



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년07월03일
(11) 등록번호 10-1752916
(24) 등록일자 2017년06월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 29/128 (2006.01) B01D 3/00 (2006.01)
C07C 68/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-0060419
(22) 출원일자 2010년06월25일
심사청구일자 2015년06월24일
(65) 공개번호 10-2011-0000528
(43) 공개일자 2011년01월03일
(30) 우선권주장
10 2009 030 680.3 2009년06월26일 독일(DE)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020010052619 A

(73) 특허권자
코베스트로 도이칠란드 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60
(72) 발명자
리쎬, 프리드헬름
독일 50739 쾰른 룡게리헤르 스트라쎬 226
웁스, 피터
독일 47800 크레펠트 도에르페르호프스트라쎬 16
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 위혜숙

전체 청구항 수 : 총 15 항

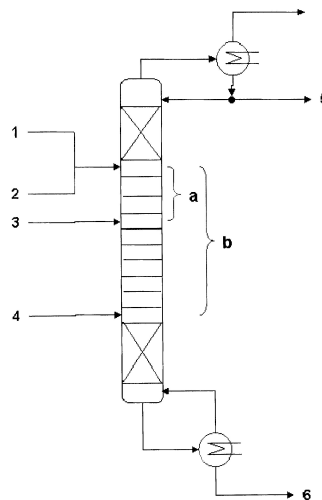
심사관 : 정영훈

(54) 발명의 명칭 알킬렌 카르보네이트 및 알코올로부터 디알킬 카르보네이트를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은, 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (예, 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트)와 저급 알코올의 촉매적 트랜스에스테르화에 의해, 주요 생성물로서 저급 디알킬 카르보네이트 및 부산물로서 알킬렌 글리콜을 제조하는 연속식 방법에 관한 것이고, 여기서 상기 알킬렌 카르보네이트의 반응은 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올을 향류로 이용하여 수행하며, 99.5 중량% 이상의 알코올을 함유하는 스트림의 도입이 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올의 도입점보다, 상기 두 도입점 사이의 특정 간격비 만큼, 아래에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

웁스, 안드레

독일 50321 브뤼헐 춤 돈네르바흐 18

그뤼네발트, 마르쿠스

독일 44263 도르트문트 빌렘-판-폴로텐스트라쎄 11

판쿠르, 토마스

독일 24161 알텐홀츠 구트 프리드리히스호프

주잔토, 아르투르

독일 50670 쾰른 카스파르스트라쎄 41

룽게, 게오르크

독일 40549 뒤셀도르프 카르멘스트라쎄 11

판덴 아인데, 요한

벨기에 9052 즈비요나르데 헤케르스 81

부이타크, 빔

벨기에 9240 첼레 부크몰렌스트라트 1베2

명세서

청구범위

청구항 1

시클릭 알킬렌 카르보네이트와 하기 화학식 (III)의 알코올의 촉매적 트랜스에스테르화를 포함하며,

[화학식 III]



(식 중, R^1 은 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_4 알킬기임)

여기서 상기 촉매적 트랜스에스테르화는, (A) 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (1)를 컬럼의 상부로 도입하고, (B) 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)은 컬럼의 중간부 또는 하부로 도입하고, (C) 알코올 (4)을 포함하는 스트림은 컬럼 상의 상기 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)의 도입점 아래의 점에서 상기 컬럼으로 도입하여, 컬럼 내에서 향류로 수행하고,

상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 상기 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)의 도입점 사이의 간격 대 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림의 도입점 사이의 간격의 비율은 0.20 내지 0.52의 범위이고,

상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림이 90 중량% 이상의 순도를 갖는 알코올인,

하기 화학식 (I)의 디알킬 카르보네이트, 및 부산물로서 하기 화학식 (II)의 알킬렌 글리콜을 연속적으로 제조하는 방법.

[화학식 I]



(식 중, R^1 은 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_4 알킬기임)

[화학식 II]



(식 중, R^2 는 C_2-C_4 -알킬기임).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 상기 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)의 도입점 사이의 간격 대 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림의 도입점 사이의 간격의 비율이 0.28 내지 0.44 범위인 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)의 디알킬 카르보네이트 함량이 0.2 내지 30 중량% 범위인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트가 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 알코올이 메탄올이고 상기 디알킬 카르보네이트가 디메틸 카르보네이트인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 고비점 스트림이 반응 영역의 아래에서 수득되며, 상기 고비점 스트림 중의 시클릭 알킬렌 카르보네이트의 중량비가 1000 ppm 미만으로 유지되는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 고비점 스트림 중의 시클릭 알킬렌 카르보네이트의 중량비가 500 ppm 미만으로 유지되는 것인 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림이 95 중량% 이상의 순도를 갖는 알코올인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림이 99.5 중량% 이상의 순도를 갖는 알코올인 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 촉매적 트랜스에스테르화를 균질 촉매의 존재하에 수행하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 수산화칼륨 또는 수산화나트륨을 상기 촉매적 트랜스에스테르화에서 촉매로 사용하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 컬럼이, 상기 컬럼의 상부에 적어도 하나의 농후 구획을 포함하고, 상기 적어도 하나의 농후 구획의 아래에 적어도 하나의 반응 영역을포함하는 것인 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 컬럼이 반응 영역의 아래에 적어도 하나의 스트리핑 구획을 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 상기 컬럼이 적어도 하나의 반응 영역을 포함하고, 상기 적어도 하나의 반응 영역의 온도가 20 내지 200℃ 범위이고, 상기 컬럼의 상부에서의 압력이 0.4 내지 5 bar 범위인 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트 화합물 및 상기 알코올을 1:2.0 내지 1:20의 몰비로 사용하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

관련 출원

본 출원은, 모든 유용한 목적을 위해 그 전문이 본원에 참고문헌으로서 도입된 독일 특허 출원 제10 2009 030 680.3호 (2009년 6월 26일 출원됨)에 대해 우선권을 주장한다.

본 발명은, 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (예, 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트)와 저급 알코올의 촉매적 트랜스에스테르화에 의해, 주요 생성물로서 저급 디알킬 카르보네이트 및 부산물로서 알킬렌 글리콜

을 제조하는 연속식 방법에 관한 것으로, 여기서 상기 알킬렌 카르보네이트의 반응은 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올을 향류로 이용하여 수행하며, 99.5 중량% 이상의 알코올을 함유하는 스트림의 도입이 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올의 도입점보다, 상기 두 도입점 사이의 특정 간격비 만큼, 아래에서 수행되는 것을 특징으로 한다.

