(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7569448号
(P7569448)

(45)発行日　令和6年10月17日(2024.10.17)

(24)登録日　令和6年10月8日(2024.10.8)

(51)国際特許分類		FI		
C07C 68/08 (2006.01)		C07C	68/08	
C07C 69/96 (2006.01)		C07C	69/96	Z

請求項の数　32　（全45頁）

(21)出願番号	特願2023-517489(P2023-517489)
(86)(22)出願日	令和4年4月22日(2022.4.22)
(86)国際出願番号	PCT/JP2022/018599
(87)国際公開番号	WO2022/230776
(87)国際公開日	令和4年11月3日(2022.11.3)
審査請求日	令和5年10月20日(2023.10.20)
(31)優先権主張番号	特願2021-75935(P2021-75935)
(32)優先日	令和3年4月28日(2021.4.28)
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)

(73)特許権者　000000033
旭化成株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
(74)代理人　100079108
弁理士　稲葉 良幸
(74)代理人　100109346
弁理士　大貫 敏史
(74)代理人　100117189
弁理士　江口 昭彦
(74)代理人　100134120
弁理士　内藤 和彦
(72)発明者　榎本 美弥子
東京都千代田区有楽町一丁目１番２号
旭化成株式会社内
(72)発明者　越智 裕之

最終頁に続く

(54)【発明の名称】　ジアルキルカーボネートの製造方法、及びジアルキルカーボネートの製造装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

（Ｉ）ジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給し、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（B_T）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）を塔下部より連続的に抜き出す、第１の分離精製工程（Ｉ）と、

（ＩＩ）該連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）を、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給し、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（B_S）を側面抜出口より連続的に抜き出す、第２の分離精製工程（ＩＩ）と、を含み、

前記工程（Ｉ）において、連続多段蒸留塔Ｂ１に供給する低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）中のジアルキルカーボネートの濃度が２５．００～９５．００質量％であり、かつ前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底温度が１１５℃以上であり、

前記工程（ＩＩ）において、連続多段蒸留塔Ｂ２に供給する塔底成分（B_B）中のジアルキルカーボネートの濃度が９９．００～９９．９５質量％であり、

前記工程（ＩＩ）において、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（B_S）中のジアルキルカーボネートの純度が９９．９９質量％以上である、ジアルキルカーボネートの製造方法。

【請求項２】

前記工程（Ｉ）が、Ｆｅを含有する化合物の存在下で行われる、請求項１に記載の製造方法。

【請求項３】

前記工程（Ｉ）における、Ｆｅを含有する化合物の前記低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_Ｔ$）に対する接触表面積が$１．０×１０^{－３}ｍ^{２}$・分／（ｋｇ／Ｈｒ）以上である、請求項２に記載の製造方法。

【請求項４】

前記工程（Ｉ）が、酸化鉄（ＩＩ）の存在下で行われる、請求項３に記載の製造方法。

【請求項５】

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中、高沸点化合物の含有量が３０質量ｐｐｍ以下である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項６】

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中の金属含有量が１質量ｐｐｍ以下である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項７】

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中の水含有量が３０質量ｐｐｍ以下である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項８】

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中のメタノール及びエタノールの合計含有量が２０質量ｐｐｍ以下である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項９】

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中の２－メトキシエタノールの含有量が５０質量ｐｐｍ以下である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項１０】

前記連続多段蒸留塔Ｂ１へ供給する前記低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_Ｔ$）の温度を１００～１５０℃とする、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項１１】

前記低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_Ｔ$）を加熱器により加熱し、前記加熱器から前記連続多段蒸留塔Ｂ１へ供給されるまでの時間が、５分以下である、請求項１０に記載の製造方法。

【請求項１２】

前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔上部より連続的に抜き出した前記塔頂成分（$Ｂ_Ｔ$）を還流ドラム温度１００～１５０℃の条件で凝縮する、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項１３】

前記連続多段蒸留塔Ｂ２が、塔上段直胴部と、前記塔上段直胴部よりも大きな径を有する塔下段直胴部と、前記塔上段直胴部及び前記塔下段直胴部を連結するテーパー部と、を有し、

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の前記側面抜出口が、前記テーパー部に設けられている、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。

【請求項１４】

前記連続多段蒸留塔Ｂ２において、前記塔上段直胴部の塔径$Ｄ_{２１}$（ｃｍ）と前記塔下段直胴部の塔径$Ｄ_{２２}$（ｃｍ）との比が下記式（ｉｉ）の条件を満たす、請求項１３に記載の製造方法。

$０．２＜Ｄ_{２１}／Ｄ_{２２}＜１．０$・・・（ｉｉ）

【請求項１５】

前記連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間が５分以

上である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）
【請求項１６】
前記連続多段蒸留塔Ｂ２において、サイドカット成分（$Ｂ_{S}$）がガス状で抜き出される、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項１７】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１のインターナルが、トレイ及び／又は充填物である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項１８】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の還流比が０．５～５である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項１９】
前記連続多段蒸留塔Ｂ２の還流比が０．２～４である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項２０】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（$Ｂ_{B}$）中、ジアルキルカーボネート中の２－メトキシエタノールの含有量が１００質量ｐｐｍ以下である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項２１】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（$Ｂ_{B}$）は、連続多段蒸留塔Ｂ２へ直接供給するか、又は、工業級ジアルキルカーボネートタンクへ供給後、該タンクから連続多段蒸留塔Ｂ２へ供給する、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項２２】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（$Ｂ_{B}$）中、高沸点化合物の含有量が０．１質量ｐｐｍ以上である、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項２３】
環状カーボネートと脂肪族１価アルコールとを反応させ、ジアルキルカーボネートを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）を得る工程を含む、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項２４】
環状カーボネートと脂肪族１価アルコールとを触媒が存在する連続多段蒸留塔Ａ内に連続的に供給し、該塔内で反応と蒸留とを同時に行い、生成するジアルキルカーボネートと未反応脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）を塔上部より連続的に抜き出す工程を含む、請求項１から４のいずれか一項に記載の製造方法。
【請求項２５】
ジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）が連続的に供給され、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（$Ｂ_{T}$）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_{B}$）を塔下部より連続的に抜き出す、連続多段蒸留塔Ｂ１と、
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_{B}$）が連続的に供給され、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（$Ｂ_{S}$）を連続的に抜き出す側面抜出口を有する連続多段蒸留塔Ｂ２と、を含み、
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底温度が１１５℃以上に設定可能であり、
前記連続多段蒸留塔Ｂ１内に、Ｆｅを含有する化合物が存在するよう構成されている、
ジアルキルカーボネートの製造装置。
【請求項２６】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１内に酸化鉄（ＩＩ）を供給可能に構成されている、請求項２５に記載の製造装置。

【請求項２７】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１内の材質が炭素鋼である、請求項２５に記載の製造装置。
【請求項２８】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１へ供給する前記低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を加熱する加熱器を備える、請求項２５に記載の製造装置。
【請求項２９】
前記連続多段蒸留塔Ｂ２が、塔上段直胴部と、前記塔上段直胴部よりも大きな径を有する塔下段直胴部と、前記塔上段直胴部及び前記塔下段直胴部を連結するテーパー部と、を有し、
前記連続多段蒸留塔Ｂ２の前記側面抜出口が、前記テーパー部に設けられている、請求項２５に記載の製造装置。
【請求項３０】
前記連続多段蒸留塔Ｂ２において、前記塔上段直胴部の塔径D_{21}（ｃｍ）と前記塔下段直胴部の塔径D_{22}（ｃｍ）との比が下記式（ｉｉ）の条件を満たす、請求項２９に記載の製造装置。
$0.2 < D_{21} / D_{22} < 1.0$・・・（ｉｉ）
【請求項３１】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１のインターナルが、トレイ及び／又は充填物である、請求項２５から３０のいずれか一項に記載の製造装置。
【請求項３２】
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）は、連続多段蒸留塔Ｂ２へ直接供給するか、又は、工業級ジアルキルカーボネートタンクへ供給後、該タンクから連続多段蒸留塔Ｂ２へ供給する、請求項２５から３０のいずれか一項に記載の製造装置。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、ジアルキルカーボネートの製造方法、及びジアルキルカーボネートの製造装置に関する。
【背景技術】
【０００２】
近年、ジアルキルカーボネートは、リチウムイオン電池電解液の主要成分として用いられている。電子製品やクリーンエネルギー自動車業界の発展につれて、リチウムイオン電池電解液の重要性はますます増加し、それに伴いリチウムイオン電池電解液用の高純度のジアルキルカーボネートの市場需要も大幅に上昇している。工業級のジアルキルカーボネートには、水、メタノール、エタノール、エチルメチルカーボネート、重質成分などの不純物が含まれている。アルコール類及び水はリチウムイオン電池の使用寿命に影響し、重質成分は電解液変色に影響する。そのため、リチウムイオン電池電解液用のジアルキルカーボネートとしては、これらの不純物の含有量をさらに低減し、極めて高純度（純度９９．９９質量％以上）とすることが求められている。
【０００３】
このようなリチウムイオン電池電解液用の高純度ジアルキルカーボネートを製造する方法として、いくつか提案されている。例えば、蒸留塔が２塔であり、１塔目に工業級（純度９９．９５質量％）のジメチルカーボネートを供給し、２塔目のサイドカットにより高純度（純度９９．９９質量％以上）のジメチルカーボネートを得る方法が提案されている（例えば、特許文献１及び２参照）。
【先行技術文献】
【特許文献】
【０００４】
【文献】中国特許出願公開第１０７３１１８６４号明細書
【文献】中国特許出願公開第１０５３８４６３９号明細書

【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００５】
しかしながら、特許文献１及び２に記載の方法では、蒸留塔の１塔目及び２塔目共に還流比が２０～４０と大きく、リチウムイオン電池電解液用の高純度ジアルキルカーボネートを製造するために消費熱量が多く必要であり、改善の余地がある。
例えば、製造工程により得られる粗ジアルキルカーボネートを１塔目の蒸留塔により蒸留することで、純度９９．００～９９．９５質量％のジアルキルカーボネートが得られ、当該純度のジアルキルカーボネートは、種々の工業用途に用いられる工業級ジアルキルカーボネートとして利用される。
続いて、２塔目の蒸留塔では、純度９９．００～９９．９５質量％のジアルキルカーボネートを導入し、純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを得る。高純度のジアルキルカーボネートは、リチウムイオン電池電解液用として使用可能な純度を有する。特に高純度ジアルキルカーボネートを得る２塔目の蒸留塔では、所望の純度まで高めるために、高い消費熱量が必要となる。
【０００６】
そこで、本発明は、純度９９．００～９９．９５質量％のジアルキルカーボネートから、純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを得る分離精製工程における消費熱量を低減する、ジアルキルカーボネートの製造方法、及びジアルキルカーボネートの製造装置を提供することを目的とする。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明者は、前記課題を解決するために鋭意研究を進めた結果、ジアルキルカーボネートを精製する１つ目の蒸留塔に供給するジアルキルカーボネートの純度を高くせず、むしろ低くすること、また１つ目の蒸留塔の塔底温度を１１５℃以上とすることにより、２つ目の蒸留塔における純度９９．００～９９．９５質量％のジアルキルカーボネートから、純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートの分離精製を、消費熱量を低減、つまり小さい還流比で製造することができることを見出し、本発明を完成するに至った。
【０００８】
すなわち、本発明は以下の実施形態に関する。
＜１＞
（Ｉ）ジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給し、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（B_T）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）を塔下部より連続的に抜き出す、第１の分離精製工程（Ｉ）と、
（ＩＩ）該連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）を、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給し、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（B_S）を側面抜出口より連続的に抜き出す、第２の分離精製工程（ＩＩ）と、を含み、
前記工程（Ｉ）において、連続多段蒸留塔Ｂ１に供給する低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）中のジアルキルカーボネートの濃度が２５．００～９５．００質量％であり、かつ前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底温度が１１５℃以上であり、
前記工程（ＩＩ）において、連続多段蒸留塔Ｂ２に供給する塔底成分（B_B）中のジアルキルカーボネートの濃度が９９．００～９９．９５質量％であり、
前記工程（ＩＩ）において、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（B_S）中のジアルキルカーボネートの純度が９９．９９質量％以上である、ジアルキルカーボネートの製造方法。
＜２＞

前記工程（Ｉ）が、Ｆｅを含有する化合物の存在下で行われる、＜１＞に記載の製造方法。

＜３＞

前記工程（Ｉ）における、Ｆｅを含有する化合物の前記低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{Ｔ}$）に対する接触表面積が１．０×１０$^{－3}$$ｍ^{2}$・分／（ｋｇ／Ｈｒ）以上である、＜２＞に記載の製造方法。

＜４＞

前記工程（Ｉ）が、酸化鉄（ＩＩ）の存在下で行われる、＜２＞又は＜３＞に記載の製造方法。

＜５＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中、高沸点化合物の含有量が３０質量ｐｐｍ以下である、＜１＞から＜４＞のいずれかに記載の製造方法。

＜６＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中の金属含有量が１質量ｐｐｍ以下である、＜１＞から＜５＞のいずれかに記載の製造方法。

＜７＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中の水含有量が３０質量ｐｐｍ以下である、＜１＞から＜６＞のいずれかに記載の製造方法。

＜８＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中のメタノール及びエタノールの合計含有量が２０質量ｐｐｍ以下である、＜１＞から＜７＞のいずれかに記載の製造方法。

＜９＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（Ｂｓ）中の２－メトキシエタノールの含有量が５０質量ｐｐｍ以下である、＜１＞から＜８＞のいずれか一項に記載の製造方法。

＜１０＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ１へ供給する前記低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{Ｔ}$）の温度を１００～１５０℃とする、＜１＞から＜９＞のいずれか一項に記載の製造方法。

＜１１＞

前記低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{Ｔ}$）を加熱器により加熱し、前記加熱器から前記連続多段蒸留塔Ｂ１へ供給されるまでの時間が、５分以下である、＜１０＞に記載の製造方法。

＜１２＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔上部より連続的に抜き出した前記塔頂成分（$Ｂ_{Ｔ}$）を還流ドラム温度１００～１５０℃の条件で凝縮する、＜１＞から＜１１＞のいずれかに記載の製造方法。

＜１３＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ２が、塔上段直胴部と、前記塔上段直胴部よりも大きな径を有する塔下段直胴部と、前記塔上段直胴部及び前記塔下段直胴部を連結するテーパー部と、を有し、

前記連続多段蒸留塔Ｂ２の前記側面抜出口が、前記テーパー部に設けられている、＜１＞から＜１２＞のいずれかに記載の製造方法。

＜１４＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ２において、前記塔上段直胴部の塔径$Ｄ_{２１}$（ｃｍ）と前記塔下段直胴部の塔径$Ｄ_{２２}$（ｃｍ）との比が下記式（ｉｉ）の条件を満たす、＜１３＞に記載の製造方法。

