

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges

Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
13. Juni 2013 (13.06.2013)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2013/083618 AI**

(51) International Patentklassifikation:

<i>C07C 68/08</i> (2006.01)	<i>C07C 31/20</i> (2006.01)
<i>C07C 68/06</i> (2006.01)	<i>B01D 3/14</i> (2006.01)
<i>C07C 69/96</i> (2006.01)	<i>B01D 3/40</i> (2006.01)
<i>C07C 29/80</i> (2006.01)	<i>B01D 3/00</i> (2006.01)
<i>C07C 29/86</i> (2006.01)	

Körnerstr. 42, 68529 Mannheim (DE). **FRANZKE, Axel**  
[DE/DE]; Ifflandstraße 15, 68161 Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **SCHUCK, Alexander**; Isenbruck Bösl Hörschier  
LLP Patentanwälte, EASTSITE ONE, Seckenheimer  
Landstraße 4, 68163 Mannheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/074478

(22) Internationales Anmeldedatum:

5. Dezember 2012 (05.12.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
1119 1894.2 5. Dezember 2011 (05.12.2011) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **SCHMIDT, Andrea** [DE/DE]; Schwanthalerallee 3, 67061 Ludwigshafen (DE). **BOCK, Michael** [DE/DE]; St.-Martin-Str. 29, 67152 Ruppertsberg (DE). **RÖTTGER, Roderich** [DE/DE]; Graditzer Str. 13, 30853 Langenhagen (DE). **BAUMANN, Robert** [DE/DE];

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

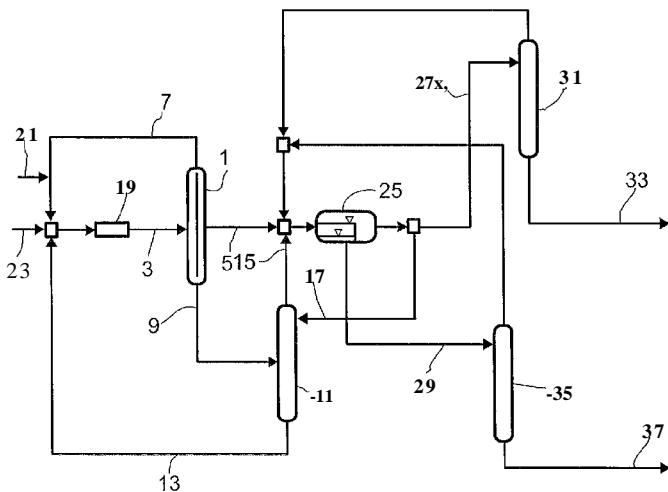
(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING A DIALKYL CARBONATE AND AN ALKYLENE GLYCOL

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR GEWINNUNG EINES DIALKYLCARBONATS UND EINES ALKYLENGLYKOLS

FIG. 1



(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining a dialkyl carbonate and an alkylene glycol from a material flow containing dialkyl carbonate, alkylene carbonate, alkylene glycol, and alcohol, said method having the following Steps: (a) separating a material flow (5) containing dialkyl carbonate and alkylene glycol in the form of a heteroazeotrope from the material flow containing dialkyl carbonate, alkylene carbonate, alkylene glycol, and alcohol in a distillative manner in a first distillation stage (1), and (b) separating the material flow (5) containing dialkyl carbonate and alkylene glycol in the form of a heteroazeotrope into a first raw product flow (27) which substantially contains dialkyl carbonate and a second raw product flow (29) which substantially contains alkylene glycol in a device for the purpose of a phase Separation (25).

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines Dialkylcarbonats und eines Alkylenglykols aus einem Dialkylcarbonat, Alkylene Carbonat,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
V)

---

Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Stoffstrom, folgende Schritte umfassend: (a) Destillative Abtrennung eines Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstroms (5) aus dem Dialkylcarbonat, Alkylenkarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Stoffstrom in einer ersten Destillationsstufe (1), (b) Trennung des Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstroms (5) in einen im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom (27) und einen im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden zweiten Rohproduktstrom (29) in einer Vorrichtung zur Phasentrennung (25).

## Verfahren zur Gewinnung eines Dialkylcarbonats und eines Alkylenglykols

## Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung eines Dialkylcarbonats und eines Alkylenglykols aus einem Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Stoffstrom.

- 10 Der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom entsteht üblicherweise bei der Herstellung von Dialkylcarbonat als Hauptprodukt und Alkylenglykol als Nebenprodukt durch Umesterung eines zyklischen Alkylencarbonats mit Alkoholen in Gegenwart eines Katalysators.
- 15 Die Herstellung von Dialkylcarbonat aus cyclischem Alkylencarbonat und Alkohol, bei der gleichzeitig Alkylenglykol als Nebenprodukt entsteht, ist bekannt und vielfach beschrieben worden. Die Synthese ist eine reversible Gleichgewichtsreaktion, bei der das Produktgemisch aus Dialkylcarbonat und Alkylenglykol immer auch Anteile von nicht umgesetztem Alkylencarbonat und Alkohol enthält. Die Umesterungsreaktion in einem  
20 Reaktor mit anschließender Aufreinigung der Produkte in mehreren Destillationskolonnen ist z.B. in WO-A 2011/058168 beschrieben. Bei der hier beschriebenen Umesterungsreaktion ist es nur möglich, den im Gleichgewicht möglichen Umsatz zu erreichen. Nicht umgesetzte Ausgangsstoffe müssen möglichst rein von den Produkten abgetrennt werden, da zurückgeführtes Produkt in die Umesterungsreaktion das  
25 Gleichgewicht ungünstig beeinflusst und die Produktivität verringert.

Neben der Umesterungsreaktion in einem separaten Reaktor ist auch bekannt, eine Reaktivdestillation einzusetzen, bei der Alkohol und Alkylencarbonat zugeführt werden und Umesterung und Fraktionierung der Komponenten in einer Kolonne gleichzeitig ablaufen. Eine solche Reaktivdestillation ist z.B. in JP-A 2005/357704, US 6,346,638, EP-A 1 967 507 oder DE-A 10 2009 030 680 beschrieben. Durch die destillative Entfernung der Produkte in der Reaktivdestillation wird das Gleichgewicht der Reaktion günstig beeinflusst. Eine solche Reaktivdestillation ist jedoch nur möglich, wenn die für die Reaktion bzw. den erforderlichen Umsatz notwendigen Verweilzeiten in einer Kolonne eingestellt werden können. Eine günstige Beeinflussung der Verweilzeit in der Reaktivdestillationskolonne lassen sich z.B. durch geeignete Längen-/Durchmesser-Verhältnisse wie in US-A 2009/030223 beschrieben oder durch bestimmte Abstandsverhältnisse zwischen Zulaufstelle des Alkohols und des Alkohol und Dialkylcarbonat enthaltenden Gemischs als rückgeführter Strom aus der Aufarbeitung, wie dies in DE-A  
40 10 2009 030 680 beschrieben ist, erzielen. Nachteilig ist jedoch, dass bei dem über

Kopf abgezogenen Dialkylcarbonat enthaltenden Leichtsiedergemisch auch nicht umgesetzter Alkohol enthalten ist und dass das dem Sumpf entnommene Alkylenglykol zusätzlich auch nicht umgesetztes Alkylencarbonat enthält. Die Aufreinigung des Dialkylcarbonats erfolgt in diesen Fällen in mindestens einer weiteren Destillationskolonne.

- 5 Diese Aufteilung ist energieintensiv und apparativ aufwändig, da der Alkohol und das entstehende Dialkylcarbonat im Allgemeinen ein Azeotrop bilden. Die Durchführung einer solchen Destillation zur Trennung ist z.B. in US-A 2005/0080287 beschrieben. Alternativ ist auch offenbart, das Gemisch durch Extraktivdestillation zu trennen, wobei 10 das Alkylencarbonat als Extraktionsmittel eingesetzt wird. Dies ist beispielsweise in US-A 2007/197816 offenbart. Die Abtrennung des Dialkylcarbonats aus dem Extraktionsmittel erfolgt dann in einer weiteren Destillation.

Um bereits während der Reaktion das Dialkylcarbonat aus dem Gleichgewicht zu entfernen, ist in US 5,489,703 offenbart, das Extraktionsmittel bereits in der Reaktionszone 15 zuzugeben. Wenn nicht umgesetzter Alkohol in die Synthese zurückgeführt werden soll, wird auch in diesem Fall ein Teil des Produkts mitgeführt. Die Rückführung des Produkts in die Umesterungsreaktion wirkt sich jedoch ungünstig auf das Gleichgewicht aus, da die Bildung der Ausgangsstoffe begünstigt wird und somit die Produktivität verschlechtert wird. Um einen höheren Umsatz zu erhalten, ist in US 5,847,189 ein 20 Aufbau beschrieben, bei dem der Reaktor außen liegt und daher auch der Zulauf eines Alkohol und Dialkylcarbonat enthaltenden Gemisches zu hohen Umsätzen führen kann. Allerdings ist auch hier eine anschließende destillative Aufreinigung des Alkohol-Dialkylcarbonat-Azeotrops notwendig, um das Produkt zu gewinnen.

- 25 Bei allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren, bei denen ein Alkylenglykol als Nebenprodukt anfällt, ist ein weiterer Aufreinigungsschritt notwendig, bei dem das Alkylenglykol aus dem Rohprodukt abgetrennt wird und nicht umgesetztes Alkylencarbonat in die Synthese zurückgeführt wird. Die Aufarbeitung eines Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltenden Gemischs bei hohen Temperaturen und langen Verweilzeiten, insbesondere in Gegenwart eines Katalysators, wie dieser zur Umesterungsreaktion eingesetzt wird, verursacht jedoch Nebenreaktionen zu Polyalkylenglykolen wie Dialkylenglykol und Trialkylenglykol. Um diese Nebenreaktionen zu vermeiden, ist es erforderlich, eine Destillation unter moderaten Bedingungen im Vakuum durchzuführen, wobei es unvermeidlich zur Ausbildung eines Alkylencarbonat-Alkylenglykol-Azeotrops 30 kommt. Dieses Azeotrop enthält einen hohen Alkylenglykolanteil. Eine gleichzeitige Rückführung von nicht umgesetztem Alkylencarbonat zusammen mit Alkylenglykol beeinflusst jedoch wieder das Gleichgewicht der Umesterungsreaktion ungünstig und verringert die Produktivität.

