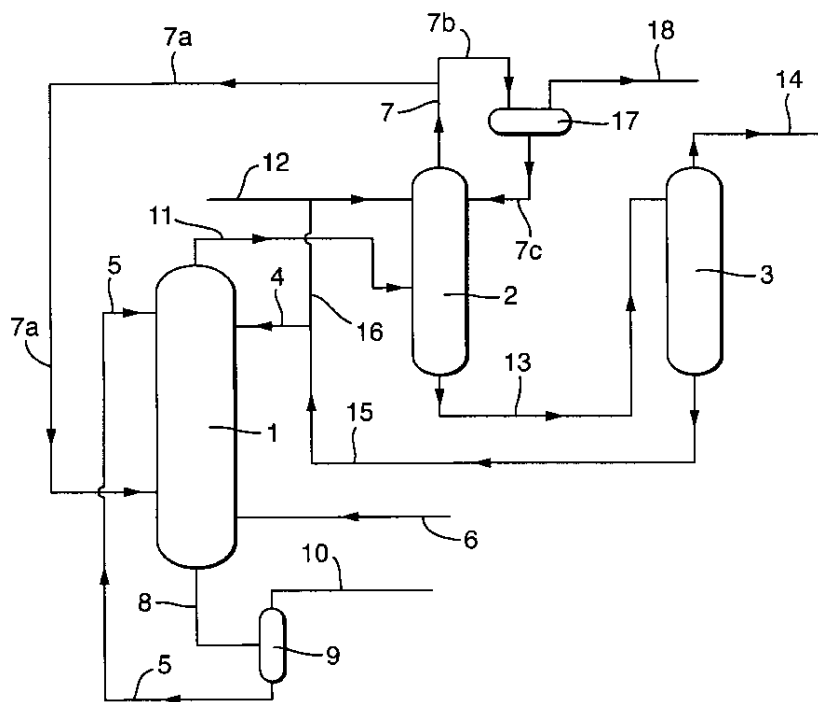
흐름으로 분리된다.

<35>

도 2에서는 도 1에서처럼 같은 도면부호가 같은 장치에 적용된다. 도 1에 따른 방법을 위해 기술된 방식으로 디메틸 카보네이트 및 메탄올의 혼합물은 라인 11을 통해 반응 증류 구역 1을 떠나고, 추출 증류 구역 2에서 추출 증류를 겪는다. 이 혼합물로부터 분리된 메탄올이 풍부한 생성물은 라인 7을 통해 추출 증류 구역 2의 최상부로부터 배출된다. 이 생성물은 적어도 두 부분으로 분리된다. 한 부분은 증류 환류(reflux)로써 이용될 수 있다(라인 7d를 통해서라고 표시됨). 또 다른 부분은 라인 7a를 통해 반응 증류 구역 2로 바로 돌아간다. 세 번째 부분은 라인 7e를 통해 냉각 장치 19로 유입되고, 메탄올보다 끓는점이 낮은 생성물은 분리된다. 이러한 가벼운 생성물은 라인 18을 통해 배출된다. 냉각된 메탄올은 라인 7f를 통해 반응 증류 구역 1로 재순환된다. 재순환은 라인 7f 및 7a를 결합하거나(도시된 것), 라인 7f를 단독으로 반응 증류 구역으로 연결해서 달성될 수 있다.

도면

도면1



도면2