$０．２＜Ｄ_{２１}／Ｄ_{２２}＜１．０$・・・（ｉｉ）

＜１５＞

前記連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間が５分以上である、＜１＞から＜１４＞のいずれかに記載の製造方法。
塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）
＜１６＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ２において、サイドカット成分（$Ｂ_{S}$）がガス状で抜き出される、＜１＞から＜１５＞のいずれかに記載の製造方法。
＜１７＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１のインターナルが、トレイ及び／又は充填物である、＜１＞から＜１６＞のいずれかに記載の製造方法。
＜１８＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の還流比が０．５～５である、＜１＞から＜１７＞のいずれかに記載の製造方法。
＜１９＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ２の還流比が０．２～４である、＜１＞から＜１８＞のいずれかに記載の製造方法。
＜２０＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（$Ｂ_{B}$）中、ジアルキルカーボネート中の２－メトキシエタノールの含有量が１００質量ｐｐｍ以下である、＜１＞から＜１９＞のいずれかに記載の製造方法。
＜２１＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（$Ｂ_{B}$）は、連続多段蒸留塔Ｂ２へ直接供給するか、又は、工業級ジアルキルカーボネートタンクへ供給後、該タンクから連続多段蒸留塔Ｂ２へ供給する、＜１＞から＜２０＞のいずれかに記載の製造方法。
＜２２＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（$Ｂ_{B}$）中、高沸点化合物の含有量が０．１質量ｐｐｍ以上である、＜１＞から＜２１＞いずれかに記載の製造方法。
＜２３＞
環状カーボネートと脂肪族１価アルコールとを反応させ、ジアルキルカーボネートを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）を得る工程を含む、＜１＞から＜２２＞のいずれかに記載の製造方法。
＜２４＞
環状カーボネートと脂肪族１価アルコールとを触媒が存在する連続多段蒸留塔Ａ内に連続的に供給し、該塔内で反応と蒸留とを同時に行い、生成するジアルキルカーボネートと未反応脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）を塔上部より連続的に抜き出す工程を含む、＜１＞から＜２３＞のいずれかに記載の製造方法。
＜２５＞
ジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）が連続的に供給され、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（$Ｂ_{T}$）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_{B}$）を塔下部より連続的に抜き出す、連続多段蒸留塔Ｂ１と、
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_{B}$）が連続的に供給され、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（$Ｂ_{S}$）を連続的に抜き出す側面抜出口を有する連続多段蒸留塔Ｂ２と、を含み、
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底温度が１１５℃以上に設定可能であり、
前記連続多段蒸留塔Ｂ１内に、Ｆｅを含有する化合物が存在するよう構成されている、
ジアルキルカーボネートの製造装置。
＜２６＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１内に酸化鉄（ＩＩ）を供給可能に構成されている、＜２５＞に

記載の製造装置。
＜２７＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１内の材質が炭素鋼である、＜２５＞又は＜２６＞に記載の製造装置。
＜２８＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１へ供給する前記低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を加熱する加熱器を備える、＜２５＞から＜２７＞のいずれかに記載の製造装置。
＜２９＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ２が、塔上段直胴部と、前記塔上段直胴部よりも大きな径を有する塔下段直胴部と、前記塔上段直胴部及び前記塔下段直胴部を連結するテーパー部と、を有し、
前記連続多段蒸留塔Ｂ２の前記側面抜出口が、前記テーパー部に設けられている、＜２５＞から＜２８＞のいずれかに記載の製造装置。
＜３０＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ２において、前記塔上段直胴部の塔径D_{21}（ｃｍ）と前記塔下段直胴部の塔径D_{22}（ｃｍ）との比が下記式（ｉｉ）の条件を満たす、＜２９＞に記載の製造装置。
$0.2 < D_{21}/D_{22} < 1.0$・・・（ｉｉ）
＜３１＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１のインターナルが、トレイ及び／又は充填物である、＜２５＞から＜３０＞のいずれかに記載の製造装置。
＜３２＞
前記連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）は、連続多段蒸留塔Ｂ２へ直接供給するか、又は、工業級ジアルキルカーボネートタンクへ供給後、該タンクから連続多段蒸留塔Ｂ２へ供給する、＜２５＞から＜３１＞のいずれかに記載の製造装置。
【発明の効果】
【０００９】
本発明によれば、純度９９．００～９９．９５質量％のジアルキルカーボネートから、純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを得る分離精製工程における消費熱量を低減する、ジアルキルカーボネートの製造方法、及びジアルキルカーボネートの製造装置を提供することができる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】図１は本発明のジアルキルカーボネートの製造方法における２つの分離精製工程（Ｉ）及び（ＩＩ）のフローの一例を表す概略図である。
【図２】図２は本発明のジアルキルカーボネートの製造方法における２つの分離精製工程（Ｉ）及び（ＩＩ）のフローの一例を表す概略図である。
【図３】図３は連続多段蒸留塔の一例を表す概略図である。
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。
【００１２】
本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法は、
（Ｉ）ジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給し、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（B_T）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）を塔下部より連続的に抜き出す、第１の分離精製工程（Ｉ）と、

（ＩＩ）該連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_Ｂ$）を、側面抜出口（以下「サイドカット抜出口」とも呼ばれる）を有する連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給し、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（$Ｂ_Ｓ$）を側面抜出口より連続的に抜き出す、第２の分離精製工程（ＩＩ）と、を含み、

前記工程（Ｉ）において、連続多段蒸留塔Ｂ１に供給する低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_Ｔ$）中のジアルキルカーボネートの濃度が２５．００～９５．００質量％であり、かつ連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底温度が１１５℃以上であり、

前記工程（ＩＩ）において、連続多段蒸留塔Ｂ２に供給する塔底成分（$Ｂ_Ｂ$）中のジアルキルカーボネートの濃度が９９．００～９９．９５質量％であり、

前記工程（ＩＩ）において、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（$Ｂ_Ｓ$）中のジアルキルカーボネートの純度が９９．９９質量％以上である。

【００１３】

本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法は、上述の構成を有することで、純度９９．００～９９．９５質量％のジアルキルカーボネートから、純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを得る分離精製工程における消費熱量を低減することができる。例えば、小さい還流比で分離精製することができるため、消費熱量を低減することが可能となる。

【００１４】

通常、最終的に得られるジアルキルカーボネートの純度を高くするためには、連続多段蒸留塔Ｂ１に供給する低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_Ｔ$）中のジアルキルカーボネートの濃度も予め高く（例えば、特許文献１及び２に記載のように純度９９．９５質量％）するはずであるが、本実施形態のジアルキルカーボネート製造方法では、驚くべきことに当該ジアルキルカーボネートの濃度を上述したような、従来より低い範囲に設定することにより、純度９９．００～９９．９５質量％のジアルキルカーボネートから、純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを消費熱量を低減して製造することができることを見出した。

このような効果を発現するメカニズムは明らかではないが、本発明者は以下のように推定している。連続多段蒸留塔Ｂ１に供給する低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_Ｔ$）中には、通常、不純物として、脂肪族１価アルコール、微量のアルコキシアルコール、微量の脂肪族カーボネートエーテル等が含まれ得る。２ＭＥは、ジアルキルカーボネートと蒸留分離し難いため、このような不純物を含むジアルキルカーボネートを純度９９．９９質量％以上まで高純度化するためには多くの消費熱量つまり、大きい還流比が必要である。本実施形態のジアルキルカーボネート製造方法では、工程（Ｉ）において、連続多段蒸留塔Ｂ１に供給する低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_Ｔ$）中のジアルキルカーボネートの濃度を２５．００～９５．００質量％のように低い範囲として、脂肪族１価アルコールとジアルキルカーボネートとの蒸留分離の塔底温度を高温（例えば、１１５℃以上）としている。供給混合物中のジアルキルカーボネートの濃度を下げ、かつ塔底温度を上げることで、ジアルキルカーボネートを高純度化するための阻害物質である２ＭＥを、高沸点化合物に変換することができる。高沸点化合物はジアルキルカーボネートとの蒸留分離が容易に可能であるため、工程（ＩＩ）の連続多段蒸留塔Ｂ２において、還流比を下げ、消費熱量を低減して、ジアルキルカーボネートを純度９９．９９質量％以上まで高純度化することが可能になると考えられる。

【００１５】

サイドカット成分（$Ｂ_Ｓ$）中のジアルキルカーボネートの純度の上限は特に限定されないが、例えば、９９．９９９質量％である。

【００１６】

なお、本実施形態において、主成分とは、最も高い質量割合の成分を意味し、３０質量％以上、好ましくは４０質量％以上、より好ましくは５０質量％以上の成分である。

本実施形態の製造方法では、２つの分離精製工程（Ｉ）及び（ＩＩ）が実施され、純度

が９９．９９質量％以上の高純度ジアルキルカーボネートが分離される。

【００１７】

本実施形態の製造方法において、２つの分離精製工程（Ｉ）及び（ＩＩ）は、例えば、図１に示すとおり、ジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）を第１の連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給し、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（$Ｂ_{T}$）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_{B}$）を塔下部より連続的に抜き出す、第１の分離精製工程（Ｉ）と、該連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_{B}$）を、側面抜出口を有する第２の連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給し、低沸点成分である塔頂成分（$Ｂ_{t}$）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）を側面抜出口より連続的に抜き出し、塔底から高沸点成分である塔底成分（$Ｂ_{b}$）を塔下部より連続的に抜き出す、第２の分離精製工程（ＩＩ）とを含むことが好ましい。

【００１８】

〔第１の分離精製工程（Ｉ）〕

本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法において、工程（Ｉ）は、ジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）を連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給し、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（$Ｂ_{T}$）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_{B}$）を塔下部より連続的に抜き出す、第１の分離精製工程である。

以下、工程（Ｉ）について詳細に説明する。

【００１９】

工程（Ｉ）において、連続多段蒸留塔Ｂ１に供給する低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）中のジアルキルカーボネートの濃度は、２５．００～９５．００質量％であり、３０．００～９０．００質量％であることが好ましく、３５．００～８５．００質量％であることがより好ましい。低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）中のジアルキルカーボネートの濃度は、低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）のジアルキルカーボネートの純度を意味する。

【００２０】

ジアルキルカーボネートとしては、特に限定されないが、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。これらの中でも、ジメチルカーボネートが好ましい。

【００２１】

脂肪族１価アルコールとしては、特に限定されないが、例えば、メタノール、エタノールが挙げられる。これらの中でも、メタノールが好ましい。

【００２２】

低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）において、ジアルキルカーボネート及び脂肪族１価アルコール以外の成分として、特に限定されないが、例えば、アルコキシアルコール、脂肪族カーボネートエーテル、アルキレンオキシド、二酸化炭素等を含んでいてもよい。アルコキシアルコールとしては、特に限定されないが、例えば、２－メトキシエタノール（以下「２ＭＥ」とも記す）が挙げられる。脂肪族カーボネートエーテルとしては、特に限定されないが、例えばエチレングリコールモノメチルカーボネート（以下「ＥＭＭＣ」とも記す）が挙げられる。アルキレンオキシドとしては、特に限定されないが、例えば、エチレンオキサイドが挙げられる。

【００２３】

低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）中の脂肪族１価アルコールの濃度は、５．００～７５．００質量％であることが好ましく、１０．００～７０．００質量％であることがより好ましく、１５．００～６５．００質量％であることがさらに好ましい。

【００２４】

低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）中の２－メトキシエタノールの濃度は、

０．００～１．００質量％であることが好ましく、０．００～０．８０質量％であることがより好ましく、０．００～０．６０質量％であることがさらに好ましい。

【００２５】

低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）中の二酸化炭素の含有量は、０．００～１．００質量％であることが好ましく、０．００～０．５０質量％であることがより好ましく、０．００～０．１０質量％であることがさらに好ましい。

【００２６】

また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底温度は、１１５℃以上であり、１４０～２５０℃であることが好ましく、１８０～２２０℃であることがより好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底温度が当該範囲であることで、ジアルキルカーボネートを高純度化するための阻害物質である２ＭＥを、高沸点化合物に変換することができ、工程（ＩＩ）の連続多段蒸留塔Ｂ２において、消費熱量を低減することができる。

【００２７】

前記連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間が５分以上であることが好ましく、１０～１５０分であることがより好ましく、１５～１２０分であることがさらに好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ１において、塔内液滞留時間が前記範囲内であると、２ＭＥの転化率が高くなり、連続多段蒸留塔Ｂ１より抜き出す塔底成分（B_B）中における２ＭＥの残濃度が低く（例えば、１０質量ｐｐｍ以下）なる傾向にある。

塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分）・・・（ｉ）

【００２８】

工程（Ｉ）が、Ｆｅを含有する化合物の存在下で行われることが好ましい。

例えば、前記連続多段蒸留塔Ｂ１の内部又は表面に、Ｆｅを含有する化合物が存在することが好ましい。工程（Ｉ）が、Ｆｅを含有する化合物の存在下で行われると、ジアルキルカーボネートを高純度化するための阻害物質である２ＭＥを高沸点化合物に変換する反応を一層促進することができる。その結果、最終的なジアルキルカーボネートの純度を、例えば、９９．９９質量％以上とすることが一層容易になり、しかもこのような９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを一層少ない蒸気量、つまり小さい還流比で製造することができる傾向にある。

【００２９】

Ｆｅを含有する化合物としては、特に限定されないが、例えば、酸化鉄等が挙げられる。酸化鉄としては、酸化鉄（ＩＩ）が挙げられる。

低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）と、Ｆｅを含有する化合物とは、２ＭＥを高沸点化合物に変換する反応をより促進する観点から、接触表面積を高くすることが好ましい。より具体的には、工程（Ｉ）における、Ｆｅを含有する化合物の低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）に対する接触表面積は、$1.0\times10^{-3}m^2$・分／（ｋｇ／Ｈｒ）以上であることが好ましい。当該接触表面積は、好ましくは$1.5\times10^{-3}m^2$・分／（ｋｇ／Ｈｒ）以上、より好ましくは$2.0\times10^{-3}m^2$・分／（ｋｇ／Ｈｒ）以上である。当該接触表面積は、その上限は特に限定されないが、例えば、$10,000\times10^{-3}m^2$・分／（ｋｇ／Ｈｒ）以下である。

接触表面積は、Ｆｅを含有する化合物を含有する粉末を添加する場合、以下の式により求められる。

接触表面積（m^2・分／（ｋｇ／Ｈｒ））＝［（添加する粉末の平均粒子径における表面積）（m^2）×塔内液滞留時間（分）］／供給流量（ｋｇ/時間）

上記塔内液滞留時間は、以下の式により求められる。

塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））

また、接触表面積は、内壁等の蒸留塔材料にＦｅを含有する化合物が含まれる場合、以下の式により求められる。

接触表面積（m^2・分／（ｋｇ／Ｈｒ））＝［（ＢＴＭ容量が接液している塔内面積（

m^2）×（塔内滞留時間（分））］/（供給流量（ｋｇ/時間））

【００３０】

蒸留塔Ｂ１内の材質が、炭素鋼である。運転を止める際、装置を組み立てる際に、流入する酸素により表面に酸化鉄（ＩＩ）が生成させることができる。通常、高純度の材料精製のために炭素鋼を用いられることはないが、本実施形態では、蒸留塔Ｂ１内の材質として炭素鋼を用いることで、蒸留塔Ｂ２における高純度なジアルキルカーボネートの分離精製で消費熱量を低減することができる。蒸留塔Ｂ１内の材質としては、蒸留塔Ｂ１の内壁面が挙げられる。

【００３１】

連続多段蒸留塔Ｂ１の回収部及び濃縮部のインターナルは、それぞれトレイ及び／又は充填物であることが好ましく、トレイであることがより好ましい。トレイの種類は限定されないが、例えば泡鐘トレイ、多孔板トレイ、リップルトレイ、バラストトレイ、バルブトレイ、向流トレイ、ユニフラックストレイ、スーパーフラックトレイ、マックスフラックトレイ、デュアルフロートレイ、グリッドプレートトレイ、ターボグリッドプレートトレイ、キッテルトレイ等が好ましい。この連続多段蒸留塔において２ＭＥの存在量が少なく、実質的に反応が起こらない段（例えば、供給液導入段より上部の段）がある場合、この段充填物を充填した蒸留塔、すなわち、トレイ部と充填物の充填された部分とを併せ持つ多段蒸留塔とすることも好ましい。このような充填物としては、特に限定されないが、例えば、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック等の不規則充填物やラメパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッド等の規則充填物が好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ１の回収部及び濃縮部のインターナルが、それぞれトレイ及び／又は充填物であると、最終的なジアルキルカーボネートの純度を、例えば、リチウムイオン電池電解液用として使用可能なレベルの高純度（純度９９．９９質量％以上）とすることが一層容易になり、しかも工業級のジアルキルカーボネートからこのような高純度（純度９９．９９質量％以上）のジアルキルカーボネートを、一層供給熱量を低減（小さい還流比）して製造することができる傾向にある。

【００３２】

連続多段蒸留塔Ｂ１の還流比が０．５～２０であることが好ましく、０．８～１５であることがより好ましく、１～５であることがさらに好ましい。本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法では、このように小さい還流比とすることにより、２ＭＥを高沸点化合物に変換する反応をより促進し、次の第２の分離精製工程（ＩＩ）における消費熱量を低減できる。