Die Aufarbeitung eines Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltenden Gemischs und die Herstellung eines Alkylenglykols hoher Reinheit ist z.B. in US 5,847,189 beschrieben. Zur Aufarbeitung werden das Alkylencarbonat enthaltende Schwersiedergemisch und ein Wasserstrom zusammen kontinuierlich in einen Hydrolysereaktor geleitet und 5 das entstehende Alkylenglykol kontinuierlich entnommen. Durch die Zufuhr von Wasser wird das Alkylencarbonat zu Alkylenglykol und Kohlendioxid zersetzt.

Alternativ ist in US-A 2003/0078448 ein Verfahren zur Aufreinigung von Alkylenglykol beschrieben, bei dem das Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltende Gemisch 10 zunächst destilliert und in eine Alkylencarbonat-Alkylenglykol-Azeotropfraktion und reines Alkylenglykol getrennt wird. Das Alkylencarbonat-Alkylenglykol-Azeotrop wird durch Hydrolyse von Alkylencarbonat in reines Alkylenglykol und Kohlendioxid umgesetzt. Nachteil der Hydrolyse ist jedoch, dass das Alkylencarbonat zersetzt und damit nicht mehr zum Wertprodukt Dialkylcarbonat umgesetzt wird. Dieser Teil fällt als Kohlendioxid an und geht dem Verfahren verloren.  
15

Um die Hydrolyse zu vermeiden, ist in JP-A 2006/023065 offenbart, eine mehrstufige Aufreinigung durchzuführen, bei der der Alkylenglykol und Alkylencarbonat enthaltende Sumpfstrom in einer weiteren Kolonne destilliert wird und das Alkylenglykol aus einem 20 Seitenabzug erhalten wird.

In US 6,479,689 ist zur Aufreinigung des Alkylenglykols eine Ether bildende Reaktion zwischen zyklischem Alkylencarbonat und Teilen des Alkylenglykols beschrieben. Im Anschluss an die Reaktion erfolgt die Auftrennung in einer Kolonne in ein Kohlendioxid 25 enthaltendes Leichtsiedergemisch, das über Kopf abgetrennt wird und in eine Sumpf- fraktion, die Alkylenglykol enthält. Das Kohlendioxid wird in einer weiteren Kolonne mit Stickstoff aus dem Leichtsiedergemisch gestript und das Alkohol und gegebenenfalls Dialkylcarbonat enthaltende Leichtsiedergemisch zurück in die Reaktivdestillationskolonne geführt. Diese Ausführungsform erfordert jedoch ebenfalls eine mehrstufige Auf- 30 arbeitungssequenz zur Aufreinigung des Alkylenglykols und hat einen Verlust von Alky- lencarbonat als Etherverbindung zur Folge.

Bei allen aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist es nachteilig, dass die Auftrennung des aus der Umesterung stammenden Produktgemisches nur energieintensiv und apparativ aufwändig durchgeführt werden kann. Dies trifft insbesondere 35 dann zu, wenn das Dialkylcarbonat mit dem eingesetzten Alkohol ein Azeotrop bildet. Dies führt dazu, dass bei der Rückführung der Ausgangsstoffe in die Synthese ohne zusätzliche aufwändige Trennoperationen immer auch ein Teil des Produkts zurückge- führt wird und dadurch die Umesterungsreaktion ungünstig beeinflusst wird. Des Wei- 40 teren ist bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren die Auftrennung des homoazeotropen Gemisches aus nicht umgesetztem Alkylencarbonat und dem gebil-

deten Alkylenglykol nur durch Zersetzung oder Umsetzung und damit Verlust von Alkylencarbonat oder mehrstufiger und somit energieaufwändiger Destillation möglich.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten bereitzustellen, das die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile nicht aufweist und bei dem die Produkte und nicht umgesetzten Edukte energetisch günstig und mit weniger apparativem Aufwand getrennt werden können.
- Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Gewinnung eines Dialkylcarbonats und eines Alkylenglykols aus einem Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Stoffstrom, das folgende Schritte umfasst:
- (a) Destillative Abtrennung eines Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstroms aus dem Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkylenalkohol enthaltenden Stoffstrom in einer ersten Destillationsstufe,
  - (b) Trennung des Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstroms in einen im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom und einen im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden zweiten Rohproduktstrom in einer Vorrichtung zur Phasentrennung.
- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltender erster Rohproduktstrom, dass der Anteil an Dialkylcarbonat in diesem Strom bei mindestens 70 Gew.-%, bevorzugt bei mindestens 90 Gew.-% und insbesondere bei mindestens 95 Gew.-% liegt. Neben Dialkylcarbonat enthält der erste Rohproduktstrom im Allgemeinen noch Reste an Alkylenglykol.
- Im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltender zweiter Rohproduktstrom bedeutet, dass dieser Rohproduktstrom mindestens 70 Gew.-% Alkylenglykol, mehr bevorzugt mindestens 90 Gew.-% Alkylenglykol und insbesondere mindestens 95 Gew.-% Alkylenglykol enthält. Neben Alkylenglykol enthält der zweite Rohproduktstrom im Allgemeinen noch Reste an Dialkylcarbonat.
- Durch das erfindungsgemäße Verfahren und die Trennung des Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstroms durch eine Vorrichtung zur Phasentrennung ist es möglich, mit einem geringen apparativen Aufwand und niedrigrem Energiebedarf als bei den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren das Produktgemisch zu trennen.

Um das erfindungsgemäße Verfahren durchführen zu können, ist es dabei notwendig, dass zur Herstellung des Dialkylcarbonats ein Alkohol eingesetzt wird, der durch die Umesterung des Alkylenkarbonats ein Dialkylcarbonat bildet, das mit dem entstehenden Alkylenglykol zusammen ein Heteroazeotrop bildet. Durch die Bildung des Heteroazeotrops ist eine Trennung in einer Vorrichtung zur Phasentrennung ohne Energieaufwand möglich. Weiterhin ist es bevorzugt, wenn der eingesetzte Alkohol kein Azeotrop mit dem bei der Reaktion entstehenden Dialkylcarbonat bildet.

Der Dialkylcarbonat, Alkylenkarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffström, aus dem der Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltende Stoffstrom destillativ abgetrennt wird, entstammt einer Umesterungsreaktion, bei der das Alkylenkarbonat mit dem Alkohol zu Dialkylcarbonat umgesetzt wird. Das Alkylenglykol fällt dabei als Nebenprodukt an.

Die Umesterung wird im Allgemeinen homogen oder heterogen katalysiert durchgeführt. Bei einer homogen durchgeführten Katalyse ist der Katalysator ebenfalls in dem Dialkylcarbonat, Alkylenkarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Stoffstrom enthalten. Geeignete Katalysatoren sind dem Fachmann bekannt und sind beispielsweise in DE-A 10 2009 053 370, EP-A 1 961 721 und WO-A 2011/058168 beschrieben. Als homogener Katalysator eignet sich beispielsweise ein Alkalimetall, ein Alkalimetallsalz einer organischen Säure wie Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Benzoesäure, Stearinsäure, ein Hydrid, Oxid, Hydroxid, Alkoholat, Amid, Carbonat oder Dicarbonat eines Alkalimetalls oder ein Alkalimetallsalz, das sich aus einer anorganischen Säure, beispielsweise Salzsäure, Brom-Wasserstoff oder Jod-Wasserstoff-Säure, Salpetersäure, Schwefelsäure, Fluor-Wasserstoff-Säure, Phosphorsäure, Blausäure, Cyanwasserstoffsäure oder Rodan-Wasserstoffsäure ableitet.

Bevorzugt wird Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid oder das Kalium- oder Natriumsalz des in der Umesterung verwendeten Alkohols verwendet.

Die Menge an homogenem Katalysator liegt üblicherweise bei weniger als 10 Gew.-%, im Allgemeinen im Bereich von 0,0001 bis 5 Gew.-% und insbesondere im Bereich von 0,001 bis 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge an Reaktionsgemisch.

Prinzipiell ist es auch möglich, die Umesterung heterogen katalysiert durchzuführen. Die Katalyse kann sowohl in einem vorgelagerten Reaktor als auch in der ersten Destillationsstufe ausgeführt werden. Geeignete heterogene Katalysatoren sind beispielsweise Ionentauscherharze mit funktionellen Gruppen aus tertiären Aminen, quartären Ammoniumgruppen, wobei Chlorid, Hydrogensulfat oder Hydroxid beispielsweise als Gegenionen genannt seien, Ammonium-ausgetauschte Zeolithe oder Alkali- oder Erdalkalisilikate auf Siliciumdioxidträgern imprägniert.

- Die Reaktion kann entweder in einem separaten Reaktor durchgeführt werden, wobei dem Reaktor Alkylencarbonat und Alkohol sowie Katalysator zugeführt werden und im Reaktor die Umesterung durchgeführt wird. Dem Reaktor wird dann der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom entnommen und der ersten Destillationsstufe in Schritt (a) zugeführt. Alternativ ist es auch möglich, dass die erste Destillationsstufe in Schritt (a) eine Reaktivdestillation umfasst, der Alkylencarbonat und Alkohol als Edukte zugegeben werden, die in einer Gleichgewichtsreaktion zu Dialkylcarbonat und Alkylenglykol umgesetzt werden, wobei der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Monoalkohol enthaltende Stoffstrom erzeugt wird. In der Reaktivdestillationskolonne wird dann aus diesem Stoffstrom direkt der Alkylenglykol und Dialkylcarbonat als Heteroazeotrop enthaltende Stoffstrom abgetrennt.
- In einer ersten Ausführungsform umfasst die erste Destillationsstufe eine Trennwandkolonne, in der der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in einen Alkohol enthaltenden Kopfstrom, einen ein Homoazeotrop bildenden Alkylcarbonat und Alkylenglykol enthaltenden Stoffstrom als Sumpfstrom und den Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom, der als Seitenstrom abgezogen wird, getrennt wird. Der Alkohol enthaltende Kopfstrom kann direkt in den Reaktor oder in die Reaktivdestillationskolonne als Edukt zurückgeführt werden. Der Sumpfstrom enthält neben dem Homoazeotrop bildenden Alkylencarbonat und Alkylenglykol im Allgemeinen zusätzlich auch den für die Umesterung eingesetzten Katalysator. Der Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltende Stoffstrom, der über einen Seitenabzug aus der Trennwandkolonne entnommen wird, ist katalysatorfrei.
- Alternativ zur Trennwandkolonne ist es auch möglich, dass die erste Destillationsstufe zwei Destillationskolonnen umfasst, wobei in einer ersten Destillationskolonne der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in einen Dialkylcarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Kopfstrom und einen Homoazeotrop bildenden Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltenden Sumpfstrom getrennt wird. In einer zweiten Destillationskolonne wird der Dialkylcarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Kopfstrom der ersten Destillationskolonne in einen den Alkohol enthaltenden Kopfstrom und den Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom als Sumpfstrom getrennt.
- Der Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltende als Seitenabzug der Trennwandkolonne oder als Sumpfstrom der zweiten Destillationskolonne anfallende Stoffstrom wird dann der Trennung in einer Vorrichtung zur Phasentrennung in Schritt (b) zugeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der in der ersten Destillationsstufe anfallende, Homoazeotrop bildende Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltende Stoffstrom, der entweder als Sumpfstrom der Trennwandkolonne oder als Sumpfstrom der 5 ersten Destillationskolonne anfällt, einer zweiten Destillationsstufe zugeführt. Zusätzlich wird in die zweite Destillationsstufe ein Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms aus Schritt (b) als Schleppmittel zugeführt. Der zweiten Destillationsstufe wird dann ein Alkylencarbonat enthaltender Sumpfstrom und ein Dialkylcarbonat und Alkylenglykol enthaltender Kopfstrom entnommen. Der Alkylen- 10 carbonat enthaltende Sumpfstrom kann dann ebenfalls als Edukt in die Umesterung zurückgeführt werden. Wenn die Umesterung homogen katalysiert durchgeführt wird, enthält der der zweiten Destillationsstufe zugeführte Homoazeotrop bildende Alkylen-carbonat und Alkylenglykol enthaltende Stoffstrom zusätzlich auch den Katalysator. Dieser fällt ebenfalls am Sumpf der zweiten Destillationsstufe an und kann zusammen 15 mit dem Alkylencarbonat in die Umesterung zurückgeführt werden. Der Dialkylcarbonat und Alkylenglykol enthaltende Kopfstrom wird der Vorrichtung zur Phasentrennung in Schritt (b) zugeführt, so dass Dialkylcarbonat und das Alkylenglykol als Produkte gewonnen werden. Durch dieses Vorgehen wird das nicht umgesetzte Alkylencarbonat ohne Verluste in die Umesterung zurückgeführt.