배경 기술

- [0004] 부산물로서 알킬렌 글리콜이 동시에 형성되는, 시클릭 알킬렌 카르보네이트 및 알코올로부터의 디알킬 카르보네이트의 제법은 공지되어 있고, 널리 기술되어 있다. 제US 6,930,195 B2호에서 이러한 촉매적 트랜스에스테르화 반응은 2-단계 평형 반응으로서 기재되어 있다. 제1 반응 단계에서, 시클릭 알킬렌 카르보네이트가 알코올과 반응하여 히드록시알킬 카르보네이트를 중간물로서 형성한다. 그 후 제2 반응 단계에서 알코올을 사용하여 중간물을 생성물인 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜로 전환시킨다. 부산물 (알킬렌 글리콜)의 품질 및 디알킬 카르보네이트의 품질 둘 다, 디알킬 카르보네이트의 경제적으로 매력적인 제조 방법의 전개에 있어서 매우 중요하고 결정적인 역할을 한다. 따라서, 불순물 함량이 매우 낮은 알킬렌 글리콜을 제조할 수 있는 제조 방법이 시급히 요구된다.
- [0005] 디알킬 카르보네이트 제조 방법의 산업적 구현에 있어서, 특히 제EP 569 812 A호 및 제EP 1 086 940 A호에 기재된 반응 증류 컬럼을 사용하는 것이 특히 유리한 것으로 밝혀졌다. 제EP 569 812 A호에서 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 컬럼의 상부로 연속적으로 공급하고, 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올은 컬럼의 중간부 또는 하부로 연속적으로 공급한다. 또한, 순수한 알코올을 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올의 도입점보다 아래에 도입한다. 생성된 디알킬 카르보네이트를 포함하는 저비점 혼합물을 컬럼의 상부에서 연속적으로 빼내고, 생성된 알킬렌 글리콜을 포함하는 고비점 혼합물을 컬럼의 하부에서 연속적으로 빼낸다.
- [0006] 제EP 1 086 940호에서, 디알킬 카르보네이트의 제조는 또한 반응 증류 컬럼을 사용하여 수행하였다. 여기서, 반응 증류 컬럼을 따라 출발 물질의 도입점 및 생성물의 유통점 (offtake point)의 배열은, 상기 문헌에서 컬럼의 하부 영역에서 순수한 알코올의 부가적인 도입이 생략되었다는 것을 제외하고는, 제EP 569 812호에서와 유사하다.
- [0007] 후속 후처리 단계에서만 아니라 또한 트랜스에스테르화 반응 직후에도 미반응 알킬렌 카르보네이트의 함량이 매우 적을 때, 부산물 알킬렌 글리콜에 대한 높은 품질 요건을 유지하는 측면에서의 어려움을 특히 단순하고 유리하게 해결할 수 있다는 것이 입증되어있다.
- [0008] 제EP 1 086 940호에 기재된 출발 물질의 도입점의 배열을 이용함으로써 (예를 들어, 에너지 관점에서) 소비의 증가가 수반되어야 불순물을 감소시킬 수 있음을 확인하였다. 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올의 도입점 아래에 알코올의 제2 도입점을 부가적으로 사용하는 것 자체만으로는 생성물의 목적하는 순도를 유지할 수 없다. 또한, 상기 문헌에 기재된 방법에는 알코올의 제2 도입점에 순수한 알코올의 사용이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 따라서, 시클릭 알킬렌 카르보네이트의 양이 매우 적은, 시클릭 알킬렌 카르보네이트와 저급 알코올의 촉매적 트랜스에스테르화에 의해 주요 생성물로서 저급 디알킬 카르보네이트 및 부산물로서 알킬렌 글리콜을 제조하는 연속식 방법이 요구된다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명의 실시양태
- [0011] 본 발명의 한 실시양태는, 시클릭 알킬렌 카르보네이트와 하기 화학식 (III)의 알코올의 촉매적 트랜스에스테르화를 포함하며,
- [0012] [화학식 III]
- [0013] R^1OH
- [0014] (식 중, R^1 은 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_4 알킬기임)

- [0015] 여기서 상기 촉매적 트랜스에스테르화는, (A) 시클릭 알킬렌 카르보네이트 (1)를 컬럼의 상부로 도입하고, (B) 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)은 컬럼의 중간부 또는 하부로 도입하고, (C) 알코올 (4)을 포함하는 스트림은 컬럼 상의 상기 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)의 도입점 아래의 점에서 상기 컬럼으로 도입하여, 컬럼 내에서 향류로 수행하고,
- [0016] 상기 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 상기 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)의 도입점 사이의 간격 대 상기 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림의 도입점 사이의 간격의 비율은 0.20 내지 0.52 범위인,
- [0017] 하기 화학식 (I)의 디알킬 카르보네이트, 및 부산물로서 하기 화학식 (II)의 알킬렌 글리콜을 연속적으로 제조하는 방법이다.
- [0018] [화학식 I]
- [0019] $(R^1O)_2CO$
- [0020] (식 중, R^1 은 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_4 알킬기임)
- [0021] [화학식 II]
- [0022] $R^2(OH)_2$
- [0023] (식 중, R^2 는 C_2 - C_4 -알킬기임).
- [0024] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 상기 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)의 도입점 사이의 간격 대 상기 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림의 도입점 사이의 간격의 비율이 0.28 내지 0.44 범위인 상기 방법이다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 디알킬 카르보네이트를 포함하는 알코올 (3)의 디알킬 카르보네이트의 함량이 0.2 내지 30 중량% 범위인 상기 방법이다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트가 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트인 상기 방법이다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 알코올이 메탄올이고 상기 디알킬 카르보네이트가 디메틸 카르보네이트인 상기 방법이다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 고비점 스트림 중 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트의 중량비가 1000 ppm 미만으로 유지되는 것인 상기 방법이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 고비점 스트림 중 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트의 중량비가 500 ppm 미만으로 유지되는 것인 상기 방법이다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림이 90 중량% 이상의 순도를 갖는 알코올인 상기 방법이다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림이 95 중량% 이상의 순도를 갖는 알코올인 상기 방법이다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 알코올 (4)을 포함하는 스트림이 99.5 중량% 이상의 순도를 갖는 알코올인 상기 방법이다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 촉매적 트랜스에스테르화가 균질 촉매의 존재하에서 수행되는 상기 방법이다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 수산화칼륨 또는 수산화나트륨이 촉매로서 상기 촉매적 트랜스에스테르화에 사용되는 상기 방법이다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 컬럼이, 상기 컬럼의 상부에 적어도 하나의 농후 구획을 포함하고 상기 적

어도 하나의 농후 구획의 아래에 적어도 하나의 반응 영역을 포함하는 것인 상기 방법이다.