【００３３】

連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）中、ジアルキルカーボネートの濃度が９９．００～９９．９５質量％である。また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）中、２－メトキシエタノールの含有量が１００質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、５０質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、１０質量ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）中、２－メトキシエタノールの含有量の下限は、特に限定されないが、例えば、０質量ｐｐｍである。連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）中、ジアルキルカーボネートの純度、及び２－メトキシエタノールの含有量が前記範囲であると、最終的なジアルキルカーボネートの純度を、例えば、リチウムイオン電池電解液用として使用可能なレベルの高純度（純度９９．９９質量％以上）とすることが一層容易になり、しかも工業級のジアルキルカーボネートからこのような高純度（純度９９．９９質量％以上）のジアルキルカーボネートを一層少ない消費熱量（小さい還流比）で製造することができる傾向にある。

【００３４】

連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）中、高沸点化合物の含有量が０．１質量ｐｐｍ以上であることが好ましく、１質量ｐｐｍ以上であることがより好ましく、１００質量ｐ

ｐｍ以上であることがさらに好ましい。高沸点化合物は、蒸留においてジアルキルカーボネートとの分離が難しい２－メトキシエタノールが変換された物質と考えられるため、当該高沸点化合物の含有量は上述の範囲であってもよい。つまり、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）中、高沸点化合物の含有量が前記範囲であると、最終的なジアルキルカーボネートの純度を、例えば、リチウムイオン電池電解液用として使用可能なレベルの高純度（純度９９．９９質量％以上）とすることが一層容易になり、しかも工業級のジアルキルカーボネートからこのような高純度（純度９９．９９質量％以上）のジアルキルカーボネートを一層少ない消費熱量（小さい還流比）で製造することができる傾向にある。

【００３５】

連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）中、高沸点化合物の含有量の上限は、特に限定されないが、例えば、１．０質量％である。

【００３６】

本実施形態において、「高沸点化合物」とは、７６０ｍｍＨｇの圧力下で、主成分であるジアルキルカーボネートの沸点よりも１００℃以上高い沸点を有する化合物である。なお、ここで「主成分」とは、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）に含まれるジアルキルカーボネートの中で最も高い割合のものを意味する。

【００３７】

なお、本実施形態において、ジアルキルカーボネートの濃度及び各成分の含有量は後述の実施例に記載の方法により測定することができる。

【００３８】

工程（Ｉ）では、ジアルキルカーボネート及び脂肪族１価アルコールを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（B_T）とジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）とに蒸留分離するために連続多段蒸留塔Ｂ１が用いられる。

【００３９】

工程（Ｉ）に係る該連続多段蒸留塔Ｂ１は、大量の低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）から所定の分離効率でジアルキルカーボネートを長期間安定的に分離する機能を有することが好ましく、そのために種々の条件を同時に満足させることが好ましい。

【００４０】

本実施形態では、ジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとの低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）は連続多段蒸留塔Ｂ１内に連続的に供給され、脂肪族１価アルコールを主成分とする塔頂成分（B_T）が塔上部より（好ましくはガス状で）連続的に抜き出され、ジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）が塔下部より（好ましくは液状で）連続的に抜出される。該低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を連続多段蒸留塔Ｂ１内に供給するにあたり、ガス状で供給してもよいし、液状で供給してもよい。該低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を連続多段蒸留塔Ｂ１内に供給するに先立って該蒸留塔Ｂ１の供給口付近の液温に近い温度にするために、加熱又は冷却することも好ましい。

【００４１】

また、該低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を連続多段蒸留塔Ｂ１内に供給する位置は、回収部と濃縮部との間付近であることが好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ１は、蒸留物の加熱のためのリボイラーと、還流装置を有することが好ましい。

【００４２】

本実施形態においては、該低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）は好ましくは約２トン／時間以上で連続多段蒸留塔Ｂ１内に供給され、蒸留分離され、該蒸留塔Ｂ１の上部から低沸点混合物である塔頂成分（B_T）が、下部から高沸点混合物である塔底成分（B_B）がそれぞれ連続的に抜出される。

【００４３】

工程（Ｉ）においては、該低沸点混合物である塔頂成分（B_T）中の該脂肪族１価アルコール類の濃度を好ましくは４０質量％以上、より好ましくは４５質量％以上、さらに好

ましくは５０質量％以上にすることが可能である。塔頂成分（B_T）中の該脂肪族１価アルコール類の濃度の上限は特に限定されないが、例えば、１００質量％である。そして、低沸点混合物である塔頂成分（B_T）の主成分として分離されるアルコール類は、好ましくは３００ｋｇ／時間以上、好ましくは３５０ｋｇ／時間以上、より好ましくは４００ｋｇ／時間以上の量である。この低沸点混合物である塔頂成分（B_T）の他の成分は主としてジアルキルカーボネートであるので、これをそのままで、あるいは他の工程で回収されたアルコール類と混合した上で、環状カーボネートと反応させる脂肪族１価アルコールとして再使用することができる。このことは本実施形態の好ましい実施態様のひとつである。回収されたアルコール類の量だけでは、不足する場合には新たに脂肪族１価アルコールが追加される。

【００４４】

また、工程（Ｉ）で分離される高沸点混合物である塔底成分（B_B）は、主成分がジアルキルカーボネートであり、未反応脂肪族１価アルコールの含有量は好ましくは１質量％以下、より好ましくは０．８質量％以下、さらにより好ましくは０．６質量％以下である。塔底成分（B_B）中、未反応脂肪族１価アルコールの含有量の下限は、特に限定されないが、例えば、０質量％である。

【００４５】

また、本実施形態の好ましい実施態様では、ハロゲンを含まない原料や触媒を用いて反応が実施されるので、生成するジアルキルカーボネートには、まったくハロゲンを含まないようにすることができる。したがって、本実施形態ではハロゲン含有量が、好ましくは０．１質量ｐｐｍ以下、より好ましくは１質量ｐｐｂ以下（イオンクロマトグラフ法による検出限界外）である。

【００４６】

工程（Ｉ）で行われる連続多段蒸留塔Ｂ１内での塔底圧力は、塔内組成と使用する塔底温度によって異なるが、０．１ＭＰａＧ～３．０ＭＰａＧであることが好ましく、０．１５ＭＰａＧ～２．５ＭＰａＧであることがより好ましく、０．２ＭＰａＧ～２．０ＭＰａＧであることがさらに好ましい。

【００４７】

工程（Ｉ）で用いられる連続多段蒸留塔Ｂ１を構成する材料としては、特に限定されないが、例えば、製造され、分離されるジアルキルカーボネートとジオール類の品質の面からは、炭素鋼、ステンレススチールなどの金属材料が好ましい。

【００４８】

〔工程（ＩＩ）〕

本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法において、工程（ＩＩ）は、上述した工程（Ｉ）の連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）を、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給し、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（B_S）を側面抜出口より連続的に抜き出す、第２の分離精製工程である。

【００４９】

第２の分離精製工程では、低沸点成分である塔頂成分（B_t）を塔上部より連続的に抜き出してもよい。また、第２の分離精製工程では、塔底から高沸点成分である塔底成分（B_b）を塔下部より連続的に抜き出してもよい。

以下、工程（ＩＩ）について詳細に説明する。

【００５０】

工程（ＩＩ）において、連続多段蒸留塔Ｂ２に供給する塔底成分（B_B）中のジアルキルカーボネートの濃度が９９．００～９９．９５質量％であり、９９．２～９９．９５質量％であることが好ましく、９９．４～９９．９５質量％であることがより好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）中、ジアルキルカーボネートの濃度が前記範囲であると、最終的なジアルキルカーボネートの純度を、例えば、リチウムイオン電池電解液用として使用可能なレベルである純度９９．９９質量％以上の高純度とすることが容易にな

り、しかも工業級のジアルキルカーボネートからこのような純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを、少ない消費熱量、つまり小さい還流比で製造することができる。

【００５１】

工程（ＩＩ）において、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）中のジアルキルカーボネートの純度が９９．９９質量％以上である。このような高純度のジアルキルカーボネートは、例えば、リチウムイオン電池電解液用として使用可能である。

【００５２】

連続多段蒸留塔Ｂ２の塔底温度が１２０℃以下であることが好ましく、６０～１１０℃であることがより好ましく、６５～１０５℃であることがさらに好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ２の塔底温度が前記範囲内であると、多段蒸留塔Ｂ１の塔上部凝縮器の熱交換により発生させ得る蒸気により加熱することができ、例えば工業級である純度９９．０質量％以上のジアルキルカーボネートからリチウムイオン電池電解液用として使用可能なレベルである純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを、外部からの供給熱量をより低減して製造することができる。

【００５３】

連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）中、高沸点化合物の含有量が３０質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、２５質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、２０質量ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。例えば、連続多段蒸留塔Ｂ１のみで、最終的に得られるジアルキルカーボネートの純度を９９．９９質量％以上になるように精製して塔底から抜き出すと、ジアルキルカーボネート中に、高沸点化合物が含まれることが明らかになった。当該高沸点化合物は、リチウムイオン電池用等の電解液用途として使用する場合には、性能の低下につながるため除去されることが望まれる。本実施形態に係るジアルキルカーボネートの製造方法によれば、工程（Ｉ）及び工程（II）の２段階の工程を経ることで、消費熱量を抑制しながら高沸点化合物の含有量を低下させることができる。なお、ここで「高沸点化合物」の定義は前述のとおりである。

【００５４】

連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）中の金属含有量が１質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、０．８質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、０．６質量ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。例えば、連続多段蒸留塔Ｂ１のみで、最終的に得られるジアルキルカーボネートの純度を９９．９９質量％以上になるように精製して塔底から抜き出すと、ジアルキルカーボネート中に、金属が含まれることが明らかになった。当該金属は、リチウムイオン電池用等の電解液用途として使用する場合には、性能の低下につながるため除去されることが望まれる。本実施形態に係るジアルキルカーボネートの製造方法によれば、工程（Ｉ）及び工程（II）の２段階の工程を経ることで、消費熱量を抑制しながら金属の含有量を低下させることができる。

【００５５】

連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）中の水含有量が３０質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、２５質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、２０質量ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。水分は、リチウムイオン電池用等の電解液用途として使用する場合には、性能の低下につながるため除去されることが望まれる。本実施形態に係るジアルキルカーボネートの製造方法によれば、工程（Ｉ）及び工程（II）の２段階の工程を経ることで、消費熱量を抑制しながら水分の含有量を低下させることができる。

【００５６】

連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）中のメタノール及びエタノールの合計含有量が２０質量ｐｐｍ以下であることが好ましい。このような成分の含有量が前記範囲内である高純度のジアルキルカーボネートは、例えば、リチウムイオン電池電解液用として極めて有用である。

【００５７】
連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から抜き出されるサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）中の２ＭＥ含有量が５０質量ｐｐｍ以下であることが好ましく、４０質量ｐｐｍ以下であることがより好ましく、３０質量ｐｐｍ以下であることがさらに好ましい。２ＭＥは、リチウムイオン電池用等の電解液用途として使用する場合には、性能の低下につながるため除去されることが望まれる。本実施形態に係るジアルキルカーボネートの製造方法によれば、工程（Ｉ）及び工程（II）の２段階の工程を経ることで、工程（Ｉ）で２ＭＥが高沸点化合物などに変換され、十分に除去された後に、工程（II）により更に精製されるため、２ＭＥの含有量を極めて低くしながら、消費熱量を抑制しながら２ＭＥの含有量を低下させることができる。サイドカット成分（$Ｂ_{s}$）中、高沸点化合物、２ＭＥ、金属、水、メタノール及びエタノールの各含有量の下限は、特に限定されないが、例えば、０質量ｐｐｍである。
【００５８】
連続多段蒸留塔Ｂ２において、サイドカット成分（$Ｂ_{s}$）がガス状で抜き出されることが好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ２において、サイドカット成分（$Ｂ_{s}$）がガス状で抜き出されると、サイドカット成分（$Ｂ_{s}$）中において、ジアルキルカーボネートに対する高沸成分量及び金属含有量を抑えられる傾向にある。
【００５９】
連続多段蒸留塔Ｂ２の還流比は、０．２～４であることが好ましく、０．６～２．０であることがより好ましく、０．８～１．５であることがさらに好ましい。本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法では、このように小さい還流比とすることにより、消費熱量を低減できると共に最終的なジアルキルカーボネートの純度を、例えば、リチウムイオン電池電解液用として使用可能なレベルである純度９９．９９質量％以上の高純度とすることができる。
【００６０】
連続多段蒸留塔Ｂ２において、側面抜出口より上の塔径$Ｄ_{21}$（ｃｍ）と側面抜出口より下の塔径$Ｄ_{22}$（ｃｍ）との比が下記式（ｉｉ）の条件を満たすことが好ましい。$Ｄ_{21}／Ｄ_{22}$が下記式（ｉｉ）の条件を満たすと、例えば、リチウムイオン電池電解液用として使用可能なレベルである純度９９．９９質量％以上の高純度のジアルキルカーボネートを一層少ない消費熱量、つまり一層小さい還流比で製造することができる傾向にある。
$０．２＜Ｄ_{21}／Ｄ_{22}＜１．０$・・・（ｉｉ）
同様の観点から、$Ｄ_{21}／Ｄ_{22}$は０．３～１．０であることがより好ましい。
【００６１】
工程（ＩＩ）では、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（$Ｂ_{B}$）から、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）を蒸留分離するために連続多段蒸留塔Ｂ２が用いられる。連続多段蒸留塔Ｂ２により、塔底成分（$Ｂ_{B}$）から、低沸点成分である塔頂成分（$Ｂ_{t}$）と、高沸点成分である塔底成分（$Ｂ_{b}$）とを更に蒸留分離してもよい。
【００６２】
工程（ＩＩ）の連続多段蒸留塔Ｂ２の回収部及び濃縮部は、インターナルとして前記のトレイ及び／又は充填物を有する蒸留塔であることが好ましい。トレイ部と充填物の充填された部分とを合わせ持つ多段蒸留塔も用いることができる。
なお、連続多段蒸留塔Ｂ２の回収部及び濃縮部を合わせたインターナルの理論段数としては、３～４０段であることが好ましい。
【００６３】
本実施形態でいうインターナルとは、蒸留塔において実際に気液の接触を行わせる部分のことを意味する。このようなトレイとしては、特に限定されないが、例えば泡鍾トレイ、多孔板トレイ、リップルトレイ、バラストトレイ、バルブトレイ、向流トレイ、ユニフラックストレイ、スーパーフラックトレイ、マックスフラックトレイ、デュアルフロートレイ、グリッドプレートトレイ、ターボグリッドプレートトレイ、キッテルトレイ等が好

ましい。充填物としては、特に限定されないが、例えば、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック等の不規則充填物やメラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッド等の規則充填物が好ましい。

【００６４】

本実施形態では、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部より連続的に抜出されたジアルキルカーボネートを主成分とする塔底成分（B_B）を連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給し、低沸点成分である塔頂成分（B_t）を塔上部より連続的に抜き出し、ジアルキルカーボネートを主成分とするサイドカット成分（B_s）を側面抜出口より連続的に抜き出し、塔底から高沸点成分である塔底成分（B_b）を塔下部より連続的に抜き出すことが好ましい。該塔底成分（B_B）を連続多段蒸留塔Ｂ２内に供給するに先立って該蒸留塔Ｂ２の供給口付近の液温に近い温度にするために、加熱又は冷却することも好ましい。

【００６５】

また、該塔底成分（B_B）を連続多段蒸留塔Ｂ２内に供給する位置は、回収部と濃縮部との間付近であることが好ましい。連続多段蒸留塔Ｂ２は、蒸留物の加熱のためのリボイラーと、還流装置を有することが好ましい。

【００６６】

本実施形態においては、該塔底成分（B_B）は好ましくは約２トン／時間以上で連続多段蒸留塔Ｂ１から抜出され、連続多段蒸留塔Ｂ２内に供給され、蒸留分離され、該蒸留塔Ｂ２の上部から低沸点成分である塔頂成分（B_t）が、下部から高沸点成分である塔底成分（B_b）がそれぞれ連続的に抜出される。