20

Wenn die erste Destillationsstufe in einer Trennwandkolonne durchgeführt wird, so wird die Trennwandkolonne vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 0,01 bis 0,5 bar, bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 0,2 bar und insbesondere im Bereich von 0,03 bis 0,1 bar betrieben. Die Temperatur am Sumpf der Trennwandkolonne liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 120 bis 200 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 130 bis 190 °C und insbesondere im Bereich von 140 bis 180 °C und die Temperatur am Kopf der Trennwandkolonne im Bereich von 10 bis 100 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 20 bis 80 °C und insbesondere im Bereich von 25 bis 60 °C.

30 Bei den vorangehenden und im Folgenden aufgeführten Druckangaben handelt es sich, sofern nicht anders explizit erwähnt, um absolute Druckangaben.

Wenn die erste Destillationsstufe in zwei Destillationskolonnen durchgeführt wird, so wird die erste Destillationskolonne vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 0,01 bis 0,5 bar, mehr bevorzugt im Bereich von 0,01 bis 0,1 bar und insbesondere im Bereich von 0,01 bis 0,05 bar betrieben, wobei die Sumpftemperatur vorzugsweise im Bereich von 120 bis 200 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 130 bis 190 °C und insbesondere im Bereich von 150 bis 185 °C und die Kopftemperatur im Bereich von 20 bis 100 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 30 bis 80 °C und insbesondere im Bereich von 40 bis 70 °C liegt. Der Druck der zweiten Destillationskolonne liegt vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 0,05 bis 0,5 bar, mehr bevorzugt im Bereich von 0,1 bis

0,3 bar und insbesondere im Bereich von 0,1 bis 0,2 bar. Die Temperatur am Sumpf der zweiten Destillationskolonne liegt vorzugsweise im Bereich von 80 bis 200 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 100 bis 150 °C und insbesondere im Bereich von 110 bis 130°C und die Temperatur am Kopf der zweiten Destillationskolonne im Bereich 5 von 10 bis 100 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 20 bis 80°C und insbesondere im Bereich von 25 bis 70 °C.

Die zweite Destillationsstufe, in der das Homoazeotrop aus Alkylencarbonat und Alkylenglykol in Gegenwart des Dialkylcarbonats als Schleppmittel getrennt wird, wird vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 0,01 bis 0,5 bar, mehr bevorzugt im Bereich von 0,02 bis 0,2 bar und insbesondere im Bereich von 0,05 bis 0,1 bar betrieben, wobei die Sumpftemperatur vorzugsweise im Bereich von 100 bis 200 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 130 bis 190 °C und insbesondere im Bereich von 140 bis 180 °C und die Kopftemperatur im Bereich von 50 bis 150°C, mehr bevorzugt im Bereich von 15 80 bis 120 °C und insbesondere im Bereich von 90 bis 110 °C liegt.

In einer alternativen Ausführungsform umfasst die erste Destillationsstufe eine Trennwandkolonne, in der der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in einen Alkylencarbonat enthaltenden Sumpfstrom, einen Alkohol enthaltenden Kopfstrom und den als Seitenstrom abgezogenen Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom getrennt wird. Alternativ umfasst die erste Destillationsstufe in diesem Fall eine erste Destillationskolonne, in der der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in einen Alkylencarbonat enthaltenden Sumpfstrom und einen Dialkylcarbonat, 20 Alkohol und Alkylenglykol enthaltenden Kopfstrom getrennt wird. Alternativ umfasst die erste Destillationsstufe in diesem Fall eine erste Destillationskolonne, in der der Dialkylcarbonat, Alkohol und Alkylenglykol enthaltende Kopfstrom der ersten Destillationskolonne in einen Alkohol enthaltenden Kopfstrom und den Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom als Sumpfstrom getrennt wird. Der ersten Destillationsstufe wird unabhängig davon, ob 25 diese in einer Trennwandkolonne oder in zwei Destillationskolonnen durchgeführt wird, zusätzlich ein Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms aus Schritt (b) als Schleppmittel zugegeben. Durch die Zugabe des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms als Schleppmittel wird das Homoazeotrop aus Alkylencarbonat und Alkylenglykol aufgebrochen, so dass das Alkylencarbonat alkylenglykolfrei abgetrennt werden kann und in die Reaktion zurückgeführt werden kann. Hierdurch wird vermieden, dass in die Reaktion zurückgeführtes Alkylenglykol das Gleichgewicht negativ beeinflusst. Weiterhin wird dadurch erreicht, dass der Alkylenglykol enthaltende Kopfstrom alkylencarbonatfrei ist und kein Alkylencarbonat in die nachgeschalteten Verfahrensstufen gelangt.

Wenn der ersten Destillationsstufe ein Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms aus Schritt (b) als Schleppmittel zugegeben wird, so ist es möglich, den Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms dem Zulauf zur ersten Destillationsstufe zuzumischen. Alternativ ist es auch möglich, den Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms als separaten Zulauf in die Trennwandkolonne oder die erste Destillationskolonne zuzuführen, wobei in diesem Fall der Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms auf der Zulaufseite der Trennwandkolonne oder der ersten Destillationskolonne oberhalb des Zulaufs von Alkylencarbonat und Alkohol bzw. des Dialkylcarbonat, Alkylenglykol, Alkylencarbonat und Alkohol enthaltenden Stoffstroms zugegeben wird.

Um die Qualität des Produktes zu verbessern ist es weiterhin bevorzugt, wenn der im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltende erste Rohproduktstrom, der der Vorrichtung zur Phasentrennung in Schritt (b) entnommen wird, einer destillativen Aufbereitung zugeführt wird, in der aus dem im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom das noch enthaltene Alkylenglykol abgetrennt wird. Das aus dem im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom abgetrennte Alkylenglykol enthält im Allgemeinen noch Dialkylcarbonat und wird deshalb vorzugsweise in die Vorrichtung zur Phasentrennung in Schritt (b) zurückgeführt. Hierdurch ist es möglich, das in der Destillation abgetrennte Dialkylcarbonat ebenfalls noch als Produkt zu gewinnen.

Die Destillationsstufe zur Abtrennung des Alkylenglykols aus dem im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom wird vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 0,05 bis 1 bar, mehr bevorzugt beim einem Druck im Bereich von 0,09 bis 0,5 bar und insbesondere bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 0,2 bar durchgeführt. Die Kopftemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 10 bis 150 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 50 bis 145 °C und insbesondere im Bereich von 90 bis 140 °C und die Sumpftemperatur im Bereich von 80 bis 200 °C, mehr bevorzugt im Bereich von 90 bis 160 °C und insbesondere im Bereich von 95 bis 140 °C.

Um das im im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden zweiten Rohproduktstrom enthaltene Dialkylcarbonat ebenfalls noch als Produkt gewinnen zu können, wird auch der im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltende zweite Rohproduktstrom vorzugsweise einer destillativen Aufbereitung zugeführt, in der aus dem im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden Rohproduktstrom das noch enthaltene Dialkylcarbonat abgetrennt wird. Da das Dialkylcarbonat im Allgemeinen in Form eines Azeotrops mit darin enthaltenem Alkylenglykol abgetrennt wird, ist es auch hier bevorzugt, das abgetrennte Dialkylcarbonat in die Vorrichtung zur Phasentrennung in Schritt (b) zurückzuführen. Hierdurch ist es möglich, das in der Destillation abgetrennte Alkylenglykol ebenfalls noch als Produkt zu gewinnen.

- Die Destillation zur Aufbereitung des im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden zweiten Rohproduktstroms wird vorzugsweise beim einem Druck im Bereich von 0,05 bis 1 bar, mehr bevorzugt bei einem Druck im Bereich von 0,09 bis 0,3 bar und insbesondere bei einem Druck im Bereich von 0,1 bis 0,2 bar betrieben. Die Sumpftemperatur liegt vorzugsweise im Bereich von 80 bis 200°C, mehr bevorzugt im Bereich von 90 bis 180°C und insbesondere im Bereich von 110 bis 150°C. Die Kopftemperatur liegt dabei vorzugsweise im Bereich von 20 bis 180°C, mehr bevorzugt im Bereich von 50 bis 170°C und insbesondere im Bereich von 80 bis 160 °C.
- 10 Die Vorrichtung zur Phasentrennung in Schritt (b) kann jeder beliebige geeignete und dem Fachmann bekannte Flüssig-Phasenscheider sein, beispielsweise wie erwähnt in Perry's Chemical Engineers' Handbook, seventh edition, 1998, S. 15 bis 26 bis 15 bis 27, Gravity Settlers, decanters, sowie Liquid Extraction, second edition, McGraw-Hill Book Company 1963, S. 440 bis 450.