- [0036] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 컬럼이 반응 영역의 아래에 적어도 하나의 스트리핑 구획을 포함하는 것인 상기 방법이다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 컬럼이 적어도 하나의 반응 영역을 포함하고, 상기 적어도 하나의 반응 영역의 온도가 20 내지 200℃ 범위이고 상기 컬럼의 상부의 압력이 0.4 내지 5 bar 범위인 상기 방법이다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 실시양태는, 상기 시클릭 알킬렌 카르보네이트 화합물 및 상기 알코올이 1:2.0 내지 1:20의 몰비로 사용되는 것인 상기 방법이다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은, 3개의 공급 스트림, 즉 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 함유하는 스트림 (1), 알코올 및 보다 적은 양의 디알킬 카르보네이트를 함유하는 스트림 (3) 및 보다 높은 농도의 알코올을 함유하는 스트림 (4)이 향류 에스테르화 형태로 반응 영역 RZ의 구역으로 공급되고, 반응하여 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜을 형성하는 트랜스에스테르화 컬럼을 도시적으로 묘사한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

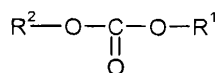
- [0040] 본원의 목적은 놀랍게도, 0.2 내지 0.52, 바람직하게는 0.25 내지 0.48, 특히 바람직하게는 0.28 내지 0.44인, 알킬렌 카르보네이트의 도입점과 알코올의 제1 도입점 사이의 간격 (도 1, 간격 (a) 참조) 대 알킬렌 카르보네이트의 도입점과 알코올의 제2 도입점 사이의 간격 (도 1, 간격 (b) 참조)의 비율에 의해 달성되었다.
- [0041] 본 발명의 방법에서, 디알킬 카르보네이트를 함유하며 디알킬 카르보네이트의 함량이 바람직하게는 0.2 내지 30 중량%인 알코올이 알코올의 제1 도입점에 사용된다.
- [0042] 본 발명은 따라서, 시클릭 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트와 하기 화학식 (III)의 알코올의 촉매적 트랜스에스테르화에 의해,
- [0043] [화학식 III]
- [0044] R^1OH
- [0045] (식 중, R^1 은 상기 정의된 바와 같음)
- [0046] 하기 화학식 (I)의 디알킬 카르보네이트, 및 부산물로서 하기 화학식 (II)의 알킬렌 글리콜을 연속적으로 제조하는 방법을 제공하고,
- [0047] [화학식 I]
- [0048] $(R^1O)_2CO$
- [0049] (식 중, R^1 은 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_4 임)
- [0050] [화학식 II]
- [0051] $R^2(OH)_2$
- [0052] (식 중, R^2 는 에틸 또는 프로필임)
- [0053] 여기서 상기 트랜스에스테르화는, 에틸렌 카르보네이트 또는 프로필렌 카르보네이트 (1)를 컬럼의 상부로 도입하고, 디알킬 카르보네이트를 함유하며 디알킬 카르보네이트의 함량이 바람직하게는 0.2 내지 30 중량%인 알코올 (3)을 컬럼의 중간부 또는 하부로 도입하고, 또한 알코올-함유 스트림 (4)의 도입점을 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올의 도입점의 아래에 부가적으로 제공하여, 컬럼내에서 향류로 수행되는 것을 특징으로 하며,
- [0054] 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 디알킬 카르보네이트를 함유하는 알코올 (3)의 도입점 사이의 간격 대 알킬렌 카르보네이트 (1)의 도입점과 알코올 (4)의 제2 도입점 사이의 간격의 비율은 0.20 내지 0.52이다.
- [0055] 본 발명의 방법에서, 상기 언급한 간격을 고수함으로써 놀랍게도, 알코올의 제2의 최저 도입점에서 순수한 알코

올을 사용할 필요가 없어진다. 여기서 90 중량% 이상, 바람직하게는 95 중량% 이상, 특히 바람직하게는 99.5 중량% 이상의 순도를 갖는 알코올을 사용하는 것으로도 전적으로 충분하다. 99.99 중량% 이하의 순도를 갖는 알코올을 사용하는 것이 바람직하다.

[0056] 컬럼의 하부에서 연속적으로 빼내어지는 고비점 혼합물 중 시클릭 알킬렌 카르보네이트의 중량비가 1000 ppm 미만, 특히 바람직하게는 500 ppm 미만인 것이 바람직하다.

[0057] 본 발명에 따라 제조된 디알킬 카르보네이트는 바람직하게는 하기 화학식 (IV)이다.

[0058] [화학식 IV]



[0059]

[0060] 식 중, R^1 및 R^2 는 각각 서로에 독립적으로, 선형 또는 분지형, 임의로 치환된 $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ -알킬, 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬, 특히 바람직하게는 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬이다. R^1 및 R^2 는 동일 또는 상이할 수 있다. R^1 및 R^2 가 동일한 것이 바람직하다.

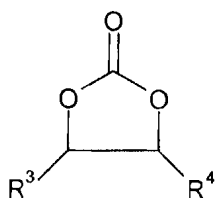
[0061] 본 발명의 목적상, $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬은, 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, 및 또한 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -알킬, 예를 들어 n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, 시클로헥실, 시클로펜틸, n-헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 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-메틸프로필, 또한 $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ -알킬, 예를 들어 n-헵틸 및 n-옥틸, 피나실, 아다만틸, 이성질체성 펜틸, n-노닐, n-데실, n-도데실, n-트리데실, n-테트라데실, n-헥사데실 또는 n-옥타데실이다. 이는, 예를 들어 아르알킬 또는 알킬아릴 라디칼 중의 상응하는 알킬 라디칼에도 동일하게 적용된다. 상응하는 히드록시알킬 또는 아르알킬 또는 알킬아릴 라디칼 중의 알킬렌 라디칼은, 예를 들어 상기 알킬 라디칼에 상응하는 알킬렌 라디칼이다.

[0062] 상기 목록은 예시로서 이해되어야 하며 제약사항을 구성하는 것이 아니다.

[0063] 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 및 디헥실 카르보네이트이다. 특히 바람직한 것은 디메틸 카르보네이트 및 디에틸 카르보네이트이다. 매우 특히 바람직한 것은 디메틸 카르보네이트이다.

[0064] 본 발명의 목적상 사용되는 시클릭 알킬렌 카르보네이트는 바람직하게는 하기 화학식 (V)이다.

[0065] [화학식 V]



[0066]

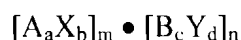
[0067] 식 중, R^3 및 R^4 는 각각 서로에 독립적으로, 수소, 치환되거나 비치환된 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬, 치환되거나 비치환된 $\text{C}_2\text{-C}_4$ -알케닐 또는 치환되거나 비치환된 $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ -아릴이고, R^3 및 R^4 는 2, 3개의 고리 탄소 원자와 함께 5 내지 8개의 고리 원자를 갖는 포화 카르보시클릭 고리를 형성할 수 있다.

[0068] 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 화학식 $\text{R}^5\text{-OH}$ 의 알코올과 반응시킨다. 식 중, R^5 는 직쇄 또는 분지쇄 $\text{C}_1\text{-C}_4$ -알킬

이다.