【００６７】

低沸点成分である塔頂成分（B_t）の他の成分は主としてジアルキルカーボネートであるので、これをそのままで、あるいは他の工程で回収されたアルコール類と混合した上で、環状カーボネートと反応させる脂肪族１価アルコールとして再使用することができる。このことは本実施形態の好ましい実施態様のひとつである。回収されたアルコール類の量だけでは、不足する場合には新たに脂肪族１価アルコールを追加することが好ましい。

【００６８】

連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分（B_B）は、連続多段蒸留塔Ｂ２へ直接供給するか、又は、工業級ジアルキルカーボネートタンクへ供給後、該タンクから連続多段蒸留塔Ｂ２へ供給することが好ましい。

【００６９】

工程（Ｉ）に用いるジアルキルカーボネートと脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）としては、特に限定されず、例えば、環状カーボネートと脂肪族１価アルコールとを触媒が存在する連続多段蒸留塔内で反応と蒸留とを同時に行うことで得た混合物であってもよく、市販されているジアルキルカーボネートであってもよく、ジアルキルカーボネート製造工程の蒸留塔より分離された成分であってもよい。

【００７０】

〔工程（α）〕

本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法は、環状カーボネートと脂肪族１価アルコールとを反応させ、ジアルキルカーボネートを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を得る工程（α）を含むことが好ましい。

【００７１】

また、工程（α）は、環状カーボネートと脂肪族１価アルコールとを触媒が存在する連続多段蒸留塔Ａ内に連続的に供給し、該塔内で反応と蒸留とを同時に行い、生成するジアルキルカーボネートと未反応脂肪族１価アルコールとを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を塔上部より連続的に抜き出す工程であることが好ましい。

【００７２】

さらに、工程（α）は、ジオール類を含む高沸点反応混合物（A_B）を塔下部より連続

的に抜き出す反応蒸留方式によって、ジアルキルカーボネートとジオール類とを連続的に製造する工程であることがより好ましい。

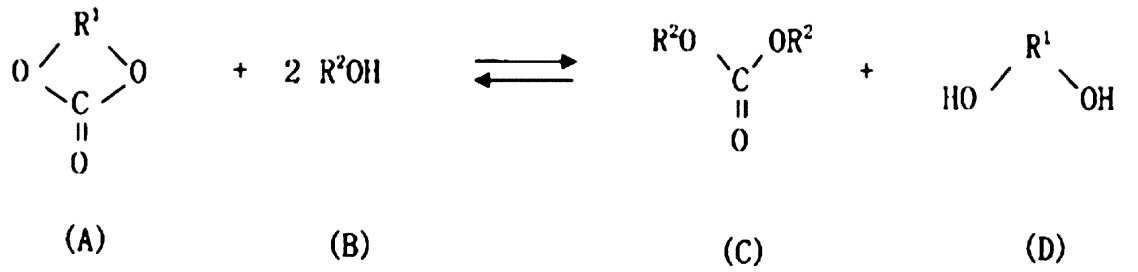
【００７３】

以下、工程（α）について詳細に説明する。

工程（α）における反応は、環状カーボネート（Ａ）と脂肪族１価アルコール類（Ｂ）とから、ジアルキルカーボネート（Ｃ）とジオール類（Ｄ）とが生成する下記式で表わされる可逆平衡なエステル交換反応である。

【００７４】

【化１】



(A) (B) (C) (D)

【００７５】

（式中、Ｒ^{1}は２価の基－（ＣＨ$_{2}$）ｍ－（ｍは２～６の整数）を表わし、その１個以上の水素は炭素数１～１０のアルキル基やアリール基によって置換されていてもよい。また、Ｒ^{2}は炭素数１～１２の１価の脂肪族基を表わし、その１個以上の水素は炭素数１～１０のアルキル基やアリール基で置換されていてもよい。）

【００７６】

工程（α）で原料として用いられる環状カーボネートとは、上式において（Ａ）で表される化合物であって、特に限定されないが、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等のアルキレンカーボネート類や、１，３－ジオキサシクロヘキサ－２－オン、１，３－ジオキサシクロヘプタ－２－オンなどが好ましく用いられ、エチレンカーボネート及びプロピレンカーボネートが入手の容易さなどの点から更に好ましく使用され、エチレンカーボネートが特に好ましく使用される。

【００７７】

また、もう一方の原料である脂肪族１価アルコール類とは、上式において（Ｂ）で表わされる化合物であって、生成するジオールより沸点が低い脂肪族１価アルコール類を用いることが好ましい。したがって、脂肪族１価アルコール類の具体例としては、使用する環状カーボネートの種類によっても変わり得るが、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール（各異性体）、アリルアルコール、ブタノール（各異性体）、３－ブテン－１－オール、アミルアルコール（各異性体）、ヘキシルアルコール（各異性体）、ヘプチルアルコール（各異性体）、オクチルアルコール（各異性体）、ノニルアルコール（各異性体）、デシルアルコール（各異性体）、ウンデシルアルコール（各異性体）、ドデシルアルコール（各異性体）、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、メチルシクロペンタノール（各異性体）、エチルシクロペンタノール（各異性体）、メチルシクロヘキサノール（各異性体）、エチルシクロヘキサノール（各異性体）、ジメチルシクロヘキサノール（各異性体）、ジエチルシクロヘキサノール（各異性体）、フェニルシクロヘキサノール（各異性体）、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール（各異性体）、フェニルプロパノール（各異性体）などが挙げられ、さらにこれらの脂肪族１価アルコール類において、ハロゲン、低級アルコキシ基、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、アシロキシ基、ニトロ基等の置換基によって置換されていてもよい。

【００７８】

このような脂肪族１価アルコール類の中で、好ましく用いられるのは炭素数１～６のア

ルコール類であり、さらに好ましいのはメタノール、エタノール、プロパノール（各異性体）、ブタノール（各異性体）の炭素数１～４のアルコール類である。環状カーボネートとしてエチレンカーボネートやプロピレンカーボネートを使用する場合に好ましいのはメタノール、エタノールであり、特に好ましいのはメタノールである。

【００７９】

工程（α）においては、反応蒸留塔Ａ内に触媒を存在させる。触媒を存在させる方法はどのような方法であってもよく、特に限定されないが、例えば、反応条件下で反応液に溶解するような均一系触媒の場合、反応蒸留塔内に連続的に触媒を供給することにより、反応蒸留塔内の液相に触媒を存在させることもできるし、あるいは反応条件下で反応液に溶解しないような不均一系触媒の場合、反応蒸留塔内に固体触媒を配置することにより、反応系に触媒を存在させることもできるし、これらを併用した方法であってもよい。

【００８０】

均一系触媒を反応蒸留塔内に連続的に供給する場合には、環状カーボネート及び／又は脂肪族１価アルコールと同時に供給してもよいし、原料とは異なる位置に供給してもよい。該蒸留塔内で実際に反応が進行するのは触媒供給位置から下の領域であることから、塔頂から原料供給位置までの間の領域に該触媒を供給することが好ましい。そして該触媒が存在する段は５段以上あることが好ましく、より好ましくは７段以上であり、さらに好ましくは１０段以上である。

【００８１】

また、不均一系の固体触媒を用いる場合、該触媒の存在する段の段数が５段以上あることが好ましく、より好ましくは７段以上であり、さらに好ましくは１０段以上である。蒸留塔の充填物としての効果をも併せ持つ固体触媒を用いることもできる。

【００８２】

工程（α）において用いられる触媒としては、これまでに知られている種々のものを使用することができる。触媒の具体例として、特に限定されないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属類；

アルカリ金属及びアルカリ土類金属の水素化物、水酸化物、アルコキシド化物類、アリーロキシド化物類、アミド化物類等の塩基性化合物類；

アルカリ金属及びアルカリ土類金属の炭酸塩類、重炭酸塩類、有機酸塩類等の塩基性化合物類；

トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン、ベンジルジエチルアミン等の３級アミン類；

Ｎ－アルキルピロール、Ｎ－アルキルインドール、オキサゾール、Ｎ－アルキルイミダゾール、Ｎ－アルキルピラゾール、オキサジアゾール、ピリジン、アルキルピリジン、キノリン、アルキルキノリン、イソキノリン、アルキルイソキノリン、アクリジン、アルキルアクリジン、フェナントロリン、アルキルフェナントロリン、ピリミジン、アルキルピリミジン、ピラジン、アルキルピラジン、トリアジン、アルキルトリアジン等の含窒素複素芳香族化合物類；

ジアザビシクロウンデセン（ＤＢＵ）、ジアザビシクロノネン（ＤＢＮ）等の環状アミジン類；

酸化タリウム、ハロゲン化タリウム、水酸化タリウム、炭酸タリウム、硝酸タリウム、硫酸タリウム、タリウムの有機酸塩類等のタリウム化合物類；

トリブチルメトキシ錫、トリブチルエトキシ錫、ジブチルジメトキシ錫、ジエチルジエトキシ錫、ジブチルジエトキシ錫、ジブチルフェノキシ錫、ジフェニルメトキシ錫、酢酸ジブチル錫、塩化トリブチル錫、２－エチルヘキサン酸錫等の錫化合物類；

ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ亜鉛、エチレンジオキシ亜鉛、ジブトキシ亜鉛等の亜鉛化合物類；

アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド、アルミニウムトリブトキシド等のアルミニウム化合物類；

テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、ジクロロジメトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、酢酸チタン、チタンアセチルアセトナート等のチタン化合物類；
トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルメチルホスホニウムハライド、トリオクチルブチルホスホニウムハライド、トリフェニルメチルホスホニウムハライド等のリン化合物類；
ハロゲン化ジルコニウム、ジルコニウムアセチルアセトナート、ジルコニウムアルコキシド、酢酸ジルコニウム等のジルコニウム化合物類；
鉛及び鉛を含む化合物類、例えば、PbO、PbO_2、Pb_3O_4などの酸化鉛類；
PbS、Pb_2S_3、PbS_2などの硫化鉛類；
$Pb(OH)_2$、$Pb_3O_2(OH)_2$、$Pb_2[PbO_2(OH)_2]$、$Pb_2O(OH)_2$などの水酸化鉛類；
Na_2PbO_2、K_2PbO_2、$NaHPbO_2$、$KHPbO_2$などの亜ナマリ酸塩類；
Na_2PbO_3、$Na_2H_2PbO_4$、K_2PbO_3、$K_2[Pb(OH)_6]$、K_4PbO_4、Ca_2PbO_4、$CaPbO_3$などの鉛酸塩類；
$PbCO_3$、$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$などの鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類；
$Pb(OCH_3)_2$、$(CH_3O)Pb(OPh)$、$Pb(OPh)_2$などのアルコキシ鉛類、アリールオキシ鉛類；
$Pb(OCOCH_3)_2$、$Pb(OCOCH_3)_4$、$Pb(OCOCH_3)_2 \cdot PbO \cdot 3H_2O$などの有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類；
Bu_4Pb、Ph_4Pb、Bu_3PbCl、Ph_3PbBr、Ph_3Pb（又はPh_6Pb_2）、Bu_3PbOH、Ph_2PbOなどの有機鉛化合物類（Ｂｕはブチル基、Ｐｈはフェニル基を示す）；
Ｐｂ－Ｎａ、Ｐｂ－Ｃａ、Ｐｂ－Ｂａ、Ｐｂ－Ｓｎ、Ｐｂ－Ｓｂなどの鉛の合金類；
ホウエン鉱などの鉛鉱物類、及びこれらの鉛化合物の水和物類；
が挙げられる。

【００８３】

これらの化合物は、反応原料や、反応混合物、反応副生物などに溶解する場合には、均一系触媒として用いることができるし、溶解しない場合には固体触媒として用いることができる。さらには、これらの化合物を反応原料や、反応混合物、反応副生物などで事前に溶解させたり、あるいは反応させることによって溶解させた混合物を均一系触媒として用いることも好ましい方法である。

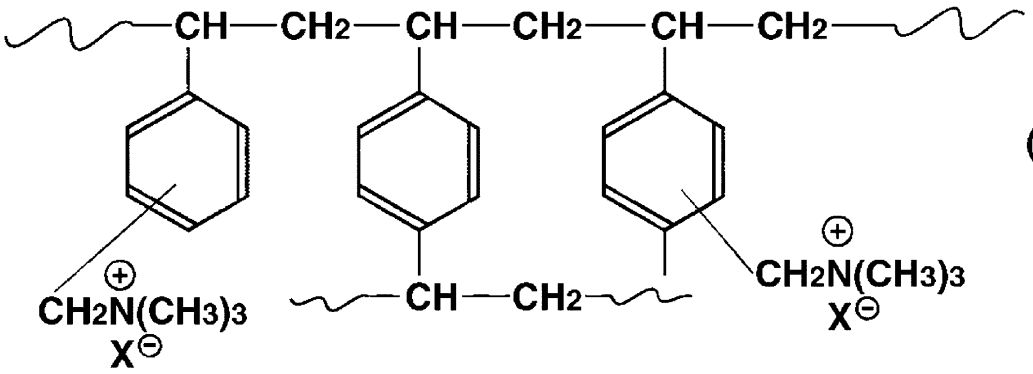
【００８４】

さらに３級アミノ基を有する陰イオン交換樹脂、アミド基を有するイオン交換樹脂、スルホン酸基、カルボン酸基、リン酸基のうちの少なくとも一つの交換基を有するイオン交換樹脂、第４級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体等のイオン交換体類；シリカ、シリカ－アルミナ、シリカ－マグネシア、アルミノシリケート、ガリウムシリケート、各種ゼオライト類、各種金属交換ゼオライト類、アンモニウム交換ゼオライト類などの固体の無機化合物類等が触媒として用いられる。

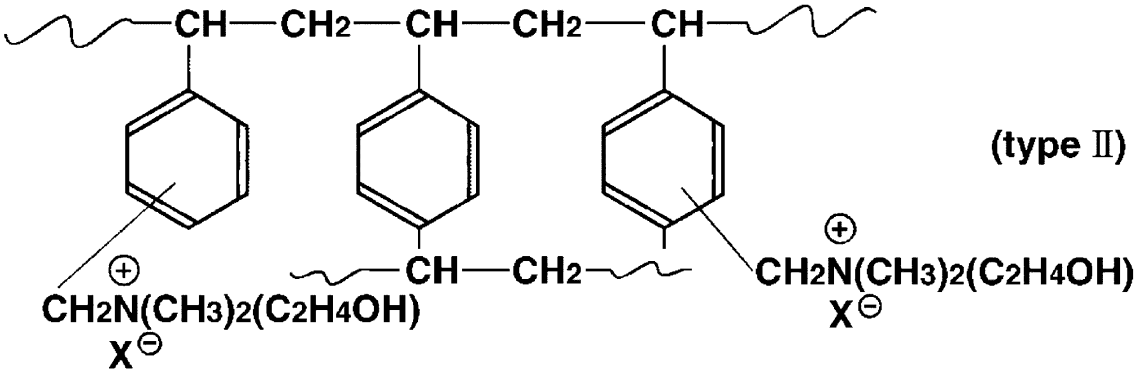
【００８５】

固体触媒として、特に好ましく用いられるのは第４級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体であり、このようなものとしては、特に限定されないが、例えば、第４級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換樹脂、第４級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体、第４級アンモニウム基を交換基として有する無機質担体担持型強塩基性アニオン交換体などが挙げられる。第４級アンモニウム基を交換基として有する強塩基性アニオン交換樹脂としては、特に限定されないが、例えば、スチレン系強塩基性アニオン交換樹脂などが好ましく用いられる。スチレン系強塩基性アニオン交換樹脂は、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体を母体として、交換基に第４級アンモニウム基（Ｉ型あるいはＩＩ型）を有する強塩基性アニオン交換樹脂であり、例えば、次式で模式的に示される。

【００８６】
【化２】



(type Ⅰ)



(type Ⅱ)