Die Vorrichtung zur Phasentrennung wird vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 1 bis 5 bar, mehr bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 bar und insbesondere im Bereich von 1 bis 2 bar und bei einer Temperatur im Bereich von 1 bis 90°C, mehr bevorzugt im Bereich von 1 bis 50 °C und insbesondere im Bereich von 5 bis 40°C betrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann kontinuierlich oder batchweise durchgeführt werden. Bevorzugt ist es, das Verfahren kontinuierlich zu betreiben. Hierzu ist es insbesondere notwendig, eine Vorrichtung zur Phasentrennung einzusetzen, die kontinuierlich betrieben werden kann.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Alkohole sind solche der allgemeinen Formel (I),

30 R-OH (I)

worin R bedeutet:

- 35 R ist lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das gegebenenfalls auch Ringe enthält, lineares oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkenyl, lineares oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl oder C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl,
- 40 wobei eine oder zwei nicht endständige CH<sub>2</sub>-Gruppen gegebenenfalls durch Heteroatome aus der Gruppe O ersetzt sind, und

- wobei R außer für C<sub>2</sub>-Alkyl unsubstituiert oder mit 1 bis 3, im Falle von Halogen bis zur maximal möglichen Anzahl, Substituenten aus der Gruppe Halogen, CrC<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-Cio-Aryl, Di-(Ci-C<sub>4</sub>-Alkyl)-amino und Furylmethyl substituiert ist, und für C<sub>2</sub>-Alkyl immer mit 1 bis 3, im Falle von Halogen bis zur maximal möglichen Anzahl,
- 5 Substituenten aus der Gruppe Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>6</sub>-Ci<sub>0</sub>-Aryl, Di-(d-C<sub>4</sub>-Alkyl)-amino und Furylmethyl substituiert ist.

In einer Ausführungsform ist R lineares oder verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl.

- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform ist R lineares oder verzweigtes C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl, das unsubstituiert oder mit 1 Methoxysubstituenten substituiert ist, insbesondere C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das unsubstituiert oder mit 1 Methoxysubstituenten substituiert ist.

Wenn R verzweigtes C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-Alkyl ist, so befindet sich die Verzweigung vorzugsweise in

15 der β- und/oder γ-Position, insbesondere in der β-Position.

Wenn R C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Alkinyl ist, so ist es vorzugsweise Propargyl.

- Wenn R C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-Cycloalkyl ist, so ist es vorzugsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cyc-
- 20 loheptyl, insbesondere Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

Wenn nicht endständige CH<sub>2</sub>-Gruppen durch Heteroatome ersetzt sind, so ist vorzugsweise eine nicht endständige CH<sub>2</sub>-Gruppe durch ein Sauerstoffatom ersetzt.

- 25 In einer besonderen Ausführungsform ist R lineares C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, das ein Sauerstoffatom in der β-Position enthält.

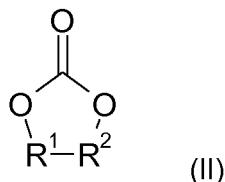
Wenn R substituiert ist, so ist vorzugsweise die β- und/oder γ-Position, insbesondere die β-Position, substituiert.

- 30 Wenn R mit Substituenten aus der Gruppe Halogen substituiert ist, so ist es vorzugsweise mit 1-8 Fluor- oder 1-3 Chlorsubstituenten substituiert.

Wenn R mit Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiert ist, so ist es vorzugsweise mit Methyl- oder Ethylsubstituenten, insbesondere Methylsubstituenten, substituiert.

Wenn R mit Substituenten aus der Gruppe C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiert ist, so ist es vorzugsweise mit 1 Methoxy- oder Ethoxysubstituenten substituiert.

- Geeignete Alkohole sind zum Beispiel 2,2,2-Trifluorethanol, 1,1,2,2-Tetrafluorethanol, 1,1,2,2,2-Pentafluorethanol, 1,1,1-Trifluor-2-propanol, 1,1-Dimethyl-1-ethanol, 2-Propanol, 2,2,3,3,4,4,4-Heptafluor-1-butanol, 2,2,3,3,3-Pentafluor-1-propanol, 1-Propanol, 2-Butanol, 1,1-Dimethyl-1-propanol, iso-Butanol, 3-Methyl-2-butanol, 2-Propyn-1-ol, 2,2-Dimethyl-1-propanol, 3-Pentanol, 1-Butanol, 2,3-Dimethyl-2-butanol, 2-Pentanol, 3,3-Dimethyl-2-butanol, 2-Methyl-2-pentanol, 3-Methyl-3-pentanol, 2-Chlor-1-propanol, 2-Methyl-3-pentanol, 2-Chlor-1-ethanol, 1-Chlor-2-propanol, 2-Methyl-1-butanol, 2,3,3-Trimethyl-2-butanol, 3-Methyl-1-butanol, 4-Methyl-2-pentanol, 2,4-Dimethyl-2-pentanol, 3-Methyl-2-pentanol, 1-Methylcyclopentanol, 3-Hexanol, 2,2-Dimethyl-3-pentanol, 2,2-Dimethyl-1-butanol, 1-Pentanol, 4,4-Dimethyl-2-pentanol, 2,4-Dimethyl-3-pentanol, 2,3-Dimethyl-3-pentanol, 2,3-Dimethyl-2-pentanol, 2-Hexanol, Cyclopentanol, 2-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-3-pentanol, 3,3-Dimethyl-1-butanol, 3-Methyl-3-hexanol, 2-Ethyl-1-butanol, 2-Methyl-3-hexanol, 5-Methyl-3-hexanol, 2-Methyl-1-pentanol, 2,3-Dimethyl-1-butanol, 2,4-Dimethyl-2-hexanol, 5-Methyl-2-hexanol, 3,4-Dimethyl-3-hexanol, 4-Methyl-1-pentanol, 3-Methyl-2-hexanol, 3-Ethyl-2-pentanol, 2,4-Dimethyl-4-hexanol, 3-Methyl-1-pentanol, 1-Ethylcyclopentanol, 5-Methyl-3-heptanol, 4-Heptanol, 4-Methyl-3-heptanol, 2,2-Dimethyl-3-hexanol, 2-Methyl-2-heptanol, 3-Heptanol, 1-Hexanol, 2,3-Dimethyl-3-hexanol, 2-Heptanol, 3-Ethyl-3-hexanol, 2,5-Dimethyl-3-hexanol, 4,4-Dimethyl-1-pentanol, 2,4-Dimethyl-3-hexanol, 3-Methyl-3-heptanol, Cyclohexanol, 3-Chloro-1-propanol, 4-Methyl-4-heptanol, Cycloheptanol, 2,4-Dimethyl-1-pentanol, 2-Methyl-1-hexanol, 3-Methyl-4-heptanol, cis-2-Methylcyclohexanol, 3-Methyl-2-heptanol, 2-Methyl-4-heptanol, trans-2-Methylcyclohexanol, 2-Methyl-3-heptanol, 2,2,4-Trimethyl-1-pentanol, 1-Methylcyclohexanol, 1-Ethylcyclohexanol, Furfurylalkohol, cis-4-Methylcyclohexanol, trans-4-Methylcyclohexanol, 4-Methyl-2-heptanol, 5-Methyl-2-heptanol, 5-Methyl-1-hexanol, 3-Methyl-1-hexanol, 6-Methyl-2-heptanol, 2,4,4-Trimethyl-1-pentanol, 4-Methyl-1-hexanol, 3-Octanol, cis-3-Methylcyclohexanol, 1,3-Dichlor-2-propanol, trans-3-Methylcyclohexanol, 2,6-Dimethylcyclohexanol, 2-Methoxy-1-ethanol oder 2-Ethoxy-1-ethanol.
- Bevorzugte Alkohole sind 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, Isobutanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol, oder 2-Methoxyethanol und insbesondere bevorzugt sind 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, Isobutanol oder 3-Methyl-1-butanol.
- Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Alkylencarbonate sind Alkylencarbonat der allgemeinen Formel (II)



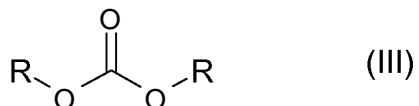
wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils unabhängig voneinander -(CR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>)<sub>m</sub>- mit m=1 bis 3 bedeuten, wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils unabhängig voneinander Wasserstoff, CrCl<sub>0</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-Ci<sub>0</sub>-Aryl bedeuten oder beide Reste R<sup>4</sup> gemeinsam einen C<sub>5</sub>-Ci<sub>0</sub>-Ring bilden.

5

Besonders bevorzugt als Alkylencarbonate werden Ethylenkarbonat und Propylenkarbonat eingesetzt.

Bei der Umesterungsreaktion wird die Ringstruktur des Alkylencarbonats aufgebrochen  
10 und die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> des Alkylencarbonats werden jeweils durch den Rest R des eingesetzten Alkohols substituiert. Hierbei ist es auch möglich, ein Gemisch mehrerer Alkohole einzusetzen, so dass die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> durch unterschiedliche Reste der Alkohole substituiert werden.

15 Die bei der Umesterung entstehenden Dialkylcarbonate sind im Allgemeinen solche der allgemeinen Formel (III),



20 wobei R gleich oder verschieden ist und der vorstehenden Definition des Restes R des Alkohols der Formel (I) entspricht.

Vorzugsweise ist R gleich.

25 Die Carbonate können symmetrisch oder auch unsymmetrisch sein. Die genannten Carbonate sind eine Auswahl der möglichen Kombinationen verschiedener Alkohole.