- [0069] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 트랜스에스테르화 촉매는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 알칼리 금속, 예컨대 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐 및 세슘, 바람직하게는 리튬, 나트륨 및 칼륨, 특히 바람직하게는 나트륨 및 칼륨의 수소화물, 산화물, 수산화물, 알콕사이드, 아마이드 또는 염이다 (제US 3,642,858 A호, 제US 3 803 201 A호, 제EP 1 082 A호). 본 발명에 따라 알콕사이드를 사용하는 경우 이들은, 본 발명에 따라 반응시킬 알코올 및 원소 알칼리 금속을 사용하여 제자리에서 형성할 수도 있다. 알칼리 금속의 염은, 유기산 또는 무기산, 예를 들어 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 벤조산, 스테아르산, 탄산의 알칼리 금속 염 (카르보네이트 또는 하이드로젠카르보네이트), 염산, 브롬화수소산 또는 요오드화수소산, 질산, 황산, 플루오르화수소산, 인산, 시안화수소산, 티오시안산, 붕산, 주석산, C₁-C₄-스타논산 또는 안티몬산의 알칼리 금속 염일 수 있다. 알칼리 금속의 화합물로서, 산화물, 수산화물, 알콕사이드, 아세테이트, 프로피오네이트, 벤조에이트, 카르보네이트 및 하이드로젠카르보네이트가 바람직하고, 수산화물, 알콕사이드, 아세테이트, 벤조에이트 또는 카르보네이트를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 이러한 알칼리 금속 화합물 (적절한 경우, 유리 알칼리 금속으로부터 제자리에서 형성됨)은, 반응될 반응 혼합물을 기준으로 0.001 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.003 내지 1.0 중량%, 특히 바람직하게는 0.005 내지 1.0 중량%의 양으로 사용된다.
- [0070] 본 발명에 따라, 적절한 경우, 상기 알칼리 금속 화합물에 착화 물질을 첨가할 수 있다. 언급할 수 있는 예에는 크라운 에테르, 예컨대 디벤조-18-크라운-6, 폴리에틸렌 글리콜 또는 비시클릭 질소-함유 크립탄드가 있다.
- [0071] 이러한 착화제는, 알칼리 금속 화합물을 기준으로 0.1 내지 200 mol%, 바람직하게는 1 내지 100 mol%의 양으로 사용된다.
- [0072] 또한 본 발명의 방법에 적합한 촉매는 탈륨(I) 및 탈륨(III) 화합물, 예컨대 산화물, 수산화물, 카르보네이트, 아세테이트, 브로마이드, 클로라이드, 플루오라이드, 포르메이트, 니트레이트, 시아네이트, 스테아레이트, 나프테네이트, 벤조에이트, 시클로헥실포스포네이트, 헥사하이드로벤조에이트, 시클로펜탄디에닐탈륨, 탈륨 메톡사이드, 탈륨 에톡사이드, 바람직하게는 Tl(I) 옥사이드, Tl(I) 하이드록사이드, Tl(I) 카르보네이트, Tl(I) 아세테이트, Tl(III) 아세테이트, Tl(I) 플루오라이드, Tl(I) 포르메이트, Tl(I) 니트레이트, Tl(I) 나프테네이트 및 Tl(I) 메톡사이드 (제EP 1 083호)이다. 탈륨 촉매의 양은 특별히 결정적이지 않다. 이는 일반적으로, 총 반응 혼합물을 기준으로 0.0001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.001 내지 1 중량%이다. 질소-함유 염기 또한 본 발명의 방법에서 촉매로 사용할 수 있다 (제US 4 062 884호). 2차 또는 3차 아민, 예컨대 트리에틸아민, 트리부틸아민, 메틸디벤질아민, 디메틸시클로헥실아민 등을 예로서 언급할 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따라 사용되는 질소-함유 염기의 양은, 총 반응 혼합물을 기준으로 0.01 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%이다. 본 발명에 따라, 포스핀, 스티빈, 아르신 및 2가 황 및 셀레늄 화합물 및 또한 이의 오늄 염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물 또한 촉매로 사용할 수 있다 (제EP 180 387호, 제US 4 734 519호).
- [0074] 다음을 예로서 언급할 수 있다: 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 디페닐포스핀, 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판, 트리페닐아르신, 트리메틸아르신, 트리부틸아르신, 1,2-비스(디페닐아르시노)에탄, 트리페닐안티몬, 디페닐설파이드, 디페닐 디설파이드, 디페닐 셀레나이드, 테트라페닐포스포늄 할라이드 (Cl, Br, I), 테트라페닐아르소늄 할라이드 (Cl, Br, I), 트리페닐설파늄 할라이드 (Cl, Br) 등.
- [0075] 상기 군의 촉매의 경우 본 발명에 따라 사용되는 양은, 총 반응 혼합물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%, 특히 바람직하게는 0.1 내지 2 중량% 범위이다.
- [0076] 또한, 주석, 티탄 또는 지르코늄의 착물 또는 염 (제US 4 661 609호)을 본 발명에 따라 사용할 수 있다. 이러한 시스템의 예는 부틸스타논산, 주석 메톡사이드, 디메틸주석, 디부틸주석 옥사이드, 디부틸주석 디라우레이트, 트리부틸주석 하이드라이드, 트리부틸주석 클로라이드, 주석(II) 에틸헥사노에이트, 지르코늄 알콕사이드 (메틸, 에틸, 부틸), 지르코늄(IV) 할라이드 (F, Cl, Br, I), 지르코늄 니트레이트, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 티탄 알콕사이드 (메틸, 에틸, 이소프로필), 티탄 아세테이트, 티탄 아세틸아세토네이트 등이다.
- [0077] 본 발명에 따라 사용할 수 있는 양은, 총 혼합물을 기준으로 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%이다.
- [0078] 본 발명의 방법에서 또한 하기 화학식 (VI)의 2관능성 촉매를 사용할 수 있다.

[0079] [화학식 VI]



[0080]

[0081] 상기 2관능성 촉매에서, 대괄호 안의 두 성분의 몰비는 m 및 n의 지수로 표현한다. 이러한 지수는 서로에 독립적으로 0.001 내지 1, 바람직하게는 0.01 내지 1, 특히 바람직하게는 0.05 내지 1, 매우 특히 바람직하게는 0.1 내지 1의 수치를 가질 수 있다. 대괄호 안에 있는 것은 각 경우 양이온 및 음이온으로 이루어진 비전하 염이다. 지수 a 및 b는 서로에 독립적으로 1 내지 5의 정수이고, 지수 c 및 d는 서로에 독립적으로 1 내지 3의 정수이며, 이는 상기 비전하 염을 형성하기 위해 양이온 및 음이온의 원자가 요건을 충족시키는 것이다. 또한 화학식 (VI)에서, A는 단주기형 주기율표의 제3주기 및 제IIa족, 제4주기 및 제IIa, IVa 내지 VIIa, Ib 또는 IIb족, 제5주기 및 제IIa, IVa 내지 VIIa 또는 IVb족, 또는 제6주기 및 제IIa 내지 VIa족에 속하는 금속의 양이온이다.

[0082] 양이온 A에 가능한 금속은 통상적으로 기술되는 단주기형 주기율표 (멘델레예프)로부터 당업자가 취할 수 있다. A는 바람직하게는 금속 Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cu, Mn, Co, Ni, Fe, Cr, Mo, W, Ti, Zr, Sn, Hf, V 및 Ta 중 하나의 양이온, 바람직하게는 금속 Mg, Ca, Zn, Co, Ni, Mn, Cu 및 Sn 중 하나의 양이온이다. 상기한 금속의 비착화 양이온 이외에도, 상기 금속의 양이온성 옥소 착물, 예를 들어 티타닐 TiO^{++} 및 크로밀 CrO_2^{++} 또한 가능하다.