【００８７】
上式中、Ｘはアニオンを示し、通常、Ｘとしては、Ｆ$^-$、Ｃｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、Ｉ$^-$、ＨＣＯ$_3^-$、ＣＯ$_3^{2-}$、ＣＨ$_3$ＣＯ$_2^-$、ＨＣＯ$_2^-$、ＩＯ$_3^-$、ＢｒＯ$_3^-$、ＣｌＯ$_3^-$の中から選ばれた少なくとも１種のアニオンが使用され、好ましくはＣｌ$^-$、Ｂｒ$^-$、ＨＣＯ$_3^-$、ＣＯ$_3^{2-}$の中から選ばれた少なくとも１種のアニオンが使用される。また、樹脂母体の構造としては、ゲル型、マクロレティキュラー型（ＭＲ型）いずれも使用できるが、耐有機溶媒性が高い点からＭＲ型が特に好ましい。
【００８８】
第４級アンモニウム基を交換基として有するセルロース強塩基性アニオン交換体としては、特に限定されないが、例えば、セルロースの－ＯＨ基の一部又は全部をトリアルキルアミノエチル化して得られる、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＮＲ$_3$Ｘなる交換基を有するセルロースが挙げられる。ただし、Ｒはアルキル基を示し、通常、メチル、エチル、プロピル、ブチルなどが用いられ、好ましくはメチル、エチルが使用される。また、Ｘは前述のとおりのアニオンを示す。
【００８９】
工程（α）において使用できる、第４級アンモニウム基を交換基として有する無機質担体担持型強塩基性アニオン交換体とは、無機質担体の表面水酸基－ＯＨの一部又は全部を修飾することにより、４級アンモニウム基－Ｏ（ＣＨ$_2$）ｎＮＲ$_3$Ｘを導入したものを意味する。ただし、Ｒ、Ｘは前述のとおりである。ｎは通常１～６の整数であり、好ましくはｎ＝２である。無機質担体としては、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、チタニア、ゼオライトなどを使用することができ、好ましくはシリカ、アルミナ、シリカアルミナが用いられ、特に好ましくはシリカが使用される。無機質担体の表面水酸基の修飾方法としては、任意の方法を用いることができる。
【００９０】

第４級アンモニウム基を交換基として有する固体強塩基性アニオン交換体は、市販のものを使用することもできる。その場合には、前処理として予め所望のアニオン種でイオン交換を行なった後に、エステル交換触媒として使用することもできる。

【００９１】

また、少なくとも１個の窒素原子を含む複素環基が結合している巨大網状及びゲルタイプの有機ポリマー、又は少くとも１個の窒素原子を含む複素環基が結合している無機質担体から成る固体触媒もエステル交換触媒として好ましく用いられる。また、さらにはこれらの含窒素複素環基の一部又は全部が４級塩化された固体触媒も同様に用いられる。なお、イオン交換体などの固体触媒は、本実施形態においては充填物としての機能も果たすことができる。

【００９２】

工程（α）で用いられる触媒の量は、使用する触媒の種類によっても異なるが、反応条件下で反応液に溶解するような均一系触媒を連続的に供給する場合には、供給原料である環状カーボネートと脂肪族１価アルコールの合計質量に対する割合で表わして、好ましくは０．０００１～５０質量％、より好ましくは０．００５～２０質量％、さらに好ましくは０．０１～１０質量％で使用される。また、固体触媒を該蒸留塔内に設置して使用する場合には、該蒸留塔の空塔容積に対して、好ましくは０．０１～７５容積％、より好ましくは０．０５～６０容積％、さらに好ましくは０．１～６０容積％の触媒量が好ましく用いられる。

【００９３】

工程（α）において反応蒸留塔である連続多段蒸留塔Ａに、環状カーボネートを連続的に供給する場合、特定の段に供給することが好ましい。すなわち、原料である該環状カーボネートは、該連続多段蒸留塔の上から３段目以下であって、該連続多段蒸留塔の上から（ｎ／３）段目までの間に設けられた１つ以上の導入口から該連続多段蒸留塔に連続的に導入することが好ましい。環状カーボネート導入口から上の段は、該環状カーボネート、ジオール類などの高沸点化合物が塔頂成分中に含まれないようにするために重要である。この意味で、環状カーボネート導入口から上の段は３段以上あることが好ましく、より好ましくは４段～１０段であり、さらに好ましくは５段～８段である。

【００９４】

工程（α）に用いられる好ましい環状カーボネートは、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、スチレンオキシドなどのアルキレンオキシドと二酸化炭素との反応によって製造されたハロゲンを含まないものである。したがって、これらの原料化合物や、ジオール類などを少量含む環状カーボネートを、工程（α）の原料として用いることもできる。

【００９５】

工程（α）において、供給原料中に、生成物であるジアルキルカーボネート及び／又はジオール類が含まれているもよい。その含有量は、ジアルキルカーボネートが、脂肪族１価アルコール／ジアルキルカーボネート混合物中のジアルキルカーボネートの質量％で表わして、好ましくは０～４０質量％、より好ましくは０～３０質量％、さらに好ましくは０～２０質量％であり、ジオール類が環状カーボネート／ジオール混合物中の質量％で表わして、好ましくは０～１０質量％、より好ましくは０～７質量％、さらに好ましくは０～５質量％である。

【００９６】

工程（α）における反応を工業的に実施する場合、新規に反応系に導入される環状カーボネート及び／又は脂肪族１価アルコールに加え、上述の工程（Ｉ）、（ＩＩ）及び／又は他の工程で回収された、環状カーボネート及び／又は脂肪族１価アルコールを主成分とする物質が、これらの原料として使用できることは好ましいことである。たとえば、工程（Ｉ）で分離精製される塔頂成分（$Ｂ_{Ｔ}$）は、通常、脂肪族１価アルコールを主成分とするジアルキルカーボネートとの混合物であるので、これを工程（α）の原料の一部として再使用することが好ましく、本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法はこのこと

を可能にするものであり、これは、本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法の好ましい態様一つである。他の工程とは、例えば、ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とからジアリールカーボネートを製造する工程があり、この工程では、脂肪族１価アルコールが副生し、回収される。この回収副生脂肪族１価アルコールには、通常ジアルキルカーボネートが含まれている。さらには、この回収副生脂肪族１価アルコールには、芳香族モノヒドロキシ化合物、アルキルアリールエーテル、少量のアルキルアリールカーボネート、ジアリールカーボネートなどが含まれる場合がある。本実施形態では、この副生脂肪族１価アルコールをそのままで原料として用いることもできるし、蒸留等により該脂肪族１価アルコールよりも沸点の高い含有物質量を減少させた後に原料とすることもできる。

【００９７】

工程（α）において反応蒸留塔である連続多段蒸留塔Ａに、脂肪族１価アルコールを連続的に供給する場合、特定の段に供給することが好ましい。例えば、原料である脂肪族１価アルコールが、該連続多段蒸留塔Ａの上から（ｎ／３）段目から下であって、該連続多段蒸留塔Ａの上から（２ｎ／３）段目までの間に設けられた１つ以上の導入口から該連続多段蒸留塔に連続的に導入されことが好ましい。工程（α）で原料として用いられる脂肪族１価アルコールが、特定量のジアルキルカーボネートを含有している場合、その導入口を上述した特定の段にすることが好ましい。より好ましくは、脂肪族１価アルコールが、該連続多段蒸留塔の上から（２ｎ／５）段目から下であって、該連続多段蒸留塔の上から（３ｎ／５）段目までの間に設けられた１つ以上の導入口から該連続多段蒸留塔に連続的に導入される場合である。

【００９８】

原料は、液状、ガス状又は液とガスとの混合物として該蒸留塔に連続的に供給される。このようにして原料を該蒸留塔に供給する以外に、付加的にガス状の原料を該蒸留塔の中央部及び／又は下部から断続的又は連続的に供給することも好ましい方法である。また、環状カーボネートを触媒の存在する段よりも上部の段に液状又は気液混合状態で該蒸留塔に連続的に供給し、該蒸留塔の上記の段に設置された１つ以上の導入口から該脂肪族１価アルコールをガス状及び／又は液状で連続的に供給する方法も好ましい方法である。そして、これらの原料が該蒸留塔の好ましくは５段以上、より好ましくは７段以上、さらに好ましくは１０段以上の領域において触媒と接触させるようにすることが好ましい。

【００９９】

工程（α）において、反応蒸留塔に供給する環状カーボネートと脂肪族１価アルコール類との量比は、エステル交換触媒の種類や量及び反応条件によっても異なるが、好ましくは、供給される環状カーボネートに対して、脂肪族１価アルコール類はモル比で０．０１～１０００倍の範囲で供給することができる。環状カーボネートの反応率を上げるためには脂肪族１価アルコール類を２倍モル以上の過剰量供給することが好ましいが、あまり大過剰に用いると装置を大きくする必要がある。このような意味において、環状カーボネートに対する脂肪族１価アルコール類のモル比は、２～２０が好ましく、さらに好ましくは３～１５、さらにより好ましくは５～１２である。なお、未反応環状カーボネートが多く残存していると、生成物であるジオール類と反応して２量体、３量体などの多量体を副生するので、工業的に実施する場合、未反応環状カーボネートの残存量をできるだけ減少させることが好ましい。

【０１００】

本実施形態のジアルキルカーボネートの製造方法においては、好ましくは１時間あたり２トン以上のジアルキルカーボネートを連続的に製造し（工程（α））、分離精製（工程（Ｉ）及び（ＩＩ））するのであるが、そのために連続的に供給される環状カーボネートの最低量は、製造すべきジアルキルカーボネートの量（Ｐトン／時間）に対して、好ましくは２．２Ｐトン／時間、より好ましくは２．１Ｐトン／時間、さらに好ましくは２．０Ｐトン／時間である。またさらに好ましい場合は、１．９Ｐトン／時間よりも少なくできる。

【０１０１】
工程（α）に係る連続多段蒸留塔Ａは、単なる蒸留機能からの条件だけではなく、安定的に高反応率でしかも高選択率で反応を進行させるために必要な条件を複合したものであり、具体的には、以下の条件を満たす連続多段蒸留塔であることが好ましい。
下記式（１）～（６）を満足する長さL_0（ｃｍ）、内径D_0（ｃｍ）の円筒形の胴部を有し、内部に複数の孔をもつ棚段をｎ段有する棚段塔であって、塔頂部又はそれに近い塔の上部に内径d_{01}（ｃｍ）のガス抜出し口、塔底部又はそれに近い塔の下部に内径d_{02}（ｃｍ）の液抜出し口、該ガス抜出し口より下部であって塔の上部及び／又は中間部に１つ以上の第１の導入口、該液抜出し口より上部であって塔の中間部及び／又は下部に１つ以上の第２の導入口を有する：

$$2100 \leqq L_0 \leqq 8000 \quad \text{式（１）}$$
$$180 \leqq D_0 \leqq 2000 \quad \text{式（２）}$$
$$4 \leqq L_0/D_0 \leqq 40 \quad \text{式（３）}$$
$$20 \leqq n_0 \leqq 120 \quad \text{式（４）}$$
$$3 \leqq D_0/d_{01} \leqq 20 \quad \text{式（５）}$$
$$5 \leqq D_0/d_{02} \leqq 30 \quad \text{式（６）。}$$

【０１０２】
なお、本実施形態で用いる用語「塔頂部又はそれに近い塔の上部」とは、塔頂部から下方に約０．２５L_0までの部分を意味し、用語「塔底部又はそれに近い塔の下部」とは、塔底部から上方に約０．２５L_0までの部分を意味する。また、「L_0」は、前述の定義とおりである。
【０１０３】
式（１）、（２）、（３）、（４）、（５）、（６）を同時に満足させる連続多段蒸留塔を用いて、環状カーボネートと脂肪族１価アルコール類とから、ジアルキルカーボネートを１時間あたり好ましくは２トン以上、及び／又はジオール類を１時間あたり好ましくは１．３トン以上の工業的規模で、高反応率・高選択率・高生産性で、例えば１０００時間以上、好ましくは３０００時間以上、さらに好ましくは５０００時間以上の長期間、さらに安定的に製造できる。
【０１０４】
L_0（ｃｍ）が２１００以上であると、反応率が向上するため上述した生産量を達成できる。さらに、上述した生産量を達成できる反応率を確保しつつ設備費を低下させるには、L_0を８０００以下にすることが好ましい。より好ましいL_0（ｃｍ）の範囲は、$2300 \leqq L_0 \leqq 6000$ であり、さらに好ましくは、$2500 \leqq L_0 \leqq 5000$ である。
【０１０５】
D_0（ｃｍ）が１８０以上であると、上述した生産量を達成できる。さらに目的の生産量を達成しつつ設備費を低下させるには、D_0を２０００以下にすることが好ましい。より好ましいD_0（ｃｍ）の範囲は、$200 \leqq D_0 \leqq 1000$ であり、さらに好ましくは、$210 \leqq D_0 \leqq 800$ である。
【０１０６】
L_0/D_0が４以上４０以下であると安定運転が容易となり、特に４０以下であると塔の上下における圧力差が大きくなることを抑制できるため、長期安定運転が容易となるだけでなく、塔下部での温度を高くしなくてもよいため、副反応が抑制され選択率が向上する傾向にある。より好ましいL_0/D_0の範囲は、$5 \leqq L_0/D_0 \leqq 30$ であり、さらに好ましくは、$7 \leqq L_0/D_0 \leqq 20$ である。
【０１０７】
n_0が１０以上であると反応率が向上するため上述した生産量を達成できる。さらに、目的の生産量を達成できる反応率を確保しつつ設備費を低下させるには、n_0を１２０以下にすることが好ましい。さらに、n_0が１２０以下であると塔の上下における圧力差が大きくなることを抑制できるため、長期安定運転が容易となるだけでなく、塔下部での温度を高くしなくてもよいため、副反応が抑制され選択率が向上する傾向にある。より好ま

しいn_0の範囲は、$30 \leqq n_0 \leqq 100$ であり、さらに好ましくは、$40 \leqq n_0 \leqq 90$ である。

【０１０８】

D_0/d_{01}が３以上であると設備費が安くなるだけでなくガス成分が系外に出る量を抑制できるため、安定運転が容易になり、２０以下であるとガス成分の抜出し量が相対的に大きくなり、安定運転が容易になるだけでなく、反応率が向上する傾向にある。より好ましいD_0/d_{01}の範囲は、$4 \leqq D_0/d_{01} \leqq 15$ であり、さらに好ましくは、$5 \leqq D_0/d_{01} \leqq 13$ である。

【０１０９】

D_0/d_{02}が５以上であると設備費が安くなるだけでなく液抜出し量が相対的に少なくなり、安定運転が容易になり、３０以下であると液抜出し口や配管での流速が急激に速くなることを抑制でき、エロージョンを起こし難くなり装置の腐食を抑制できる。より好ましいD_0/d_{02}の範囲は、$7 \leqq D_0/d_{02} \leqq 25$ であり、さらに好ましくは、$9 \leqq D_0/d_{02} \leqq 20$ である。

【０１１０】

さらに、本実施形態では該d_{01}と該d_{02}が式（７）を満足する場合、さらに好ましいことがわかった：

$$1 \leqq d_{01}/d_{02} \leqq 5 \qquad \text{式（７）。}$$

【０１１１】

本実施形態でいう長期安定運転とは、１０００時間以上、好ましくは３０００時間以上、さらに好ましくは５０００時間以上、フラッディングやウイーピングや、配管のつまりやエロージョンがなく、運転条件に基づいた定常状態で運転が継続でき、高反応率・高選択率・高生産性を維持しながら、所定量のジアルキルカーボネートとジオール類が製造されていることを意味する。