Bei der Umesterungsreaktion herstellbare Dialkylcarbonate sind zum Beispiel Di-(2,2,2-trifluorethyl)-carbonat, Di-(1,1,2,2-Tetrafluorethyl)-carbonat, Di-(1,1,2,2,2-Pentafluorethyl)-carbonat, Di-(1,1,1-trifluor-2-propyl)carbonat, Di-1,1-dimethyl-1-ethylcarbonat, Di-2-propylcarbonat, Di-(2,2,3,3,4,4,4-heptafluor-1-butyl)-carbonat, Di-(2,2,3,3,3-pentafluor-1-propyl)carbonat, Di-1-propylcarbonat, Di-2-butylcarbonat, Di-1,1-dimethyl-1-propylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Di-(3-methyl-2-butyl)-carbonat, Di-(2-propyn-1-ol)-carbonat, Di-(2,2-dimethyl-1-propyl)-carbonat, Di-3-pentylcarbonat, Di-1-butylcarbonat, Di-(2,3-dimethyl-2-butyl)-carbonat, Di-2-pentylcarbonat, Di-(3,3-dimethyl-2-butyl)-carbonat, Di-(2-methyl-2-pentyl)-carbonat, Di-(3-methyl-3-pentyl)-carbonat, Di-(2-chlor-1-propyl)-carbonat, Di-(2-methyl-3-pentyl)-carbonat, Di-(2-chlor-1-ethyl)-carbonat, Di-(1-chlor-2-propyl)-carbonat, Di-(2-methyl-1-butyl)-carbonat, Di-(2,3,3-trimethyl-2-butyl)-carbonat, Di-(3-methyl-1-butyl)-carbonat, Di-(4-methyl-2-

pentyl)-carbonat, Di-(2,4-dimethyl-2-pentyl)-carbonat, Di-(3-methyl-2-pentyl)-carbonat, Di-(1-methylcyclopentyl)-carbonat, Di-(3-hexyl)-carbonat, Di-(2,2-dimethyl-3-pentyl)-carbonat, Di-(2,2-dimethyl-1-butyl)-carbonat, Di-1-pentylcarbonat, Di-(4,4-dimethyl-2-pentyl)-carbonat, Di-(2,4-dimethyl-3-pentyl)-carbonat, Di-(2,3-dimethyl-3-pentyl)-carbonat, Di-(2,3-dimethyl-2-pentyl)-carbonat, Di-2-hexylcarbonat, Di-cyclopentylcarbonat, Di-(2-methyl-2-hexyl)-carbonat, Di-(3-ethyl-3-pentyl)-carbonat, Di-(3,3-dimethyl-1-butyl)-carbonat, Di-(3-methyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(2-ethyl-1-butyl)-carbonat, Di-(2-methyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(5-methyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(2-methyl-1-pentyl)-carbonat, Di-(2,3-Dimethyl-1-butyl)-carbonat, Di-(2,4-dimethyl-2-hexyl)-carbonat, Di-(5-methyl-2-hexyl)-carbonat, Di-(3,4-dimethyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(4-methyl-1-pentyl)-carbonat, Di-(3-methyl-2-hexyl)-carbonat, Di-(3-ethyl-2-pentyl)-carbonat, Di-(2,4-dimethyl-4-hexyl)-carbonat, Di-(3-methyl-1-pentyl)-carbonat, Di-(1-ethylcyclopentyl)-carbonat, Di-(5-methyl-3-heptyl)-carbonat, Di-(4-heptyl)-carbonat, Di-(4-methyl-3-heptyl)-carbonat, Di-(2,2-dimethyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(2-methyl-2-heptyl)-carbonat, Di-(3-heptyl)-carbonat, Di-(1-hexyl)-carbonat, Di-(2,3-dimethyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(2-heptyl)-carbonat, Di-(3-ethyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(2,5-dimethyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(4,4-dimethyl-1-pentyl)-carbonat, Di-(2,4-dimethyl-3-hexyl)-carbonat, Di-(3-methyl-3-heptyl)-carbonat, Di-(cyclohexyl)-carbonat, Di-(3-chloro-1-propyl)-carbonat, Di-(4-methyl-4-heptyl)-carbonat, Di-(cycloheptyl)-carbonat, Di-(2,4-dimethyl-1-pentyl)-carbonat, Di-(2-methyl-1-hexyl)-carbonat, Di-(3-methyl-4-heptyl)-carbonat, Di-(cis-2-methylcyclohexyl)-carbonat, Di-(2-methylcyclohexyl)-carbonat, Di-(3-methyl-2-heptyl)-carbonat, Di-(2-methyl-4-heptyl)-carbonat, Di-(trans-2-methylcyclohexyl)-carbonat, Di-(3-hydroxy-2-methyl propionaldehyde)-carbonat, Di-(2-methyl-heptyl-3)-carbonat, Di-(2,2,4-trimethyl-1-pentyl)-carbonat, Di-(1-methylcyclohexyl)-carbonat, Di-(1-ethylcyclohexanol)-carbonat, Di-(2-hexyn-1-ol)-carbonat, Di-(2-furanmethyl)-carbonat, Di-(cis-4-methylcyclohexyl)-carbonat, Di-(trans-4-methylcyclohexyl)-carbonat, Di-(4-methyl-2-heptyl)-carbonat, Di-(5-methyl-2-heptyl)-carbonat, Di-(5-methyl-1-hexyl)-carbonat, Di-(3-methyl-1-hexyl)-carbonat, Di-(6-methyl-2-heptyl)-carbonat, Di-(2,4,4-trimethyl-1-pentyl)-carbonat, Di-(4-methyl-1-hexyl)-carbonat, Di-(3-octyl)-carbonat, Di-(cis-3-methylcyclohexyl)-carbonat, Di-(1,3-dichlor-2-propyl)-carbonat, Di-(trans-3-methylcyclohexyl)-carbonat, Di-(2,6-dimethylcyclohexyl)-carbonat, Di-2-methoxyethylcarbonat oder Di-2-ethoxyethylcarbonat.

Bevorzugte Dialkylcarbonate sind Di-1-propylcarbonat, Di-1-butylcarbonat, Di-1-pentylcarbonat, Di-1-hexylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Di-2-methyl-1-butylcarbonat, Di-3-methylbutylcarbonat oder Di-2-methoxyethylcarbonat.

Besonders bevorzugt ist das Dialkylcarbonat Di-1-propylcarbonat, Di-1-butylcarbonat, Di-1-pentylcarbonat, Diisobutylcarbonat, Di-3-methyl-1-butylcarbonat oder Di-2-methoxyethylcarbonat.

Die bei der Umesterung mit den Hydroxyl-Gruppen der eingesetzten Alkohole freiwerdenden Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> bilden einen Alkylenglykol der allgemeinen Formel (IV)



5

Die Reste R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind hier die gleichen wie vorstehend bei den Alkylencarbonaten beschrieben.

Wenn dem Verfahren ein Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol 10 enthaltender Strom zugeführt wird, so enthält dieser im Allgemeinen 0,5 bis 70 Gew.-% Dialkylcarbonat, 1 bis 50 Gew.-% Alkylencarbonat, 1 bis 40 Gew.-% Alkylenglykol und 10 bis 95 Gew.-% Alkohol. Mehr bevorzugt enthält der Stoffstrom 1 bis 50 Gew.-% Dialkylcarbonat, 2 bis 30 Gew.-% Alkylencarbonat, 2 bis 30 Gew.-% Alkylenglykol und 20 bis 90 Gew.-% Alkohol. Insbesondere enthält der Stoffstrom 5 bis 40 Gew.-% Dialkylcarbonat, 5 bis 30 Gew.-% Alkylencarbonat, 2 bis 15 Gew.-% Alkylenglykol und 40 bis 80 Gew.-% Alkohol.

Zusätzlich kann der Stoffstrom, insbesondere bei einer homogenen katalysierten Umesterungsreaktion weniger als 10 Gew.-%, mehr bevorzugt 5 bis 0,0001 Gew.-% und 20 insbesondere 2 bis 0,001 Gew.-% Katalysator enthalten.

Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Figuren dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert.

25 Es zeigen:

Figur 1 ein Flussdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer ersten Ausführungsform,

30 Figur 2 ein Flussdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer zweiten Ausführungsform,

Figur 1 zeigt ein Flussdiagramm des erfindungsgemäßen Verfahrens einer ersten Ausführungsform.

35

Ein aufzubereitender Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltender Stoffstrom wird einer ersten Destillationsstufe zugeführt. Die erste Destillationsstufe umfasst in der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform eine Trennwandkolonne 1. Der Zulauf des Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Stoffstroms ist dabei als Seitenzulauf 3 zur Trennwandkolonne 1 gestaltet. In der Trennwandkolonne 1 wird destillativ ein Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als

Heteroazeotrop enthaltender Stoffstrom abgetrennt. Dieser wird über einen Seitenabzug 5 entnommen. Am Kopf der Trennwandkolonne fällt ein Alkohol enthaltender Kopfstrom 7 an. Am Sumpf der Trennwandkolonne 1 wird ein Homoazeotrop bildender Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltender Stoffstrom als Sumpfstrom 9 entnommen. Der als Sumpfstrom 9 entnommene Homoazeotrop bildende Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltende Stoffstrom wird einer zweiten Destillationsstufe 11 zugeführt. Die zweite Destillationsstufe 11 umfasst dabei eine Destillationskolonne. In der zweiten Destillationsstufe 11 wird der Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltende Stoffstrom in einen Alkylencarbonat enthaltenden Sumpfstrom 13 und einen Alkylen-glykol und Dialkylcarbonat enthaltenden Kopfstrom 15 getrennt. Um das als Homoazeotrop vorliegende Gemisch aus Alkylencarbonat und Alkylenglykol in der zweiten Destillationsstufe 11 zu trennen, wird der zweiten Destillationsstufe 11 zusätzlich Dialkylcarbonat zugeführt. Die Zufuhr erfolgt dabei in der hier dargestellten Ausführungsform über einen Seitenzulauf 17 oberhalb des Zulaufs 9 des Gemisches aus Alkylen-glykol und Alkylencarbonat. Das am Sumpf der zweiten Destillationsstufe 11 anfallende Alkylencarbonat wird ebenso wie der am Kopf der Trennwandkolonne anfallende Alkohol in einen Reaktor 19 zurückgeführt, in dem das Alkylencarbonat und der Alkohol in einer Umesterungsreaktion zu Dialkylcarbonat und Alkylenglykol reagieren. Die Reaktion ist eine Gleichgewichtsreaktion, so dass dem Reaktor 19 der Dialkylcarbonat, 20 Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom entnommen wird, der in die Trennwandkolonne 1 zurückgeführt wird. Bei der Reaktion umgesetzter Alkohol wird über einen ersten Zulauf 21 und umgesetztes Alkylencarbonat über einen zweiten Zulauf 23 dem Reaktor 19 zugeführt. Der Alkohol kann dabei, wie in Figur 1 dargestellt, in den Rücklauf des Kopfstroms 7 zugeführt werden und das Alkylencarbonat in den Rücklauf des Alkylencarbonats aus der zweiten Destillationsstufe 11. Auch ist es möglich, jeweils separat die einzelnen Stoffströme in den Reaktor zuzuführen. Bevorzugt ist es jedoch, alle in den Reaktor 19 zugeführten Stoffströme in einer Mischungsstelle zu mischen und gemeinsam in den Reaktor 19 einzuleiten. Die Mischung kann dabei einfach durch einmündende Rohrleitungen in eine zentrale Zuführleitung in 30 den Reaktor 19 erfolgen. Der als Seitenabzug 5 aus der Trennwandkolonne 1 entnommene Dialkylcarbonat und Alkylencarbonat in Form des Heteroazeotrops enthaltende Stoffstrom wird einer Vorrichtung zur Phasentrennung 25 zugeführt. Als Vorrichtung zur Phasentrennung 25 kann zum Beispiel ein Settier eingesetzt werden. In der Vorrichtung zur Phasentrennung 25 wird das Heteroazeotrop aus Dialkylcarbonat und 35 Alkylenglykol in einen im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom 27 und einen im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden zweiten Rohproduktstrom 29 getrennt. Ein Teil des im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms 27 wird abgezweigt und über den Zulauf für Dialkylcarbonat 17 in die zweite Destillationsstufe 11 geleitet.