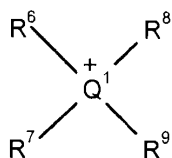
[0083] 양이온 A와 회합하는 음이온 X는 무기산 또는 유기산의 음이온이다. 이러한 무기산 또는 유기산은 1염기성 또는 2염기성 또는 3염기성일 수 있다. 이러한 산 및 이의 음이온은 당업자에게 공지되어 있다. 1염기성 무기산 또는 유기산의 음이온의 예는: 플루오라이드, 브로마이드, 클로라이드, 요오다이드, 니트레이트, 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는 알칸카르복실산의 음이온 및 벤조에이트이고; 2염기성 무기산 또는 유기산의 음이온의 예는: 설페이트, 옥살레이트, 숙시네이트, 푸마레이트, 말레에이트, 프탈레이트 등이고; 3염기성 무기 또는 유기 음이온의 예는: 포스페이트 및 시트레이트이다. 화학식 (VI)의 촉매 중의 바람직한 음이온 X는: 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 설페이트, 니트레이트, 포스페이트, 포르메이트, 아세테이트, 프로피오네이트, 옥살레이트, 부티레이트, 시트레이트, 숙시네이트, 푸마레이트, 말레에이트, 벤조에이트, 프탈레이트, 데카노에이트, 스테아레이트, 팔미테이트 및 라우레이트이다. 특히 바람직한 음이온 X는: 클로라이드, 브로마이드, 요오다이드, 아세테이트, 라우레이트, 스테아레이트, 팔미테이트, 데카노에이트, 니트레이트 및 설페이트이다.

[0084] 화학식 (VI)의 촉매 중의 양이온 B로서, 알칼리 또는 알칼리 토금속 양이온, 4차 암모늄, 포스포늄, 아르소늄 또는 스티보늄 양이온 및 3차 설포늄 양이온으로 이루어진 군으로부터의 양이온을 사용할 수 있다.

[0085] 알칼리 또는 알칼리 토금속 양이온으로서, 리튬, 나트륨, 칼륨, 루비듐, 세슘, 마그네슘, 칼슘, 스트론튬 및 바륨 양이온, 바람직하게는 상기한 알칼리 금속 양이온, 특히 바람직하게는 나트륨 양이온 및 칼륨 양이온을 언급할 수 있다.

[0086] 양이온 B로서, 하기 화학식 (VII)의 양이온이 바람직하다.

[0087] [화학식 VII]



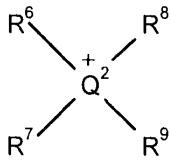
[0088]

[0089] 식 중,

[0090] N^1 은 N, P, As 또는 Sb이고,

[0091] R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는 각각 서로에 독립적으로, 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_{18} 또는 C_7 - C_{12} -아르알킬이고, 또한 라디칼 R^6 내지 R^9 중 하나는 일 수 있다. B는 특히 바람직하게는 하기 화학식 (VIII)의 양이온이다.

[0092] [화학식 VIII]



[0093]

[0094] 식 중,

[0095] Q^2 는 N 또는 P이고, 바람직하게는 N이다.

[0096] 화학식 (VII) 및 (VIII)에서, 라디칼 R^6 , R^7 , R^8 및 R^9 는, 매우 특히 바람직하게는 각각 서로에 독립적으로 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_{18} -알킬 또는 C_7 - C_8 -아르알킬인 라디칼 R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} (그리고, 라디칼 R^{16} 내지 R^{19} 중 하나는 또한 페닐일 수 있음)로 교체된다. 라디칼 R^{16} , R^{17} , R^{18} 및 R^{19} 는 매우 특히 바람직하게는 각각 서로에 독립적으로 C_1 - C_8 -알킬 또는 벤질인 라디칼 R^{26} , R^{27} , R^{28} 및 R^{29} (그리고, 라디칼 R^{26} 내지 R^{29} 중 하나는 또한 페닐일 수 있음)로 교체된다.

[0097] 직쇄 또는 분지쇄 C_1 - C_{18} -알킬은, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, 헥실, 옥틸, 도데실, 헥사데실 또는 옥타데실이다. 바람직한 알킬은 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖고, 특히 바람직한 알킬은 1 내지 8개의 탄소 원자를 갖는다.

[0098] C_7 - C_{12} -아르알킬은, 예를 들어 벤질, 페닐에틸, 페닐프로필, 나프틸메틸 또는 나프틸에틸이고; 바람직한 아르알킬은 벤질 또는 페닐에틸, 매우 특히 바람직하게는 벤질이다.

[0099] C_6 - C_{12} -아릴은, 예를 들어 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴, 바람직하게는 페닐이다.

[0100] 화학식 (VI)의 촉매 중의 음이온 Y는 할라이드 이온, 예컨대 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드, 바람직하게는 브로마이드 또는 요오다이드, 특히 바람직하게는 요오다이드이다. 그러나, 음이온 X가 브로마이드 또는 요오다이드인 특정한 경우, 이는 또한 X로 언급된 다른 음이온을 의미할 수도 있다.

[0101] 화학식 (VI)의 2관능성 촉매는, 총 트랜스에스테르화 혼합물을 기준으로 0.005 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 3 중량%, 특히 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%의 양으로 사용된다.

[0102] 상기한 촉매의 양은 문헌에 언급된 양과는 부분적으로 상이하다. 예를 들어 제DE-A 2 740 243호 및 그 안에 인용된 문헌 및 제DE-A 2 740 251호에 공지된 바와 같이 수율을 감소시키고 반응의 수행을 방해하는 CO_2 의 발생 및 폴리올의 형성 없이, 알칼리 금속 화합물 기체의 효과적인 촉매를 비교적 고농도로 본 발명의 방법에서 사용할 수 있다는 것이 특히 놀랍다. 이러한 점 역시 본 발명의 방법의 놀라운 측면이다.

[0103] 이러한 촉매는 균질하게 용해된 형태로 컬럼의 상부로, 알킬렌 카르보네이트, 알킬렌 글리콜, 알코올 또는 디알킬 카르보네이트와 함께 도입될 수 있는데, 즉, 시스템에 고유한 용매가 용매로서 사용된다. 중간물 트레이 또는 패키징 요소의 중간에 배열되는 불용성 트랜스에스테르화 촉매를 사용하는 것 또한 가능하다. 이러한 경우, (2)를 통한 용해된 촉매의 도입은 생략할 수 있다. 적합한 불균질 촉매는 예를 들어 다음과 같다:

[0104] 3차 아민, 4차 암모늄기로부터 선택되는 관능기를 갖고, 수산화물, 클로라이드 또는 하이드로젠 설페이트는 반대이온, 설푼산기 또는 카르복실기의 예로서 언급된 것이고, 수소, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속이 두 반대이온의 예로서 언급된 것인 이온-교환 수지이다. 이러한 관능기는 직접 또는 불활성 사슬을 통해 중합체에 결합될 수 있다 (제US 4,062,884 A호, 제US 4,691,041 A호, 제EP 298 167 A호). 또한 이산화 규소 지지체에 함침된 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 실리케이트 및 또한 암모늄-교환된 제올라이트를 언급할 수 있다.