【０１１２】

工程（α）では、好ましくは１時間あたり２トン以上の高生産性でジアルキルカーボネート及び／又は１時間あたり１．３トン以上の高生産性でジオール類とをそれぞれ高選択率で長期間安定的に生産できる傾向にある。ジアルキルカーボネート及びジオール類を、より好ましくはそれぞれ１時間あたり３トン以上及び１．９５トン以上、さらに好ましくはそれぞれ１時間あたり４トン以上及び２．６トン以上生産することにある。また、工程（α）では、該連続多段蒸留塔のL_0、D_0、L_0/D_0、n_0、D_0/d_{01}、D_0/d_{02} がそれぞれ、$2300 \leqq L_0 \leqq 6000$、$200 \leqq D_0 \leqq 1000$、$5 \leqq L_0/D_0 \leqq 30$、$30 \leqq n_0 \leqq 100$、$4 \leqq D_0/d_{01} \leqq 15$、$7 \leqq D_0/d_{02} \leqq 25$、の場合は、１時間あたり２．５トン以上、好ましくは１時間あたり３トン以上、さらに好ましくは１時間あたり３．５トン以上のジアルキルカーボネートと、１時間あたり１．６トン以上、好ましくは１時間あたり１．９５トン以上、さらに好ましくは１時間あたり２．２トン以上のジオール類とを製造することができる傾向にある。さらに、工程（α）では、該連続多段蒸留塔のL_0、D_0、L_0/D_0、n_0、D_0/d_{01}、D_0/d_{02} がそれぞれ、$2500 \leqq L_0 \leqq 5000$、$210 \leqq D_0 \leqq 800$、$7 \leqq L_0/D_0 \leqq 20$、$40 \leqq n_0 \leqq 90$、$5 \leqq D_0/d_{01} \leqq 13$、$9 \leqq D_0/d_{02} \leqq 20$の場合は、１時間あたり３トン以上、好ましくは１時間あたり３．５トン以上、さらに好ましくは１時間あたり４トン以上のジアルキルカーボネートと、１時間あたり１．９５トン以上、好ましくは１時間あたり２．２トン以上、さらに好ましくは１時間あたり２．６トン以上のジオール類とを製造することができる傾向にある。

【０１１３】

本実施形態でいうジアルキルカーボネート及びジオール類の選択率とは、反応した環状カーボネートに対するものであって、本実施形態では好ましくは９５％以上の高選択率であり、より好ましくは９７％以上、さらに好ましくは９９％以上の高選択率である。また、本実施形態でいう反応率とは、通常、環状カーボネートの反応率を表し、本実施形態では環状カーボネートの反応率を好ましくは９５％以上、より好ましくは９７％以上、さら

に好ましくは９９％以上、またさらに好ましくは９９．５％以上、さらにより好ましくは９９．９％以上である。

【０１１４】

工程（α）で用いられる連続多段蒸留塔Ａは、インターナルとしてトレイを有する棚段塔式蒸留塔であることが好ましい。本実施形態でいうインターナルとは、蒸留塔において実際に気液の接触を行わせる部分のことを意味する。このようなトレイとしては、特に限定されないが、例えば、泡鐘トレイ、多孔板トレイ、リップルトレイ、バラストトレイ、バルブトレイ、向流トレイ、ユニフラックストレイ、スーパーフラックトレイ、マックスフラックトレイ、デュアルフロートレイ、グリッドプレートトレイ、ターボグリッドプレートトレイ、キッテルトレイ等が挙げられる。なお、工程（α）においては、一部の棚段部に充填物が充填された部分とトレイ部とを合わせ持つ多段蒸留塔も用いることができる。このような充填物としては、特に限定されないが、例えば、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックスサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック等の不規則充填物やメラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッド等の規則充填物が挙げられる。なお、本実施形態でいう用語「インターナルの段数ｎ（n_0、n_1、n_2等）」とは、トレイの場合は、トレイの数を意味し、充填物の場合は、理論段数を意味する。したがって、トレイ部と充填物の充填された部分とを合わせ持つ多段蒸留塔の場合の段数ｎは、トレイの数と理論段数の合計である。

【０１１５】

工程（α）の環状カーボネートと脂肪族１価アルコール類との反応において、インターナルが所定の段数を有するトレイ及び／又は充填物からなる棚段式連続多段蒸留塔及び／又は充填塔式連続多段蒸留塔のいずれを用いてもよいが、インターナルがトレイである棚段式蒸留塔がより好ましい。さらに、該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイが機能と設備費との関係で特に優れている。そして、該多孔板トレイが該多孔板部の面積１m^2あたり１００～１０００個の孔を有していることが好ましい。より好ましい孔数は該面積１m^2あたり１２０～９００個であり、さらに好ましくは、１５０～８００個である。また、該多孔板トレイの孔１個あたりの断面積が０．５～５cm^2であることが好ましい。より好ましい孔１個あたりの断面積は、０．７～４cm^2であり、さらに好ましくは０．９～３cm^2である。さらには、該多孔板トレイが該多孔板部の面積１m^2あたり１００～１０００個の孔を有しており、かつ、孔１個あたりの断面積が０．５～５cm^2である場合、特に好ましい。該多孔板部の孔数は、全ての多孔板において同じであってもよいし、異なるものであってもよい。

【０１１６】

本実施形態でいう連続多段蒸留塔Ａの多孔板トレイの開口比とは、連続多段蒸留塔Ａを構成する各トレイにおいて、ガス及び液体が通過できる各トレイの開口部の全面積（孔の全断面積）と、その開口部を有するトレイの面積との比を意味する。なお、ダウンカマー部のあるトレイについては、その部分を除いた実質的にバブリングの起こっている部分の面積をトレイの面積とする。

【０１１７】

連続多段蒸留塔Ａの多孔板トレイの開口比は、１．５～１５％の範囲であることが好ましい。開口比が１．５％以上であると、必要とする生産量に対して装置を小さくでき、設備費が安くなるだけでなく、滞留時間が短くなり副反応（例えば、反応生成物であるジオール類と未反応環状カーボネートとの反応）が抑制できる。また、開口比が１５％以下であると各トレイでの滞留時間が長くなるので、高反応率を達成するための段数を低減させることができ、上記のn_0を大きくしても不都合が生じない。このような意味で、好ましい開口比の範囲は、１．７～８．０％であり、さらに好ましくは１．９から６．０％の範囲である。

【０１１８】

なお、連続多段蒸留塔Ａの各トレイの開口比は全て同じであってもよいし、異なってい

てもよい。本実施形態においては、通常、上部のトレイの開口比が下部のトレイの開口比より大きい多段蒸留塔が好ましく用いられる。

【０１１９】

工程（α）では、原料である環状カーボネートと脂肪族１価アルコール類とを触媒が存在する連続多段蒸留塔Ａ内に連続的に供給し、該塔内で反応と蒸留を同時に行い、生成するジアルキルカーボネートを含む低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）を塔上部より（好ましくはガス状で）連続的に抜出し、ジオール類を含む高沸点反応混合物（A_B）を塔下部より（好ましくは液状）で連続的に抜出すことによりジアルキルカーボネートとジオール類とが連続的に製造される。

【０１２０】

工程（α）で行われるエステル交換反応の反応時間は連続多段蒸留塔Ａ内での反応液の平均滞留時間に相当すると考えられるが、これは該蒸留塔Ａのインターナルの形状や段数、原料供給量、触媒の種類や量、反応条件などによって異なるが、好ましくは０．１～２０時間、より好ましくは０．５～１５時間、さらに好ましくは１～１０時間である。

【０１２１】

反応温度は、用いる原料化合物の種類や触媒の種類や量によって異なるが、好ましくは３０～３００℃である。反応速度を高めるためには反応温度を高くすることが好ましいが、反応温度が高いと副反応も起こりやすくなる。好ましい反応温度は４０～２５０℃、より好ましくは５０～２００℃、さらに好ましくは、６０～１５０℃の範囲である。本実施形態においては、塔底温度として好ましくは１５０℃以下、より好ましくは１３０℃以下、さらに好ましくは１１０℃以下、さらにより好ましくは１００℃以下にして反応蒸留を実施する。また、反応圧力は、用いる原料化合物の種類や組成、反応温度などにより異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、好ましくは１Ｐａ～2×10^{7}Ｐａ、より好ましくは、10^{3}Ｐａ～10^{7}Ｐａ、さらに好ましくは10^{4}～5×10^{6}Ｐａの範囲で行われる。

【実施例】

【０１２２】

以下、本発明を実施例及び比較例を用いてより具体的に説明する。本発明は、以下の実施例によって何ら限定されるものではない。

【０１２３】

〔ジアルキルカーボネートの純度〕

ジアルキルカーボネートの純度は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。ガスクロマトグラフィーでの分析は、ＧＢ／Ｔ　３３１０７－２０１６に従って行った。

【０１２４】

〔２－メトキシエタノール、高沸点化合物の含有量〕

２－メトキシエタノール、高沸点化合物の含有量は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。ガスクロマトグラフィーでの分析は、ＧＢ／Ｔ　３３１０７－２０１６に従って行った。

【０１２５】

〔メタノール及びエタノールの含有量〕

メタノール及びエタノールの含有量は、ガスクロマトグラフィーにより測定した。ガスクロマトグラフィーでの分析は、ＧＢ／Ｔ　３３１０７－２０１６に従って行った。

【０１２６】

〔水含有量〕

水含有量は、電量滴定法により測定した。電量滴定法での分析は、ＪＩＳ　Ｋ　２２７５－３に従って行った。

【０１２７】

〔金属成分の含有量〕

金属成分の含有量は、ＩＣＰ法により測定した。ＩＣＰ法での分析は、ＪＩＳ　Ｇ　１２５８に従って行った。

【０１２８】
［実施例１］
工程（α）
＜連続多段蒸留塔Ａ＞
連続多段蒸留塔Ａとして、インターナルとしてトレイを有する棚段塔式蒸留塔を用いた。
＜反応蒸留＞
純度９９．９５質量％の液状のエチレンカーボネート３．０４トン／時間が下から５５段目に設置された導入口から蒸留塔Ａに連続的に導入された。ガス状のメタノール（ジメチルカーボネートを８．９５質量％含む）４．２トン／時間と液状のメタノール（ジメチルカーボネートを６．６６質量％含む）９．８トン／時間が、下から３１段目に設置された導入口から蒸留塔に連続的に導入された。蒸留塔に導入された原料のモル比は、メタノール／エチレンカーボネート＝１２．７であった。
触媒はＫＯＨ（４８質量％の水溶液）２．５トンにエチレングリコール４．８トンを加え、約１３０℃に加熱し、徐々に減圧にし、約１３００Ｐａで約３時間加熱処理し、均一溶液にしたものを用いた。この触媒溶液を、下から５４段目に設けられた導入口から、蒸留塔に連続的に導入した（Ｋ濃度：供給エチレンカーボネートに対して０．１質量％）。塔底部の温度が９８℃で、塔頂部の圧力が約１．１１８×10^{5}Ｐａ、還流比が０．４２の条件下で連続的に反応蒸留が行われた。
【０１２９】
塔頂部１から１４．２トン／時間で連続的に抜き出された低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）中のジメチルカーボネート４．１３トン／時間、メタノール１０．０８トン／時間、２－メトキシエタノール（以下「２ＭＥ」とも記す）３．１ｋｇ／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間（合計：１４．２トン／時間）、ジメチルカーボネートの濃度：約２９質量％であった。塔底部２から２．８トン／時間で連続的に抜出された液中の、エチレングリコールは、２．２トン／時間で、メタノールは０．６トン／時間、未反応エチレンカーボネートは５ｋｇ／時間であった。
【０１３０】
工程（Ｉ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞
連続多段蒸留塔Ｂ１として、材質が炭素鋼であり、インターナルとして回収部、濃縮部ともに多孔板トレイを用いた。連続多段蒸留塔Ｂ１内の炭素鋼に対する液相での接触表面積は、２．８×$10^{-3}$$m^{2}$・分／（ｋｇ/Ｈｒ）で行われた。
＜低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）の蒸留分離＞
ジメチルカーボネート４．１３トン／時間、メタノール１０．０８トン／時間、２－メトキシエタノール（以下「２ＭＥ」とも記す）３．１ｋｇ／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間（合計：１４．２トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：約２９質量％）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約２０７℃、塔底圧力約１．４６ＭＰａ、還流比３．０で連続的に運転された。
【０１３１】
連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、１０．５９トン／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_T）は、メタノール１０．０７トン／時間、ジメチルカーボネート０．５２トン／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間から成っていた。塔頂成分（B_T）中のメタノール濃度は９５．１質量％であった。
また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．６２トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_B）は、ジメチルカーボネート３．６１トン／時間、メタノール７．２ｋｇ／時間、２ＭＥ０．１４ｋｇ／時間、及び高沸点化合物３．６ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．８質量％であった。
なお、実施例では、７６０ｍｍＨｇの圧力下で、ジメチルカーボネートより１００℃以上高い沸点を有する化合物を高沸点化合物とした。

また、塔底成分（B_B）において、２－メトキシエタノールの含有量が、３９質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、８４１質量ｐｐｍであった。
連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、１０分であった。
塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）
【０１３２】
工程（ＩＩ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞
連続多段蒸留塔Ｂ２として、材質がステンレススチールであり、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径D_{21}と側面抜出口より下の塔径D_{22}について、D_{21}／D_{22}は、０．６であった。この蒸留塔の理論段数は１３段であった。
＜塔底成分（B_B）の蒸留分離＞
工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．６１トン／時間、メタノール７．２ｋｇ／時間、２ＭＥ０．１４ｋｇ／時間、及び高沸点化合物３．６ｋｇ／時間（合計：３．６２トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：約９９．８質量％）から成る塔底成分（B_B）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。
【０１３３】
連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、１７６ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_t）は、ジメチルカーボネート１６９ｋｇ／時間、メタノール７．１ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ２の塔底部から、２３．６ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_b）は、ジメチルカーボネート２０．０ｋｇ／時間、２ＭＥ０．１ｋｇ／時間、高沸点化合物３．５ｋｇ／時間から成っていた。
また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．４２トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（B_s）は、ジメチルカーボネート３．４２トン／時間、メタノール０．０６ｋｇ／時間、２ＭＥ０．０４ｋｇ／時間、高沸点化合物０．０００３４ｋｇ/時間、鉄０．０００１３ｋｇ/時間、及び水０．０１２ｋｇ/時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９９１質量％であった。
また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たりの１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、２４７ｋＷ／ｔであった。以上より、実施例１では、９９．９９質量％以上の純度のジメチルカーボネートを、少ない消費熱量、つまり小さい還流比で製造することができることがわかった。
また、サイドカット成分（B_s）において、高沸点化合物含有量が２０質量ｐｐｍ以下であり、２ＭＥ含有量が３０質量ｐｐｍ以下であり、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が２０質量ｐｐｍ以下であった。
【０１３４】
［実施例２］
工程（Ｉ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞
連続多段蒸留塔Ｂ１として、インターナルとして回収部、濃縮部ともにユニフラックストレイを用いた。
＜低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）の蒸留分離＞
ジメチルカーボネート３．８６トン／時間、メタノール４．１６トン／時間、２ＭＥ１．７６ｋｇ／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間（合計：８．０２トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：約４８質量％）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約２０７℃、塔底圧力約１．４６ＭＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。

【０１３５】
連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、４．３８トン／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_T）は、メタノール４．１４トン／時間、ジメチルカーボネート０．２４トン／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間から成っていた。塔頂成分（B_T）中のメタノール濃度は９４．５質量％であった。
また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．６４トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_B）は、ジメチルカーボネート３．６２トン／時間、メタノール２４．０ｋｇ／時間、及び高沸点化合物２．０６ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．３質量％であった。
また、塔底成分（B_B）において、２－メトキシエタノールの含有量が、０質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、５６６質量ｐｐｍであった。
連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、１０分であった。
塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）
【０１３６】
工程（ＩＩ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞
連続多段蒸留塔Ｂ２として、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径D_{21}と側面抜出口より下の塔径D_{22}について、D_{21}／D_{22}は、０．６であった。この蒸留塔の理論段数は１３段であった。
＜塔底成分（B_B）の蒸留分離＞
工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．６２トン／時間、メタノール２４．０ｋｇ／時間、及び高沸点化合物２．０６ｋｇ／時間（合計：３．６４トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：約９９．３質量％）から成る塔底成分（B_B）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。
【０１３７】
連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、１４８ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_t）は、ジメチルカーボネート１２４ｋｇ／時間、メタノール２３．９ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂの塔底部から、２４．５ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_b）は、ジメチルカーボネート２１．６ｋｇ／時間、高沸点化合物２．０６ｋｇ／時間から成っていた。
また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．４７トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（B_s）は、ジメチルカーボネート３．４７トン／時間、メタノール０．０７ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９９８質量％であった。
また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たりの１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、２４０ｋＷ／ｔであった。以上より、実施例２では、９９．９９質量％以上の純度のジメチルカーボネートを、少ない消費熱量（小さい還流比）で製造することができることがわかった。
また、サイドカット成分（B_s）において、高沸点化合物含有量が２０質量ｐｐｍ以下であり、２ＭＥ含有量が３０質量ｐｐｍ以下であり、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が２０質量ｐｐｍ以下であった。
【０１３８】
［実施例３］
工程（Ｉ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞
連続多段蒸留塔Ｂ１として、インターナルとして回収部、濃縮部ともに多孔板トレイを