Der im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltende erste Rohproduktstrom 27 wird zur weiteren Aufbereitung in eine Destillationskolonne 31 geleitet. In der Destillationskolonne 31 erfolgt eine destillative Auftrennung des im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms in einen Dialkylcarbonat enthaltenden Produktstrom 33, der als Sumpfstrom der Destillationskolonne 31 entnommen wird, und einen im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden Kopfstrom, der in die Vorrichtung zur Phasentrennung 25 zurückgeführt wird. Das in der Destillationskolonne 31 abgetrennte Alkylenglykol ist dabei als Verunreinigung in dem im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom 27 enthalten.

10

Da der im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltende zweite Rohproduktstrom 29 als Verunreinigung auch Dialkylcarbonat enthält, wird dieser ebenfalls einer Destillationskolonne 35 zugeführt. In der Destillationskolonne 35 wird ein Alkylenglykol enthaltender Produktstrom 37 abgetrennt und ein im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltender Stoffstrom wird in die Vorrichtung zur Phasentrennung 25 zurückgeführt. Hierbei ist es möglich, die Rückführströme aus den Destillationskolonnen 31, 35 zu mischen und gemeinsam in die Vorrichtung zur Phasentrennung 25 zurückzuführen. Die Rückführströme aus den Destillationskolonnen 31, 35 können auch weiterhin mit dem aus der Trennwandkolonne 1 abgetrennten Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom gemischt werden. Ebenfalls in die Vorrichtung zur Phasentrennung 25 zurückgeführt wird der am Kopf der zweiten Destillationsstufe 11 abgezogene Alkylenglykol und Dialkylcarbonat enthaltende Kopfstrom. Die jeweils der Vorrichtung zur Phasentrennung 25 zugeführten Stoffströme können dabei vor der Zuleitung gemischt werden oder als separate Zuläufe zugeführt werden. Auch ist es möglich, einzelne Stoffströme zu mischen und mehrere Zuläufe vorzusehen.

Alternativ zu der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform, bei der die erste Destillationsstufe in Form einer Trennwandkolonne 1 gestaltet ist, ist es auch möglich, die Trennwandkolonne 1 durch zwei Destillationskolonnen zu ersetzen. In diesem Fall wird der ersten Destillationskolonne der Dialkylcarbonat, Alkylenglykol, Alkylencarbonat und Alkohol enthaltende Stoffstrom zugeführt und in einen Dialkylcarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Kopfstrom und einen Homoazeotrop bildenden Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltenden Sumpfstrom getrennt, wobei der Homoazeotrop bildende Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltende Sumpfstrom der zweiten Destillationsstufe 11 zugeführt wird. Der Dialkylcarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Kopfstrom wird in eine zweite Destillationskolonne der ersten Destillationsstufe geleitet, in der dieser in den der Vorrichtung zur Phasentrennung 25 zugeführten Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom als Sumpfstrom und einen Alkohol enthaltenden Kopfstrom, der in den Reaktor 19 zurückgeführt wird, getrennt wird.

Weiterhin ist es möglich, an Stelle des separaten Reaktors 19 eine Reaktivdestillation vorzusehen, wobei der Reaktivdestillation der Alkohol und das Alkylencarbonat zugeführt werden und der zu trennende Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in der Reaktivdestillationskolonne erzeugt und direkt  
5 getrennt wird.

In Figur 2 ist das erfindungsgemäße Verfahren in einer alternativen Ausführungsform dargestellt.

10 Die in Figur 2 dargestellte Ausführungsform unterscheidet sich von der in Figur 1 dargestellten Ausführungsform unter anderem dadurch, dass der ersten Destillationsstufe ein Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden Rohproduktstroms 27 in Form des Stromes 17 als Schleppmittel zugeführt wird. Hierdurch kann in der ersten Destillationskolonne 39 der ersten Destillationsstufe bereits ein Alkylencarbonat enthaltender Stoffstrom 13  
15 abgetrennt werden und es fällt kein Homoazeotrop aus Alkylenglykol und Alkylencarbonat an. Daher kann auf die zweite Destillationsstufe 11 verzichtet werden. In Figur 2 ist die erste Destillationsstufe mit zwei Destillationskolonnen 39 und 41 dargestellt. Alternativ ist es auch möglich, die zwei Destillationskolonnen 39 und 41, die in Figur 2  
20 dargestellt sind, durch eine Trennwandkolonne 1 zu ersetzen. In diesem Fall wird der Dialkylcarbonat enthaltende Strom der Trennwandkolonne im Zulauf zugeführt und der Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltende Stoffstrom fällt nicht  
als Sumpf einer zweiten Destillationskolonne sondern, wie in Figur 1 dargestellt, als Seitenabzug der Trennwandkolonne an.

## 25 Beispiele

In den Beispielen angegebene Prozentangaben sind - sofern nicht anders bezeichnet - Gewichtsprozente.

### 30 Beispiel 1:

2,63 kg/h Ethylenkarbonat werden mit 6,65 kg/h iso-Butanol (Molverhältnis iso-Butanol zu Ethylenkarbonat 3:1) bei 140 °C in Gegenwart von 0,5 mol% (bezogen auf Ethylenkarbonat) Natriumisobutylat als Katalysator in einem Rohrreaktor zu 2,5 kg/h  
35 Diisobutylkarbonat und 0,93 kg/h Monoethylenglykol umgesetzt.

Der Reaktionsaustrag wird in eine Trennwandkolonne geleitet, die bei einem Kopfdruck von 80 mbar (absolut) betrieben wird. Die Destillation wird kontinuierlich bei einer Sumpftemperatur von 170 °C und einem Rücklaufverhältnis von 0,76 g/g betrieben.

Man erhält 2,38 kg/h flüssigen Sumpf Produktes mit einer Zusammensetzung von 57,5 % Ethylencarbonat, 20,5 % Monoethylenglykol, 15,1 % Diisobutylcarbonat und 0,55 % Natriumisobutylat. Der Rest besteht vorwiegend aus höheren Ethylenglykolen.

- 5 Am Kopf erhält man 7,97 kg/h eines Dampfstroms mit einer Zusammensetzung von 99,91 % iso-Butanol, 100 ppm Diisobutylcarbonat und Wasser, welcher kondensiert wird und in den Reaktor bzw. als Rücklauf in die Kolonne zurückgeführt wird. Ein Teil des Stromes wird ausgeschleust, um Wasser aus dem System zu entfernen.
- 10 Im Seitenabzug der Trennwandkolonne werden 2,58 kg/h eines flüssigen, zweiphasigen Stroms entnommen, der eine Zusammensetzung von 83 % Diisobutylcarbonat und 17% Monoethylenglykol enthält. Dieser Strom wird einem Phasenscheider zugeführt. Die Phasentrennung in eine diisobutylcarbonatreiche Phase mit 98,5 % Diisobutylcarbonat und in eine monoethylenglykolreiche Phase mit 97,6 % Monoethylenglykol wird bei 40 °C durchgeführt.  
15

3,15 kg/h der diisobutylcarbonatreichen Phase werden in eine Kolonne geführt und bei einer Sumpftemperatur von 125 °C und einem Kopfdruck von 130 mbar destilliert. Man erhält 2,5 kg/h flüssiges Sumpfprodukt mit einer Zusammensetzung von 99,94 %

- 20 Diisobutylcarbonat und 600 ppm Monoethylenglykol. Am Kopf werden 0,65 kg/h Dampfstrom mit einer Zusammensetzung von 2,2 % iso-Butanol, 4,9% Monoethylenglykol und 92,9 % Diisobutylcarbonat entnommen, kondensiert und in die Phasentrennung zurückgeführt.

- 25 2,82 kg/h der diisobutylcarbonatreichen Phase werden in den oberen Teil einer Kolonne zur Auftrennung des Monoethylenglykols und Ethylencarbonat enthaltenden Sumpfstromes der Trennwandkolonne geleitet. Die Kolonne wird bei einem Kopfdruck von 70 mbar und einer Sumpftemperatur von 159 °C betrieben. Man erhält 1,53 kg/h eines flüssigen Sumpfstromes mit der Zusammensetzung von 89,2 % Ethylencarbonat und  
30 0,9 % Katalysator sowie höheren Ethylenglykolen, welcher in den Reaktor zurückgeführt wird. Ein Teil des Sumpfstromes wird ausgeschleust, um höhere Ethylenglykole aus dem System zu entfernen.

- 35 Am Kopf der Kolonne werden 3,67 kg/h eines Dampfstromes mit der Zusammensetzung von 85,6 % Diisobutylcarbonat, 14,0 % Monoethylenglykol und 0,4 % iso-Butanol erhalten, welcher kondensiert wird und der Phasentrennung zugeführt wird.

- 40 Die monoethylenglykolreiche Phase wird mit einem Massenstrom von 0,95 kg/h in einer Kolonne bei einem Kopfdruck von 130 mbar und einer Sumpftemperatur von 139 °C reindestilliert. Man erhält 0,93 kg/h eines flüssigen Sumpfstromes mit der Zusammensetzung von 99,9 % Monoethylenglykol und 0,1 % Ethylencarbonat.

Am Kopf werden 0,03 kg/h eines Dampfstromes mit der Zusammensetzung von 39 % iso-Butanol, 40,1 % Diisobutylcarbonat und 20,9% Monoethylenglykol entnommen, kondensiert und in die Phasentrennung zurückgeführt.