[0105] 본 발명의 방법은 연속식 또는 회분식으로 수행할 수 있다. 연속식 방법이 바람직하다.

[0106] 본 발명의 방법에서, 시클릭 알킬렌 카르보네이트 화합물(들) 및 알코올(들)은 바람직하게는 1:0.1 내지 1:40, 특히 바람직하게는 1:1.0 내지 1:30, 매우 특히 바람직하게는 1:2.0 내지 1:20의 몰비로 사용된다. 상기한 몰

비는, 상부 ((b) 아래 참조)의 하나 이상의 응축기(들) 또는 존재할 수 있는 하나 이상의 하부 기화기(들)를 통한 트랜스에스테르화 컬럼으로의 시클릭 알킬렌 카르보네이트 화합물 또는 알코올의 재순환은 고려하지 않은 것이다.

[0107] 촉매는 바람직하게는 트랜스에스테르화 컬럼에, 용해되거나 현탁된 형태의 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 함유하는 스트림과 함께, 알코올의 도입점 위에 배열되는 도입점을 통해 도입된다. 대안적으로 촉매는 또한, 예를 들어 알코올, 알킬렌 글리콜 또는 적합한 불활성 용매 중의 용액으로서 개별적으로 도입될 수 있다. 불균질 촉매가 사용되면, 이들은 임의의 빌트-인 컬럼단 상의 층으로서 또는 패킹 요소가 아닌 적합한 형태로 상기 패킹 요소와의 혼합물로 사용할 수 있다.

[0108] 본 발명의 방법은 트랜스에스테르화 컬럼 내에서 수행한다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 액체 스트림을 상기 트랜스에스테르화 컬럼의 하부에서 빼내고, 적절한 경우 농축시킨 후, 이를 하나 이상의 추가 단계에서 추가 반응 및/또는 정제를 수행할 수 있다. 이러한 추가 단계 중 개별 단계 또는 모든 상기 추가 단계는 바람직하게는 하나 이상의 추가 컬럼에서 수행할 수 있다.

[0109] 가능한 트랜스에스테르화 컬럼 또는, 적절한 경우 제2 또는 추가 컬럼(들)은 당업자에게 공지된 컬럼이다. 이는, 예를 들어 증류 또는 정류 컬럼, 바람직하게는 반응 증류 또는 반응 정류 컬럼이다.

[0110] 트랜스에스테르화 컬럼은 바람직하게는 컬럼의 상부에 적어도 하나의 농후 구획을 포함하고, 농후 구획 아래에 적어도 하나의 반응 영역을 포함한다. 두 구획 각각이 독립적으로 0 내지 30개, 바람직하게는 0.1 내지 30개의 이론단을 갖는 것이 바람직하다.

[0111] 바람직한 실시양태에서, 트랜스에스테르화 컬럼은 반응 영역의 아래에 적어도 하나의 스트리핑 구획을 갖는다.

[0112] 또한, 바람직하게는 트랜스에스테르화 컬럼에는 하나 이상의 하부 기화기(들)가 구비될 수 있다. 트랜스에스테르화 컬럼이 스트리핑 구획을 가질 때, 스트리핑 구획으로부터 흘러 내려오는 액체를 완전히 또는 부분적으로 기화시키는 부가적인 하부 기화기를 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 완전히 또는 부분적으로 기화된 액체 스트림은 그 전체 또는 일부가 트랜스에스테르화 컬럼으로 재순환된다. 스트리핑 구획이 없는 실시양태의 경우, 반응 영역에서 흘러 내려오는 액체가, 적절한 경우 사용될 수 있는 하부 기화기 내에서 완전히 또는 부분적으로 기화되고, 트랜스에스테르화 컬럼으로 완전히 또는 부분적으로 재순환된다.

[0113] 바람직한 실시양태에서, 농후 구획(들)은 반응 구획(들) 및, 적절한 경우 적어도 하나의 스트리핑 구획과 함께 트랜스에스테르화 컬럼 내에 수용될 수 있다. 여기서 반응 영역(들)으로부터 상향으로 유동하는 기체성 혼합물은 농후 구획의 하부 구획 또는, 적절한 경우 하부 농후 구획으로 도입되고, 알킬렌 카르보네이트 또는 알킬렌 글리콜의 고갈이 일어난다.

[0114] 반응 영역 및 존재하는 임의의 스트리핑 구획의 아래에서, 알킬렌 글리콜, 과량의 또는 반응하지 않은 알킬렌 카르보네이트, 알코올, 디알킬 카르보네이트, 트랜스에스테르화 촉매 및 반응 중에 형성되거나 원래 출발 물질에 존재했던 고비점 화합물을 함유하는 혼합물을 수득한다. 스트리핑 구획을 사용할 때, 저비점 화합물, 예를 들어 디알킬 카르보네이트 및 알코올의 함량이 감소되며, 트랜스에스테르화 촉매의 존재하에서 때때로 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜이 추가로 형성된다. 여기에는 에너지가 필요하고 바람직하게는 하나 이상의 기화기에 의해 공급된다.

[0115] 트랜스에스테르화 컬럼의 모든 구획에서, 즉, 농후 구획 및 임의의 스트리핑 구획 둘 다 및 또한 반응 영역에서, 랜덤 패킹 요소 또는 규칙 패킹을 사용할 수 있다. 사용되는 랜덤 패킹 요소 또는 규칙 패킹은, 예를 들어 문헌 [Ullmann's Encyclopaedie der Technischen Chemie, 4th edition, vol. 2, p. 528 ff]에 기재된 바와 같은 증류에 통상적인 것이다. 랜덤 패킹 요소의 예에는 라시히 (Raschig) 또는 팔 (Pall) 및 노발록스 (Novalox) 고리, 베를 (Berl), 인탈렉스 (Intalex) 또는 토루스 (Torus) 새들, 인터팩 체 (Interpack bodies)가 있고, 규칙 패킹의 예에는 유리, 석기, 포셀린, 스테인레스 강, 플라스틱과 같은 다양한 재료로 만들어진 시트 금속 및 메쉬 패킹 (예, BX 패킹, 몬츠 팩 (Montz Pak), 멜라팩 (Mellapak), 멜라두르 (Melladur), 케라팩 (Kerapak) 및 CY 패킹)이 있다. 표면적이 넓고, 용이하게 습윤시킬 수 있으며 액체상의 충분한 체류 시간을 갖는 랜덤 패킹 요소 및 규칙 패킹이 바람직하다. 이들은, 예를 들어 팔 및 노발록스 고리, 베를 새들, BX 패킹, 몬츠 팩, 멜팩 (Mellpak), 멜라두르, 케라팩 및 CY 패킹이다.