用いた。
＜低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）の蒸留分離＞
ジメチルカーボネート３．８６トン／時間、メタノール０．４８トン／時間、２ＭＥＯ．９１ｋｇ／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間（合計：４．３５トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：約８９質量％）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約２０７℃、塔底圧力約１．４６ＭＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。
【０１３９】
連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、０．５６トン／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_T）は、メタノール０．４６トン／時間、ジメチルカーボネート０．１０トン／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間から成っていた。塔頂成分（B_T）中のメタノール濃度は８２．１質量％であった。
また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．７８トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_B）は、ジメチルカーボネート３．７６トン／時間、メタノール１６．５ｋｇ／時間、及び高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．６質量％であった。
また、塔底成分（B_B）において、２－メトキシエタノールの含有量が、０質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、２８３質量ｐｐｍであった。
連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、１０分であった。
塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）
【０１４０】
工程（ＩＩ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞
連続多段蒸留塔Ｂ２として、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径D_{21}と側面抜出口より下の塔径D_{22}について、D_{21}／D_{22}は、０．６であった。この蒸留塔の理論段数は１３段であった。
＜塔底成分（B_B）の蒸留分離＞
工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．７６トン／時間、メタノール１６．５ｋｇ／時間、及び高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間（合計：３．７８トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：約９９．６質量％）から成る塔底成分（B_B）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。
【０１４１】
連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、１７４ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_t）は、ジメチルカーボネート１５８ｋｇ／時間、メタノール１６．４ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂの塔底部から、２４．９ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_b）は、ジメチルカーボネート２３．８ｋｇ／時間、高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間から成っていた。
また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．５８トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（B_s）は、ジメチルカーボネート３．５８トン／時間、メタノール０．０６ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９９８質量％であった。
また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たりの１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、２４４ｋＷ／ｔであった。以上より、実施例３では、９９．９９質量％以上の純度のジメチルカーボネートを、少ない消費熱量（小さい還流比）で製造することができることがわかった。
また、サイドカット成分（B_s）において、高沸点化合物含有量が２０質量ｐｐｍ以下であり、２ＭＥ含有量が３０質量ｐｐｍ以下であり、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以

下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が２０質量ｐｐｍ以下であった。

【０１４２】

［実施例４］

工程（Ｉ）

＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞

連続多段蒸留塔Ｂ１として、材質が炭素鋼であり、インターナルとして回収部、濃縮部ともに多孔板トレイを用いた。

＜低純度ジメチルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）の蒸留分離＞

ジメチルカーボネート４．１３トン／時間、メタノール１０．０８トン／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間（合計：１４．２トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：約２９質量％）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約２０７℃、塔底圧力約１．４６ＭＰａ、還流比３．０で連続的に運転された。

【０１４３】

連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、１０．５９トン／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（$Ｂ_{T}$）は、メタノール１０．０７トン／時間、ジメチルカーボネート０．５２トン／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間から成っていた。塔頂成分（$Ｂ_{T}$）中のメタノール濃度は９５．１質量％であった。

また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．６２トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（$Ｂ_{B}$）は、ジメチルカーボネート３．６１トン／時間、メタノール７．２ｋｇ／時間、及び高沸点化合物１．８ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．８質量％であった。

なお、実施例では、７６０ｍｍＨｇの圧力下で、ジメチルカーボネートより１００℃以上高い沸点を有する化合物を高沸点化合物とした。

また、塔底成分（$Ｂ_{B}$）において、２－メトキシエタノールの含有量が、０質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、４９９質量ｐｐｍであった。

連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、１０分であった。

塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）

【０１４４】

工程（ＩＩ）

＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞

連続多段蒸留塔Ｂ２として、材質がステンレススチールであり、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径$Ｄ_{２１}$と側面抜出口より下の塔径$Ｄ_{２２}$について、$Ｄ_{２１}$／$Ｄ_{２２}$は、０．６であった。この蒸留塔の理論段数は１３段であった。

＜塔底成分（$Ｂ_{B}$）の蒸留分離＞

工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．６１トン／時間、メタノール７．２ｋｇ／時間、及び高沸点化合物１．８ｋｇ／時間（合計：３．６２トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：約９９．８質量％）から成る塔底成分（$Ｂ_{B}$）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。

連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。

【０１４５】

連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、１８２ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（$Ｂ_{t}$）は、ジメチルカーボネート１６９ｋｇ／時間、メタノール７．１ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ２の塔底部から、２３．６ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（$Ｂ_{b}$）は、ジメチルカーボネート２０．０ｋｇ／時間、高沸点化合

物１．８ｋｇ／時間から成っていた。
　また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．４２トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（$Ｂ_{S}$）は、ジメチルカーボネート３．４２トン／時間、メタノール０．１ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９９７質量％であった。
　また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たりの１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、２４７ｋＷ／ｔであった。以上より、実施例４では、９９．９９質量％以上の純度のジメチルカーボネートを、少ない消費熱量（小さい還流比）で製造することができることがわかった。
　また、サイドカット成分（$Ｂ_{S}$）において、高沸点化合物含有量が２０質量ｐｐｍ以下であり、２ＭＥ含有量が３０質量ｐｐｍ以下であり、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が２０質量ｐｐｍ以下であった。
【０１４６】
［実施例５］
工程（Ｉ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞
　連続多段蒸留塔Ｂ１として、材質はステンレススチールを用いた。また、インターナルとして回収部、濃縮部ともに多孔板トレイを用いた。また、この蒸留塔へ酸化鉄（ＩＩ）粉末を供給液と混合させて、０．８３ｋｇ/時間で供給した。
＜低純度ジメチルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）の蒸留分離＞
　ジメチルカーボネート３．８６トン／時間、メタノール４．１６トン／時間、２－メトキシエタノール（以下「２ＭＥ」とも記す）１．７６ｋｇ／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間（合計：８．０２トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：約４８質量％）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約２０７℃、塔底圧力約１．４６ＭＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。
【０１４７】
　連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、４．３８トン／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（$Ｂ_{T}$）は、メタノール４．１４トン／時間、ジメチルカーボネート０．２４トン／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間から成っていた。塔頂成分（$Ｂ_{T}$）中のメタノール濃度は９４．５質量％であった。
　また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．６４トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（$Ｂ_{B}$）は、ジメチルカーボネート３．６２トン／時間、メタノール２４．０ｋｇ／時間、高沸点化合物２．１ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．２６質量％であった。
　なお、実施例では、７６０ｍｍＨｇの圧力下で、ジメチルカーボネートより１００℃以上高い沸点を有する化合物を高沸点化合物とした。また、塔底成分（$Ｂ_{B}$）において、２－メトキシエタノールの含有量が、０質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、５７７質量ｐｐｍであった。
　連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、１０分であった。
塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）
【０１４８】
　工程（ＩＩ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞
　連続多段蒸留塔Ｂ２として、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径$Ｄ_{２１}$と側面抜出口より下の塔径$Ｄ_{２２}$について、$Ｄ_{２１}$／$Ｄ_{２２}$は、０．６であった。この蒸留塔の理論段数は１３段であった。

＜塔底成分（B_B）の蒸留分離＞
工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．６２トン／時間、メタノール２４．０ｋｇ／時間、高沸点化合物２．１ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間（合計：３．６４トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：約９９．２６質量%）から成る塔底成分（B_B）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。
【０１４９】
連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、１４８ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_t）は、ジメチルカーボネート１２４ｋｇ／時間、メタノール２３．９ｋｇ／時間から成っていた。
また、連続多段蒸留塔Ｂの塔底部から、２４．５ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_b）は、ジメチルカーボネート２１．６ｋｇ／時間、高沸点化合物２．１ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間から成っていた。
また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．４７トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（B_s）は、ジメチルカーボネート３．４７トン／時間、メタノール０．０７ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９９８質量%であった。
また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たりの１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、２４０ｋＷ／ｔであった。以上より、実施例５では、９９．９９質量%以上の純度のジメチルカーボネートを、少ない消費熱量（小さい還流比）で製造することができることがわかった。
また、サイドカット成分（B_s）において、高沸点化合物含有量が２０質量ｐｐｍ以下であり、２ＭＥ含有量が３０質量ｐｐｍ以下であり、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が２０質量ｐｐｍ以下であった。
【０１５０】
［実施例６］
工程（Ｉ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞
連続多段蒸留塔Ｂ１として、材質はステンレススチールを用いた。また、インターナルとして回収部、濃縮部ともに多孔板トレイを用いた。また、この蒸留塔へ酸化鉄（ＩＩ）粉末を供給液と混合させて、０．８３ｋｇ/時間で供給した。
＜低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）の蒸留分離＞
ジメチルカーボネート３．８６トン／時間、メタノール０．３６トン／時間、２－メトキシエタノール（以下「２ＭＥ」とも記す）０．９１ｋｇ／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間（合計：４．２２トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：約９１質量%）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約１６１℃、塔底圧力約０．８０ＭＰａ、還流比１０で連続的に運転された。
【０１５１】
連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、０．５１トン／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_T）は、メタノール０．１６トン／時間、ジメチルカーボネート０．３４トン／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間から成っていた。塔頂成分（B_T）中のメタノール濃度は３１．４質量%であった。
また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．７３トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_B）は、ジメチルカーボネート３．７１トン／時間、メタノール１５．４ｋｇ／時間、高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．５質量%であった。
なお、実施例では、７６０ｍｍＨｇの圧力下で、ジメチルカーボネートより１００℃以

上高い沸点を有する化合物を高沸点化合物とした。
　また、塔底成分（B_B）において、２－メトキシエタノールの含有量が、０質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、２８７質量ｐｐｍであった。
　連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、１０分であった。
塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）
【０１５２】
　工程（ＩＩ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞
　連続多段蒸留塔Ｂ２として、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径D_{21}と側面抜出口より下の塔径D_{22}について、D_{21}／D_{22}は、０．６であった。この蒸留塔の理論段数は１３段であった。
＜塔底成分（B_B）の蒸留分離＞
　工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．７１トン／時間、メタノール１５．４ｋｇ／時間、高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間（合計：３．７３トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：約９９．５質量%）から成る塔底成分（B_B）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。
【０１５３】
　連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、２３３ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_t）は、ジメチルカーボネート２１８ｋｇ／時間、メタノール１５．３ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂの塔底部から、２３．５ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_b）は、ジメチルカーボネート２１．６ｋｇ／時間、高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間から成っていた。
　また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．４７トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（B_s）は、ジメチルカーボネート３．４７トン／時間、メタノール０．０６ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９９８質量%であった。
　また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たりの１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、２５０ｋＷ／ｔであった。
　以上より、実施例６では、９９．９９質量%以上の純度のジメチルカーボネートを、少ない消費熱量（小さい還流比）で製造することができることがわかった。
　また、サイドカット成分（B_s）において、高沸点化合物含有量が２０質量ｐｐｍ以下であり、２ＭＥ含有量が３０質量ｐｐｍ以下であり、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が２０質量ｐｐｍ以下であった。
【０１５４】
［実施例７］
　工程（Ｉ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞
　連続多段蒸留塔Ｂ１として、材質はステンレススチールを用いた。また、インターナルとして回収部、濃縮部ともに多孔板トレイを用いた。また、この蒸留塔へ酸化鉄（ＩＩ）粉末を供給液と混合させて、０．８３ｋｇ/時間で供給した。
＜低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）の蒸留分離＞
　ジメチルカーボネート３．８６トン／時間、メタノール０．２２トン／時間、２－メトキシエタノール（以下「２ＭＥ」とも記す）０．９１ｋｇ／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間（合計：４．０８トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：約９４．５質量%）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）が、導入口から連続多段蒸留塔

Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約１２８℃、塔底圧力約０．２０ＭＰａ、還流比１１で連続的に運転された。

【０１５５】

連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、０．４０トン／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（$Ｂ_{T}$）は、メタノール０．２２トン／時間、ジメチルカーボネート０．１８トン／時間、及び二酸化炭素２．１ｋｇ／時間から成っていた。塔頂成分（$Ｂ_{T}$）中のメタノール濃度は５５質量％であった。また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．６８トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（$Ｂ_{B}$）は、ジメチルカーボネート３．６８トン／時間、メタノール２．６１ｋｇ／時間、高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．８８質量％であった。

なお、実施例では、７６０ｍｍＨｇの圧力下で、ジメチルカーボネートより１００℃以上高い沸点を有する化合物を高沸点化合物とした。

また、塔底成分（$Ｂ_{B}$）において、２－メトキシエタノールの含有量が、０質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、２９１質量ｐｐｍであった。

連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、１０分であった。

塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）

【０１５６】

工程（ＩＩ）

＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞

連続多段蒸留塔Ｂ２として、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径$Ｄ_{２１}$と側面抜出口より下の塔径$Ｄ_{２２}$について、$Ｄ_{２１}$／$Ｄ_{２２}$は、０．６であった。この蒸留塔の理論段数は１３段であった。

＜塔底成分（$Ｂ_{B}$）の蒸留分離＞

工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．６８トン／時間、メタノール２．６１ｋｇ／時間、高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間（合計：３．６８トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：約９９．８８質量％）から成る塔底成分（$Ｂ_{B}$）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。

連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。

【０１５７】

連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、１１５ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（$Ｂ_{t}$）は、ジメチルカーボネート１１２ｋｇ／時間、メタノール２．５７ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂの塔底部から、２０．２ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（$Ｂ_{b}$）は、ジメチルカーボネート１９．１ｋｇ／時間、高沸点化合物１．０７ｋｇ／時間、及び酸化鉄（ＩＩ）０．８３ｋｇ/時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．５１トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（$Ｂ_{S}$）は、ジメチルカーボネート３．５１トン／時間、メタノール０．０４ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９９９質量％であった。

また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たりの１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、２３４ｋＷ／ｔであった。以上より、実施例７では、９９．９９質量％以上の純度のジメチルカーボネートを、少ない消費熱量（小さい還流比）で製造することができることがわかった。

また、サイドカット成分（$Ｂ_{S}$）において、高沸点化合物含有量が２０質量ｐｐｍ以下であり、２ＭＥ含有量が３０質量ｐｐｍ以下であり、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が２０質量ｐｐｍ以下であった。

【０１５８】
［比較例１］
工程（Ｉ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞
連続多段蒸留塔Ｂ１として、インターナルとして回収部、濃縮部ともに多孔板トレイを用いた。
＜低純度ジアルキルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）の蒸留分離＞
ジメチルカーボネート４．１３トン／時間、メタノール２．１ｋｇ／時間、及び２－メトキシエタノール　０．４３ｋｇ／時間（合計：４．１３トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：９９．９５質量％）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（$Ａ_{T}$）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約１０９℃、塔底圧力約８０ｋＰａ、還流比１．８で連続的に運転された。
【０１５９】
連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、４６５ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（$Ｂ_{T}$）は、メタノール２．０ｋｇ／時間、及びジメチルカーボネート４６３ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．６１トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（$Ｂ_{B}$）は、ジメチルカーボネート３．６１トン／時間、メタノール０．７２ｋｇ／時間、及び２－メトキシエタノール０．４３ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９７質量％であった。また、塔底成分（$Ｂ_{B}$）において、２－メトキシエタノールの含有量が、１１９質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、０質量ｐｐｍであった。
連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、約４分であった。
塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）
【０１６０】
工程（ＩＩ）
＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞
連続多段蒸留塔Ｂ２として、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径$Ｄ_{２１}$と側面抜出口より下の塔径$Ｄ_{２２}$の比$Ｄ_{２１}$／$Ｄ_{２２}$は、０．８３であり、理論段数が１３段であった。
＜塔底成分（$Ｂ_{B}$）の蒸留分離＞
工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．６１トン／時間、メタノール０．７２ｋｇ／時間、及び２－メトキシエタノール０．４３ｋｇ／時間（合計：３．６１トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：９９．９７質量％）から成る塔底成分（$Ｂ_{B}$）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２０で連続的に運転された。
【０１６１】
連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、２００ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（$Ｂ_{t}$）は、ジメチルカーボネート１９９ｋｇ／時間、メタノール０．７２ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ２の塔底部から、１１．１ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（$Ｂ_{b}$）は、ジメチルカーボネート１０．８ｋｇ／時間、２－メトキシエタノール０．３３ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．４トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（$Ｂ_{s}$）は、ジメチルカーボネート３．４トン／時間、２－メトキシエタノール０．１ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９９７質量％であった。また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たりの１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、４６５ｋＷ／ｔであった。以上より、比較例１では、９９．９９質量％以上の純度のジメチルカーボネートを製造することができたが、消費熱量が多く（還流比が大きく）必要であった。