5

Beispiel 2:

- Die Reaktion findet unter den gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1 beschrieben statt. Der Reaktionsaustrag wird zusammen mit 4 kg/h der diisobutylcarbonatreichen Phase aus dem Phasenscheider in eine Destillationskolonne geleitet, die bei einem Kopfdruck von 25 mbar betrieben wird. Die Destillation wird kontinuierlich bei einer Sumpftemperatur von 178 °C und einem Rücklaufverhältnis von 0,44 g/g betrieben.
- Am Sumpf der Kolonne erhält man 2,17 kg/h eines flüssigen Sumpfstromes mit einer Zusammensetzung von 92,3 % Ethylencarbonat, 0,3 % Diisobutylcarbonat, 0,49 % Natriumisobutylat und restlichen höheren Ethylenglykolen, welcher in den Reaktor zurückgeführt wird.
- Am Kopf der Kolonne erhält man 15 kg/h eines Dampfstroms mit einer Zusammensetzung von 35,1 % iso-Butanol, 57,5 % Diisobutylcarbonat und 7,4 % Monoethylenglykol, welcher kondensiert wird und in eine Kolonne zur Auftrennung von iso-Butanol und dem Diisobutylcarbonat-Monoethylenglykol-Azeotrop geleitet wird.
- Die Destillation in der Kolonne erfolgt bei einem Kopfdruck von 200 mbar und einer Sumpftemperatur von 124 °C. Man erhält 4,1 kg/h eines Dampfstromes mit einer Zusammensetzung von 99 % iso-Butanol, 0,9 % Diisobutylcarbonat und Wasser, welcher kondensiert und in den Reaktor (1) zurückgeführt wird. Ein Teil des Kopfstromes wird ausgeschleust, um Wasser aus dem System zu entfernen.
- Am Sumpf der Kolonne erhält man 6,79 kg/h eines zweiphasigen Sumpfstromes mit einer Zusammensetzung von 87,7 % Diisobutylcarbonat, 11,3 % Monoethylenglykol und 1 % iso-Butanol, welcher in einen Phasenscheider geleitet wird. Die Phasentrennung in eine diisobutylcarbonatreiche Phase mit 97,02 % Diisobutylcarbonat und in eine monoethylenglykolreiche Phase mit 94,5 % Monoethylenglykol wird bei 40 °C durchgeführt.
- 2,57 kg/h der diisobutylcarbonatreichen Phase werden in eine Kolonne geführt und bei einer Sumpftemperatur von 124 °C und einem Kopfdruck von 130 mbar destilliert. Man erhält 2,0 kg/h flüssiges Sumpfprodukt mit einer Zusammensetzung von 99,99 % Diisobutylcarbonat und 30 ppm Ethylencarbonat. Am Kopf werden 0,57 kg/h Dampf-

ström mit der Zusammensetzung von 7,6 % iso-Butanol, 87,2 % Diisobutylcarbonat und 5,2 % Monoethylenglykol entnommen, kondensiert und in die Phasentrennung zurückgeführt.

- 5 4,1 kg/h der diisobutylcarbonatreichen Phase aus dem Phasenscheider werden in den Zulauf der Kolonne zur Abtrennung des Monoethylenglykols vom Ethylenkarbonat geleitet.

Die monoethylenglykolreiche Phase aus dem Phasenscheider wird mit einem Massenström von 0,76 kg/h in einer Kolonne bei einem Kopfdruck von 130 mbar und einer Sumpftemperatur von 139 °C reindestilliert. Man erhält 0,72 kg/h eines flüssigen Sumpfstromes mit der Zusammensetzung von 99,99 % Monoethylenglykol und 60 ppm Ethylenkarbonat. Am Kopf der Kolonne werden 0,05 kg/h eines Dampfstromes mit der Zusammensetzung 23,8% Diisobutylcarbonat, 66 % iso-Butanol und 10,2% Monoethylenglykol entnommen, kondensiert und in die Phasentrennung zurückgeführt.

Beispiel 3:

2,45 kg/h Ethylenkarbonat werden mit 5 kg/h 1-Propanol (Molverhältnis 1-Propanol zu Ethylenkarbonat 3:1) bei 140 °C in Gegenwart von 0,5 mol% (bezogen auf Ethylenkarbonat) Natriumisobutylat als Katalysator in einem Rohrreaktor zu 2,1 kg/h Dipropylcarbonat und 0,89 kg/h Monoethylenglykol umgesetzt.

Der Reaktionsaustrag wird in eine Trennwandkolonne geleitet, die bei einem Kopfdruck von 150 mbar betrieben wird. Die Destillation wird kontinuierlich bei einer Sumpftemperatur von 152 °C und einem Rücklaufverhältnis von 0,76 g/g betrieben.

Am Sumpf der Trennwandkolonne erhält man 1,89 kg/h eines flüssigen Sumpfproduktes mit einer Zusammensetzung von 62,4 % Ethylenkarbonat und 37,6% Monoethylenglykol.

Am Kopf der Trennwandkolonne erhält man 5,8 kg/h eines Dampfstromes mit der Zusammensetzung 99,9 % 1-Propanol und 0,1 % Dipropylcarbonat, welcher kondensiert wird und in die Reaktion bzw. als Rücklauf in die Kolonne zurückgeführt wird.

35 Im Seitenabzug der Trennwandkolonne werden 2,28 kg/h eines flüssigen, zweiphasigen Stroms entnommen, der eine Zusammensetzung von 92 % Dipropylcarbonat und 8 % Monoethylenglykol enthält. Dieser Strom wird einem Phasenscheider zugeführt. Die Phasentrennung in eine dipropylcarbonatreiche Phase mit 98,2 % Dipropylcarbonat und in eine monoethylenglykolreiche Phase mit 97 % Monoethylenglykol wird bei 40 °C durchgeführt.

- 3,36 kg/h der dipropylcarbonatreichen Phase aus dem Phasenscheider werden in eine Kolonne geführt und bei einer Sumpftemperatur von 127 °C und einem Kopfdruck von 300 mbar destilliert. Man erhält 2,1 kg/h flüssiges Sumpfprodukt mit einer Zusammensetzung von 99,9 % Dipropylcarbonat und 100 ppm Monoethylenglykol. Am Kopf der Kolonne werden 1,3 kg/h Dampfstrom mit einer Zusammensetzung von 0,1% 1-Propanol, 4,4 % Monoethylenglykol und 95,5 % Dipropylcarbonat entnommen, kondensiert und in die Phasentrennung zurückgeführt.
- 10 14 kg/h der dipropylcarbonatreichen Phase aus dem Phasenscheider werden in den oberen Teil einer Kolonne zur Auftrennung des Ethylencarbonat-Monoethylenglykol-Gemisches, welches am Sumpf der Trennwandkolonne erhalten wird, geführt.
- 15 Die Kolonne wird bei einem Kopfdruck von 70 mbar und einer Sumpftemperatur von 159 °C betrieben. Man erhält 1,2 kg/h eines flüssigen Sumpfstromes mit der Zusammensetzung von 99,9 % Ethylencarbonat und 0,1 % Katalysator sowie höheren Ethylenglykolen, welcher in den Reaktor zurückgeführt wird. Ein Teil des Sumpfstromes wird ausgeschleust, um höhere Ethylenglykole aus dem System zu entfernen.
- 20 Am Kopf der Kolonne erhält man 15,8 kg/h eines Dampfstroms mit einer Zusammensetzung von 93,5 % Dipropylcarbonat, 6,4 % Monoethylenglykol, 800 ppm Ethylencarbonat und 440 ppm 1-Propanol, welcher kondensiert wird und in die Phasentrennung bzw. als Rücklauf in die Kolonne zurückgeführt wird.
- 25 Die monoethylenglykolreiche Phase aus dem Phasenscheider wird mit einem Massenstrom von 0,92 kg/h in einer Kolonne bei einem Kopfdruck von 100 mbar und einer Sumpftemperatur von 161 °C reindestilliert. Man erhält am Sumpf 0,89 kg/h Monoethylenglykol mit einer Zusammensetzung von 99,9 % und 0,1% Ethylencarbonat. Am Kopf der Kolonne erhält man 0,03 kg/h eines Dampfstroms mit einer Zusammensetzung von 89,6 % Dipropylcarbonat, 7,2 % Monoethylenglykol und 3,2 % 1-Propanol, welcher kondensiert wird und in die Phasentrennung zurückgeführt wird.

Bezugszeichenliste

- 5    1    Trennwandkolonne  
3    Seitenzulauf  
5    Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltender Stoffstrom  
7    Alkohol enthaltender Kopfstrom  
9    Homoazeotrop bildender Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltender  
10   Sumpfstrom  
11   Zweite Destillationsstufe  
13   Alkylencarbonat enthaltender Sumpfstrom  
15   Alkylenglykol und Dialkylcarbonat enthaltender Kopfstrom  
17   Seitenzulauf  
15   19   Reaktor  
21   erster Zulauf  
23   zweiter Zulauf  
25   Vorrichtung zur Phasentrennung  
27   Im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltender erster Rohproduktstrom  
20   29   Im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltender zweiter Rohproduktstrom  
31   Destillationskolonne  
33   Dialkylcarbonat enthaltender Produktstrom  
35   Destillationskolonne  
37   Alkylenglykol enthaltender Produktstrom  
25   39   Erste Destillationskolonne  
41   Zweite Destillationskolonne

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung eines Dialkylcarbonats und eines Alkylenglykols aus einem Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Stoffstrom, folgende Schritte umfassend:
  - (a) Destillative Abtrennung eines Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstroms (5) aus dem Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Stoffstrom in einer ersten Destillationsstufe (1),
  - (b) Trennung des Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstroms (5) in einen im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom (27) und einen im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden zweiten Rohproduktstrom (29) in einer Vorrichtung zur Phasentrennung (25).
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Destillationsstufe eine Reaktivdestillation umfasst, der Alkylencarbonat und Alkohol als Edukte zugegeben werden, die in einer Gleichgewichtsreaktion zu Dialkylcarbonat und Alkylenglykol umgesetzt werden, wobei der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom erzeugt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der ersten Destillationsstufe (1) der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom zugeführt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Destillationsstufe eine Trennwandkolonne (1) umfasst, in der der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in einen Alkohol enthaltenden Kopfstrom (7), einen Homoazeotrop bildenden Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltenden Stoffstrom als Sumpfstrom (9) und den Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom (5), der als Seitenstrom abgezogen wird, getrennt wird, oder dass die erste Destillationsstufe zwei Destillationskolonnen umfasst, wobei in einer ersten Destillationskolonne der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in einen Dialkylcarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltenden Kopfstrom und einen Homoazeotrop bildenden Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltenden Sumpfstrom und in einer zweiten Destillationskolonne

der Dialkylcarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Kopfstrom der ersten Destillationskolonne in einen Alkohol enthaltenden Kopfstrom und den Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom als Sumpfstrom getrennt wird.