[0116] 대안적으로, 컬럼 트레이, 예컨대 체 트레이, 버블캡 트레이, 밸브 트레이 및 터널 트레이가 또한 적합하다. 트랜스에스테르화 컬럼의 반응 영역(들)에서, 긴 체류 시간과 우수한 물질 전달을 갖는 컬럼 트레이, 예를 들어 버블캡 트레이, 밸브 트레이 또는 높은 월류 위어를 갖는 터널 트레이가 특히 바람직하다. 반응 영역 내 이론

단의 수는 바람직하게는 3 내지 50개, 특히 바람직하게는 10 내지 50개, 매우 특히 바람직하게는 10 내지 40개이다. 액체 체류량은 반응 영역의 내부 컬럼 부피의 바람직하게는 1 내지 80%, 특히 바람직하게는 5 내지 70%, 매우 특히 바람직하게는 7 내지 60%이다. 사용되는 반응 영역(들), 임의의 스트리핑 구획 및 농후 구획(들)의 더욱 상세한 디자인은 당업자가 수행할 수 있다.

[0117] 반응 영역(들)의 온도는 바람직하게는 20 내지 200℃, 특히 바람직하게는 40 내지 180℃, 매우 특히 바람직하게는 50 내지 160℃ 범위이다. 본 발명에 따른 트랜스에스테르화는 대기압에서뿐만 아니라 또한 승압 또는 감압 하에서도 수행하는 것이 유리하다. 따라서, 반응 영역의 압력은 바람직하게는 0.2 내지 20 bar, 특히 바람직하게는 0.3 내지 10 bar, 매우 특히 바람직하게는 0.4 내지 5 bar 범위이다. 상기한 및 하기되는 압력은 달리 지시하지 않는 한 절대 압력이다.

[0118] 본 발명의 방법은 도 1에 예로서 도시적으로 나타내었다. 도면에서 참조 부호는 하기 의미를 갖는다.

- [0119] 1: 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 함유하는 스트림
- [0120] 2: 시스템에 고유한 물질 중의 현탁액 또는 용액으로서 촉매를 함유하는 스트림 (균질 촉매가 공정에 사용될 때); 시스템에 고유한 물질은 알킬렌 카르보네이트, 알코올, 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜임
- [0121] 3: 알코올 및 적은 비율의 디알킬 카르보네이트를 함유하는 스트림
- [0122] 4: 알코올을 함유하는 스트림
- [0123] 5: 특히, 디알킬 카르보네이트 및 알코올을 함유하는 저비점 스트림
- [0124] 6: 특히, 알킬렌 글리콜, 알킬렌 카르보네이트, 알코올, 고비점 물질 및 미량의 추가 부산물 및, 적절한 경우 촉매를 함유하는 고비점 스트림
- [0125] a: 알킬렌 카르보네이트와 스트림 (3)의 도입점 사이의 간격
- [0126] b: 알킬렌 카르보네이트 및 스트림 (4)의 도입점 사이의 간격

[0127] 도 1은 3개의 공급 스트림, 즉 시클릭 알킬렌 카르보네이트를 함유하는 스트림 (1), 알코올 및 소량의 디알킬 카르보네이트를 함유하는 스트림 (3) 및 고농도의 알코올을 함유하는 스트림 (4)이 향류 에스테르화 형태로 반응 영역 RZ의 구역으로 공급되고, 반응하여 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜을 형성하는 트랜스에스테르화 컬럼을 나타낸다.

[0128] 스트림 (3) 및 (4)은 스트림 (1)에 대해 향류로 수송된다. 스트림 (1)은 액체 형태로 트랜스에스테르화 컬럼으로 공급되는 반면, 스트림 (3) 및 (4)은 기체 형태로, 적절한 경우에는 약간 과열되어 컬럼으로 공급된다. 출발 물질은 공급원에 따라, 그에 상응하여 통상적인 불순물을 함유한다. 스트림 (3)은 알코올을 주성분으로, 및 예를 들어 0 내지 40 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 35 중량%, 특히 바람직하게는 0.2 내지 30 중량%의 디알킬 카르보네이트를 함유한다. 스트림 (3)의 추가 성분은 총 비율이 1 중량% 미만이다. 반면, 스트림 (4)은 90 중량% 초과, 바람직하게는 95 중량% 초과, 특히 바람직하게는 99 중량% 초과 비율의 알코올을 갖는다.

[0129] 컬럼으로 스트림 (1)을 통해 공급되는 알킬렌 카르보네이트 대 스트림 (3) 및 (4)을 통해 공급되는 알코올 총량의 몰비는 1:0.1 내지 1:40, 특히 바람직하게는 1:1.0 내지 1:30, 매우 특히 바람직하게는 1:2.0 내지 1:20이다. 스트림 (3) 및 (4)을 통해 공급되는 알코올의 총량은 스트림 (4) 및 스트림 (3)으로, 스트림 (4):스트림 (3)의 비율이 1:1 내지 1:15, 바람직하게는 1:1.2 내지 1:12, 특히 바람직하게는 1:1.4 내지 1:8이도록 분할된다.

[0130] 컬럼으로 스트림 (2)을 통해 공급되는 촉매 대 알킬렌 카르보네이트의 스트림 (1)의 몰비는 0.01 내지 2 mol%, 바람직하게는 0.02 내지 1.8 mol%, 특히 바람직하게는 0.03 내지 1.6 mol%이다.

[0131] 도 1에서 컬럼은 반응 영역 위에 위치하는 농후 구획, 반응 영역 그 자체 및 반응 영역 아래 위치하는 스트리핑 구획을 포함한다. 반응 영역의 기하학적 정의는 두 개의 요소, 즉 알킬렌 카르보네이트 (스트림 (1))의 최상부 도입점 및 알코올 (스트림 (4))의 최하부 도입점으로 결정된다. 디알킬 카르보네이트 및 알킬렌 글리콜을 형성하는 알킬렌 카르보네이트 및 알코올의 반응은 2-단계 평형 반응이다 (예를 들어, 제US 6930195 B2호 참조). 전방 및 후방 반응 둘 다 반응 영역에 의해 제한되지 않는다.

[0132] 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위함이며, 제약사항으로 해석되어서는 안된다.