5

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Homoazeotrop bildende Alkylencarbonat und Alkylenglykol enthaltende Stoffstrom (9) und ein Teil des im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms als Schleppmittel einer zweiten Destillationsstufe (11) zugeführt wird, und der

10

zweiten Destillationsstufe (11) ein Alkylencarbonat enthaltender Sumpfstrom (13) und ein Dialkylcarbonat und Alkylenglykol enthaltender Kopfstrom (15) entnommen wird.

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

15

die erste Destillationsstufe eine Trennwandkolonne umfasst, in der der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in einen Alkylencarbonat enthaltenden Sumpfstrom, einen Alkohol enthaltenden Kopfstrom und den als Seitenstrom abgezogenen Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom getrennt wird, oder dass die

20

erste Destillationsstufe eine erste Destillationskolonne (39) umfasst, in der der Dialkylcarbonat, Alkylencarbonat, Alkylenglykol und Alkohol enthaltende Stoffstrom in einen Alkylencarbonat enthaltenden Sumpfstrom (13) und einen Dialkylcarbonat, Alkohol und Alkylenglykol enthaltenden Kopfstrom getrennt wird, und eine zweite Destillationskolonne (41), in der der Dialkylcarbonat, Alkohol und

25

Alkylenglykol enthaltende Kopfstrom der ersten Destillationskolonne (39) in einen Alkohol enthaltenden Kopfstrom (7) und den Dialkylcarbonat und Alkylenglykol als Heteroazeotrop enthaltenden Stoffstrom (5) als Sumpfstrom getrennt wird, wobei der ersten Destillationsstufe zusätzlich ein Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms als Schleppmittel zugegeben wird.

30

7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms dem Zulauf zur ersten Destillationsstufe zugemischt wird.

35

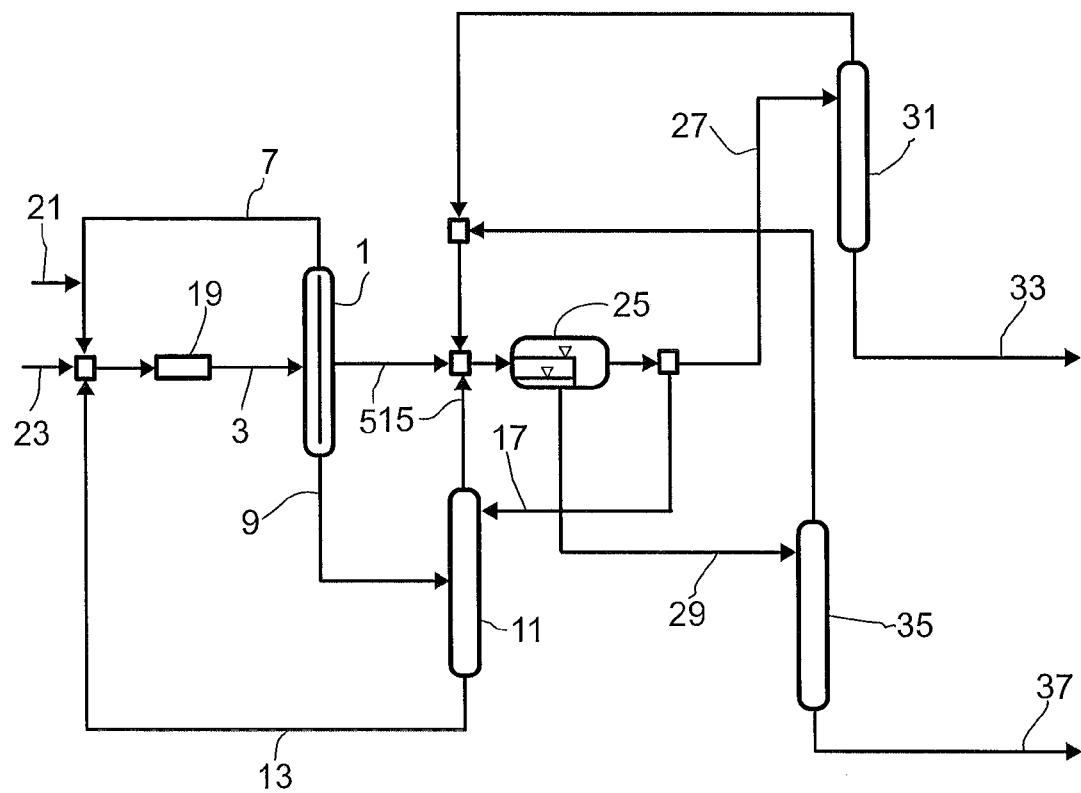
8. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Teil des Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstroms auf der Zulaufseite der Trennwandkolonne oder der ersten Destillationskolonne zugegeben wird.

40

9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltende erste Rohproduktstrom (27) einer destillativen Aufbereitung (31) zugeführt wird, in der aus dem im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom (27) noch enthaltenes Alkylenglykol abgetrennt wird, um einen Dialkylcarbonat enthaltenden Produktstrom (33) zu erhalten.  
5
10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem im Wesentlichen Dialkylcarbonat enthaltenden ersten Rohproduktstrom (27) abgetrennte Alkylenglykol in die Vorrichtung zur Phasentrennung (25) in Schritt (b) zugeführt wird.  
10
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass der im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltende zweite Rohproduktstrom (29) einer destillativen Aufbereitung (35) zugeführt wird, in der aus dem im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden Rohproduktstrom (29) noch enthaltenes Dialkylcarbonat abgetrennt wird, um einen Alkylenglykol enthaltenden Produktstrom (37) zu erhalten.  
15
- 20 12. Verfahren gemäß Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem im Wesentlichen Alkylenglykol enthaltenden zweiten Rohproduktstrom (29) abgetrennte Dialkylcarbonat in die Vorrichtung zur Phasentrennung (25) in Schritt (b) zugeführt wird.
- 25 13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol n-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, 2-Methyl-1-butanol, 3-Methyl-1-butanol oder 2-Methoxy-1-ethanol ist.
- 30 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Alkylencarbonat Ethylenkarbonat oder Propylenkarbonat ist.

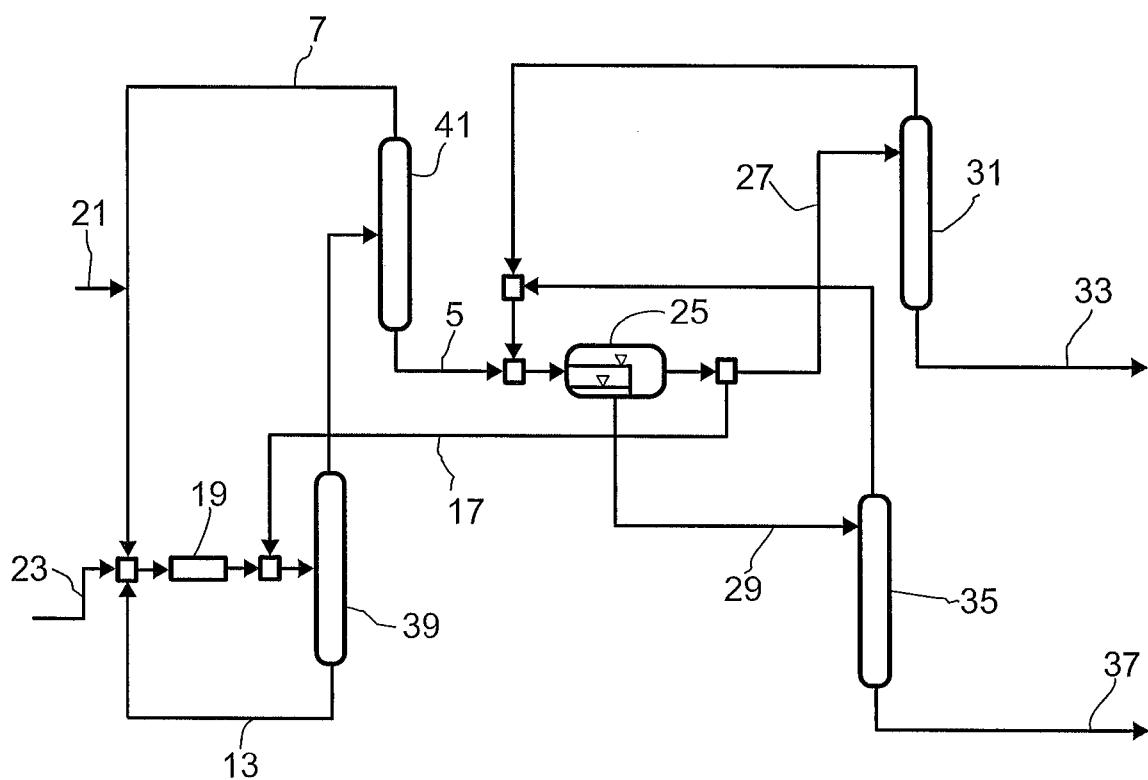
1/2

FIG.1.



2/2

FIG.2



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/074478

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	C07C68/08	C07C68/06	C07C69/96	C07C29/80
	C07C31/20	B01D3/14	B01D3/40	C07C29/86 B01D3/00

ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)

C07C B01D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal , WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to Claim No.
A	US 2003/078448 A1 (BUCHANAN J SCOTT [US] ET AL) 24 April 2003 (2003-04-24) cited in the application Claims ; figures Paragraph [0045] ----- US 3 642 858 A (FREVEL LUDO K ET AL) 15 February 1972 (1972-02-15) examples -----	1
A		1



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"&" document member of the same patent family

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

9 January 2013

15/01/2013

Name and mailing address of the ISA/  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kardinal , Si egmar

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No  
**PCT/EP2012/074478**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2003078448	A I 24-04-2003	EP 1434754 A I US 2003078448 A I WO 03033450 A I	07-07-2004 24-04-2003 24-04-2003
US 3642858	A 15-02-1972	NONE	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/074478

<b>A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b>				
INV.	C07C68/08 C07C31/20	C07C68/06 B01D3/14	C07C69/96 B01D3/40	C07C29/80 B01D3/00
ADD.				C07C29/86

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte MindestprUfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
C07C B01D

Recherchierte, aber nicht zum MindestprUfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 2003/078448 A1 (BUCHANAN J SCOTT [US] ET AL) 24. April 2003 (2003-04-24) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche; Abbildungen Absatz [0045] ----- A US 3 642 858 A (FREVEL LUDO K ET AL) 15. Februar 1972 (1972-02-15) Bei spi e le -----	1
		1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Januar 2013	15/01/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter  Kardi n al , Si egmar
--	--

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/074478

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2003078448	A I 24-04-2003	EP 1434754 A I US 2003078448 A I WO 03033450 A I	07-07-2004 24-04-2003 24-04-2003
US 3642858	A 15-02-1972	KEINE	