- [0133] 상기된 모든 참고문헌은, 모든 유용한 목적을 위해 그 전체가 본원에 참고문헌으로서 도입된다.
- [0134] 본 발명을 구현하는 특정 구조가 나타내어지고 기술되었지만, 이에 본 발명의 근본적인 개념의 주제 및 범위에서 벗어나지 않는 한 다양한 개조 및 부분들의 재배열을 가할 수 있고, 본 발명의 근본적인 개념의 주제 및 범위가 본원에 나타내어지고 기술된 특정 형태에 제한되지 않는 것은 당업자에게 자명할 것이다.
- [0135] **실시예**
- [0136] **실시예 1:**
- [0137] 9개의 이론단을 갖는 농후 구획, 25개의 반응 트레이를 갖는 반응 영역 (체류/트레이: 0.6 m^3) 및 4개의 이론단을 갖는 스트리핑 구획을 포함하는 반응 증류 컬럼은, 컬럼의 상부에서 측정된 400 mbar의 압력 (절대압) 및 0.66의 환류비에서 작동시켰다.
- [0138] 9000 kg/h의 에틸렌 카르보네이트, 및 33.3 중량%의 KOH 및 66.7 중량%의 에틸렌 글리콜의 58 kg/h의 혼합물을 제1 반응 트레이 바로 위에 있는 상부 컬럼 구역으로 직접 연속적으로 공급하였다. 8번째와 9번째 반응 트레이 사이에 83.7 중량%의 메탄올 및 16.3 중량%의 디메틸 카르보네이트의 21,437 kg/h의 기체성 혼합물을 공급하였다. 또한, 99.5 중량%의 메탄올, 0.45 중량%의 에틸렌 글리콜 및 500 ppm의 디메틸 카르보네이트의 7146 kg/h의 기체성 혼합물을 반응 영역의 하부 말단으로 공급하였다. 이는 a/b 간격비 0.36에 상응하였다.
- [0139] 부분 응축기는 40℃에서 컬럼의 상부에서 증기 스트림을 응축시켰다. 6 kg/h의 기체성 증류물 및 또한 59 중량%의 메탄올 및 41 중량%의 디메틸 카르보네이트의 조성을 갖는 추가의 정제 단계를 통과시킬 30,729 kg/h의 액체 증류물을 수득하였다.
- [0140] 하부 기화기를 102℃에서 작동시켜, 주로 에틸렌 글리콜 및, 특히 400 ppm의 에틸렌 카르보네이트를 포함하는 7022 kg/h의 액체 하부 생성물을 수득하였다.
- [0141] **비교예 1:**
- [0142] 실시예 1에 기재한 것과 동일한 반응 증류 컬럼을 사용하였다. 컬럼의 상부에서 측정된 400 mbar의 압력 (절대압) 및 0.66의 환류비에서 컬럼을 작동시켰다.
- [0143] 9000 kg/h의 에틸렌 카르보네이트, 및 33.3 중량%의 KOH 및 66.7 중량%의 에틸렌 글리콜의 58 kg/h의 혼합물을 제1 반응 트레이 바로 위에 있는 상부 컬럼 구역으로 연속적으로 공급하였다. 14번째와 15번째 반응 트레이 사이에, 83.7 중량%의 메탄올 및 16.3 중량%의 디메틸 카르보네이트의 21,437 kg/h의 기체성 혼합물을 공급하였다. 또한, 99.5 중량%의 메탄올, 0.45 중량%의 에틸렌 글리콜 및 500 ppm의 디메틸 카르보네이트의 7146 kg/h의 기체성 혼합물을 반응 영역을 하부 말단으로 공급하였다. 이는 a/b 간격비 0.6에 상응하였다. 공급된 총 메탄올과 에틸렌 카르보네이트의 비율은 실시예 1과 동일하게 유지시켰다.
- [0144] 부분 응축기는 40℃에서 컬럼의 상부에서 증기 스트림을 응축시켰다. 6 kg/h의 기체성 증류물 및 또한 59 중량%의 메탄올 및 41 중량%의 디메틸 카르보네이트의 조성을 갖는 추가의 정제 단계를 통과시킬 30,727 kg/h의 액체 증류물을 수득하였다.
- [0145] 하부 기화기를 102℃에서 작동시켜, 주로 에틸렌 글리콜 및, 특히 1100 ppm의 에틸렌 카르보네이트를 포함하는 7024 kg/h의 액체 하부 생성물을 수득하였다.
- [0146] **비교예 2:**
- [0147] 실시예 1에 기재한 것과 동일한 반응 증류 컬럼을 사용하였다. 컬럼의 상부에서 측정된 400 mbar의 압력 (절대압) 및 0.66의 환류비에서 컬럼을 작동시켰다.
- [0148] 9000 kg/h의 에틸렌 카르보네이트, 및 33.3 중량%의 KOH 및 66.7 중량%의 에틸렌 글리콜의 58 kg/h의 혼합물을 제1 반응 트레이 바로 위에 있는 상부 컬럼 구역으로 연속적으로 공급하였다. 10번째와 11번째 반응 트레이 사이에, 97 중량%의 메탄올 및 3 중량%의 디메틸 카르보네이트의 25,830 kg/h의 기체성 혼합물을 공급하였다. 메탄올을 위한 추가 도입점은 생략하였다. 공급된 총 메탄올과 에틸렌 카르보네이트의 비율은 실시예 1과 동일하게 유지시켰다.
- [0149] 부분 응축기는 40℃에서 컬럼의 상부에서 증기 스트림을 응축시켰다. 6 kg/h의 기체성 증류물 및 또한 64 중량%의 메탄올 및 36 중량%의 디메틸 카르보네이트의 조성을 갖는 추가의 정제 단계를 통과시킬 27,998 kg/h의

액체 증류물을 수득하였다.

- [0150] 하부 기화기를 102℃에서 작동시켜, 주로 에틸렌 글리콜 및, 특히 5000 ppm의 에틸렌 카르보네이트를 포함하는 7002 kg/h의 액체 하부 생성물을 수득하였다.
- [0151] **비교예 3:**
- [0152] 실시예 1에 기재한 것과 동일한 반응 증류 컬럼을 사용하였다. 컬럼의 상부에서 측정된 400 mbar의 압력 (절대 압) 및 0.66의 환류비에서 컬럼을 작동시켰다.
- [0153] 9000 kg/h의 에틸렌 카르보네이트, 및 33.3 중량%의 KOH 및 66.7 중량%의 에틸렌 글리콜의 58 kg/h의 혼합물을 제1 반응 트레이 바로 위에 있는 상부 컬럼 구역으로 연속적으로 공급하였다. 19번째와 20번째 반응 트레이 사이에, 83.7 중량%의 메탄올 및 16.3 중량%의 디메틸 카르보네이트의 29,935 kg/h의 기체성 혼합물을 공급하였다. 메탄올을 위한 추가 도입점은 생략하였다. 공급된 총 메탄올과 에틸렌 카르보네이트의 비율은 실시예 1과 동일하게 유지시켰다.
- [0154] 부분 응축기는 40℃에서 컬럼의 상부에서 증기 스트림을 응축시켰다. 6 kg/h의 기체성 증류물 및 또한 57.4 중량%의 메탄올 및 42.6 중량%의 디메틸 카르보네이트의 조성을 갖는 추가의 정제 단계를 통과시킬 31,938 kg/h의 액체 증류물을 수득하였다.
- [0155] 하부 기화기를 102℃에서 작동시켜, 주로 에틸렌 글리콜 및, 특히 5.3 중량%의 에틸렌 카르보네이트를 포함하는 71.66 kg/h의 액체 하부 생성물을 수득하였다.

도면

도면1