また、サイドカット成分（B_S）において、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が１質量ｐｐｍ以下であった。

【０１６２】

［比較例２］

工程（Ｉ）

＜連続多段蒸留塔Ｂ１＞

連続多段蒸留塔Ｂ１として、インターナルとして回収部、濃縮部ともに多孔板トレイを用いた。

＜低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）の蒸留分離＞

ジメチルカーボネート４．１３トン／時間、メタノール２．１ｋｇ／時間、及び２－メトキシエタノール　０．４３ｋｇ／時間（合計：４．１３トン／時間、ジメチルカーボネートの濃度：９９．９５質量％）から成る低純度ジメチルカーボネート混合物（A_T）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ１に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ１は、塔底温度約１０９℃、塔底圧力約８０ｋＰａ、還流比１．８で連続的に運転された。

【０１６３】

連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂部１から、４６５ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_T）は、メタノール２．０ｋｇ／時間、及びジメチルカーボネート４６３ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底部２から、３．６１トン／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_B）は、ジメチルカーボネート３．６１トン／時間、メタノール０．７２ｋｇ／時間、及び２－メトキシエタノール０．４３ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９７質量％であった。また、塔底成分（B_B）において、２－メトキシエタノールの含有量が、１１９質量ｐｐｍであり、高沸点化合物の含有量が、０質量ｐｐｍであった。

連続多段蒸留塔Ｂ１において、下記式（ｉ）で算出される塔内液滞留時間は、約１０分であった。

塔内液滞留時間（分）＝ＢＴＭ容量（運転時に塔ＢＴＭに滞留している液容量（ｋｇ））／ＢＴＭ抜出流量（塔底成分として抜き出す流量（ｋｇ／分））・・・（ｉ）

【０１６４】

工程（ＩＩ）

＜連続多段蒸留塔Ｂ２＞

連続多段蒸留塔Ｂ２として、側面抜出口を有する連続多段蒸留塔を用いた。この蒸留塔において、側面抜出口より上の塔径D_{21}と側面抜出口より下の塔径D_{22}の比D_{21}／D_{22}は、０．４２であり、理論段数が１７段であった。

＜塔底成分（B_B）の蒸留分離＞

工程（Ｉ）で得られた、ジメチルカーボネート３．６１トン／時間、メタノール０．７２ｋｇ／時間、及び２－メトキシエタノール０．４３ｋｇ／時間（合計：３．６１トン／時間、ジメチルカーボネートの純度：９９．９７質量％）から成る塔底成分（B_B）が、導入口から連続多段蒸留塔Ｂ２に連続的に供給された。連続多段蒸留塔Ｂ２は、塔底温度約９２℃、塔底圧力約３ｋＰａ、還流比２．０で連続的に運転された。

【０１６５】

連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂部から、１９０ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔頂成分（B_t）は、ジメチルカーボネート１８９ｋｇ／時間、メタノール０．４７ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ２の塔底部から、３４．２ｋｇ／時間で連続的に抜き出された塔底成分（B_b）は、ジメチルカーボネート３４．０ｋｇ／時間、２－メトキシエタノール０．１８ｋｇ／時間から成っていた。また、連続多段蒸留塔Ｂ２の側面抜出口から、３．４トン／時間で連続的にガス状で抜き出されたサイドカット成分（B_S）は、ジメチルカーボネート３．４トン／時間、メタノール０．２１ｋｇ／時間、２－メトキシエタノール０．２５ｋｇ／時間から成っており、ジメチルカーボネートの純度は、９９．９８質量％であった。また、当該連続運転において、サイドカット成分１トン当たり

の１時間当たりの必要熱量（蒸気量）は、２５７ｋＷ／ｔであった。以上より、比較例２では、９９．９９質量％以上の純度のジメチルカーボネートを製造することができなかった。

また、サイドカット成分（Ｂｓ）において、金属含有量は、１質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、３０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が６２質量ｐｐｍであった。

また、長期間の連続運転中、サイドカット成分（Ｂｓ）において、いずれも、金属含有量は、０．６質量ｐｐｍ以下であり、水含有量は、２０質量ｐｐｍ以下であり、メタノール含有量が２０質量ｐｐｍ以上であった。

【０１６６】

［実施例８］

酸化鉄（II）の供給量を表１に示すとおりに変更した以外は実施例５と同じ製造条件で、ジメチルカーボネートを製造した。表１に不純物量などの測定結果を示す。

【０１６７】

【表１－１】

表1 (1/2)

			実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5
B1	材質		炭素鋼	炭素鋼	炭素鋼	炭素鋼	ステンレススチール
	インターナル		多孔板トレイ	ユニフラックストレイ	多孔板トレイ	多孔板トレイ	多孔板トレイ
	酸化鉄(II)供給量	kg/H	–	–	–	–	0.83
A_T	流量	kg/H	14210	8020	4350	14210	8020
	DMC流量	kg/H	4130	3860	3860	4130	3860
	DMC濃度	質量%	29	48	89	29	48
	ME流量	kg/H	10080	4160	480	10080	4160
	2ME流量	kg/H	3.1	1.76	0.91	1.5	1.76
	二酸化炭素流量	kg/H	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
	温度	℃	125	125	125	125	125
B_T	流量	kg/H	10587	4380	560	10590	4380
	ME流量	kg/H	10070	4140	460	10070	4140
	ME濃度	質量%	95.1	94.5	82.1	95.1	94.5
	DMC流量	kg/H	520	240	100	520	240
	二酸化炭素流量	kg/H	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1
B_B	流量	kg/H	3620	3640	3780	3620	3640
	DMC流量	kg/H	3610	3620	3760	3610	3620
	DMC濃度	質量%	99.8	99.3	99.6	99.8	99.26
	ME流量	kg/H	7.2	24	16.5	7.2	24
	2ME流量	kg/H	0.14	0	0	0	0
	2ME含有量	質量ppm	39	0	0	0	0
	高沸点化合物	kg/H	3.6	2.06	1.07	1.8	2.1
	高沸点化合物含有量	質量ppm	994	566	283	499	557
	酸化鉄(II)流量	kg/H	–	–	–	–	0.83
塔底温度		℃	207	207	207	207	207
塔底圧力		Mpa	1.46	1.46	1.46	1.46	1.46
還流比		–	3.0	2.0	2.0	3.0	2.0
B1塔内滞留時間		分	10	10	10	10	10
鉄化合物に対する接触表面積		X $10^{-3}m^2$・分/（kg/H）	2.8	4.2	8.8	2.8	545
B2	材質		ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール
Bt	流量	kg/H	176.1	147.9	174.4	176	148
	DMC流量	kg/H	169	124	158	169	124
	ME流量	kg/H	7.1	23.9	16.4	7.1	23.9
Bb	流量	kg/H	23.6	24.5	24.9	21.8	24.5
	DMC流量	kg/H	20	21.6	23.8	20	21.6
	2ME流量	kg/H	0.1	0	0	0	0
	高沸点化合物	kg/H	3.5	2.1	1.0	1.8	2.1
	酸化鉄(II)流量	kg/H	–	–	–	–	0.83
Bs	流量	kg/H	3420	3470	3580	3420	3470
	DMC流量	kg/H	3420	3470	3580	3420	3470
	DMC純度	質量%	99.991	99.998	99.998	99.997	99.998
	ME流量	kg/H	0.06	0.07	0.06	0.1	0.07
	2ME流量	kg/H	0.04	0	0	0	0
	高沸点化合物含有量	質量ppm	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下
	2ME含有量	質量ppm	30以下	30以下	30以下	30以下	30以下
	金属含有量	質量ppm	0.6以下	0.6以下	0.6以下	0.6以下	0.6以下
	水含有量	質量ppm	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下
	ME含有量	質量ppm	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下
	必要熱量	kW/t	247	240	244	247	240

【０１６８】

【表１－２】

表1 (2/2)

			実施例6	実施例7	実施例8	比較例1	比較例2
B1	材質		ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール
	インターナル		多孔板トレイ	多孔板トレイ	多孔板トレイ	多孔板トレイ	多孔板トレイ
	酸化鉄(II)供給量	kg/H	0.83	0.83	0.02	－	－
A_T	流量	kg/H	4220	4080	8027	4133	4133
	DMC流量	kg/H	3860	3860	3860	4130	4130
	DMC濃度	質量%	91	95	48	99.95	99.95
	ME流量	kg/H	360	220	4164	2.72	2.72
	2ME流量	kg/H	0.91	0.91	0.91	0.43	0.43
	二酸化炭素流量	kg/H	2.1	2.1	2.1	0	0
	温度	℃	125	125	125	125	125
B_T	流量	kg/H	310	400	4382	522	522.0
	ME流量	kg/H	160	220	4140	2	2.0
	ME濃度	質量%	48.4	55	94.5	0.38	0.38
	DMC流量	kg/H	150	180	240	520	520
	二酸化炭素流量	kg/H	2.1	2.1	2.1	0	0
B_B	流量	kg/H	3730	3680	3645	3611	3611
	DMC流量	kg/H	3710	3680	3620	3610	3610
	DMC濃度	質量%	99.5	99.88	99.26	99.97	99.97
	ME流量	kg/H	15.4	261	24	0.72	0.72
	2ME流量	kg/H	0	0	0	0.43	0.43
	2ME含有量	質量ppm	0	0	0	119	119
	高沸点化合物	kg/H	1.07	1.07	1.07	0	0
	高沸点化合物含有量	質量ppm	287	291	294	0	0
	酸化鉄(II)流量	kg/H	0.83	0.83	0.02	－	－
塔底温度		℃	161	128	207	109	109
塔底圧力		Mpa	0.80	0.20	1.46	0.08	0.08
還流比		－	10.0	11.0	2.0	1.8	1.8
B1塔内滞留時間		分	10	10	8	4	10
鉄化合物に対する接触表面積		X $10^{-3}m^2$・分/（kg/H）	1035	1071	10.5	－	－
B2	材質		ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール	ステンレススチール
Bt	流量	kg/H	233	115	148	200	190
	DMC流量	kg/H	218	112	124	199	189
	ME流量	kg/H	15.3	2.57	23.9	0.72	0.47
Bb	流量	kg/H	23.5	20.2	24.5	11.0	21.2
	DMC流量	kg/H	21.6	19.1	21.6	10.8	21
	2ME流量	kg/H	0	0	0	0.33	0.18
	高沸点化合物	kg/H	1.07	1.07	1.07	0	0.0
	酸化鉄(II)流量	kg/H	0.83	0.83	0.02	－	－
Bs	流量	kg/H	3470	3550	3474	3400	3400.5
	DMC流量	kg/H	3470	3550	3474	3400	3400
	DMC純度	質量%	99.998	99.999	99.998	99.997	99.98
	ME流量	kg/H	0.06	0.04	0.07	0	0.21
	2ME流量	kg/H	0	0	0	0.1	0.25
	高沸点化合物含有量	質量ppm	20以下	20以下	20以下	0	0
	2ME含有量	質量ppm	30以下	30以下	30以下	30以下	74
	金属含有量	質量ppm	0.6以下	0.6以下	0.6以下	0.6以下	0.6以下
	水含有量	質量ppm	20以下	20以下	20以下	20以下	30以下
	ME含有量	質量ppm	20以下	20以下	20以下	1以下	20以上
	必要熱量	kW/t	240	234	240	465	257

【０１６９】

［実施例９］

図２に示される装置を用い、連続多段蒸留塔Ｂ１に導入する低純度ジアルキルカーボネート混合物（A_T）の加熱器（図示しない）により加熱して表２に示す温度、加熱後から連続多段蒸留塔Ｂ１に導入するまでの時間（供給時間）としたこと以外、実施例１と同じ製造条件で、ジメチルカーボネートを製造した。表２に不純物量などの測定結果を示す。

なお、図２に示される装置は、連続多段蒸留塔Ｂ１として図３に示す各種寸法がＤ１＝１．６ｍ、Ｈ１＝２６ｍ、Ｄ２＝２．２ｍ、Ｈ２＝１０ｍ、Ｄ３＝０．９ｍ、Ｈ３＝２．５ｍである蒸留塔を有し、連続多段蒸留塔Ｂ２として図３に示す各種寸法がＤ１＝０．８

５ｍ、Ｈ１＝２８ｍ、Ｄ２＝１．３ｍ、Ｈ２＝１２ｍである蒸留塔を有し、連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂凝縮器１１の後段に還流ドラムＤを有する。連続多段蒸留塔Ｂ１及び連続多段蒸留塔Ｂ２における、Ｈ１が塔上段直胴部であり、Ｈ２が塔下段直胴部であり、その間を連結する部分がテーパー部である。連続多段蒸留塔Ｂ２には、テーパー部に側面抜出口（サイドカット口）が形成されている。

【０１７０】

［実施例１０、１１、比較例３～５］

低純度ジメチルカーボネート混合物（ＡＴ）の加熱温度と、加熱器から導入されるまでの滞留時間を表２に記載しているように変更したこと以外は、実施例９と同様に実施した。表２に不純物量などの測定結果を示す。

【０１７１】

［比較例６］

連続多段蒸留塔Ｂ２の上段直胴部に設置されている抜出口から抜き出された、ジアルキルカーボネートを主成分とする連続多段蒸留塔Ｂ２のサイドカット成分（Ｂｓ２）に変更した以外は、実施例９と同様に実施した。表２に製造条件と測定結果を示す。

【０１７２】

【表２】

表2

			実施例9	実施例10	実施例11	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
A_T	流量	kg/H	14210	14210	14210	14210	14210	14210	14210
	DMC流量	kg/H	4130	4130	4130	4130	4130	4130	4130
	DMC濃度	質量%	29	29	29	29	29	29	29
	他不純物	質量ppm	200	200	200	200	200	200	200
	温度	℃	125	100	150	80	170	125	125
	供給時間	分	3	3	3	3	3	5.5	3
B_T	流量	kg/H	10587	10587	10587	10587	10587	10587	10587
	ME濃度	質量%	95.1	95.1	95.1	95.1	95.1	95.1	95.1
	温度	℃	125	125	125	125	125	125	125
B_B	流量	kg/H	3620	3620	3620	3620	3620	3620	3620
	DMC濃度	質量%	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8	99.8
	不純物	質量ppm	1471	1505	1493	1560	1593	1549	1471
B1v	流量	kg/H	3	3	3	3	3	3	3
Bt	流量	kg/H	176.1	176.1	176.1	176.1	176.1	176.1	176.1
	DMC濃度	質量%	96	96	96	96	96	96	96
Bb	流量	kg/H	23.6	24.1	23.9	25.0	25.5	24.8	23.6
	不純物	質量%	22.6	22.6	22.6	22.6	22.6	22.6	22.6
Bs	流量	kg/H	3420.3	3419.8	3420.0	3418.9	3418.4	3419.0	3420.3
	DMC純度	質量%	99.991	99.991	99.991	99.991	99.991	99.991	99.99
	金属含有量	質量ppm	0.6以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1以下	1.2
	水含有量	質量ppm	20以下	30以下	30以下	30以下	30以下	30以下	30以下
	ME含有量	質量ppm	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	20以下	30
年間ロス		ton/年	基準	4.1	2.5	11.1	15.3	9.7	–

【０１７３】

［実施例１２、１３、比較例７、８］

連続多段蒸留塔Ｂ１の還流ドラム温度を表３に記載しているように変更したこと以外は、実施例９と同様に実施した。表３に製造条件と測定結果を示す。

【０１７４】

【表３】

表3

			実施例12	実施例13	比較例7	比較例8
A_T	流量	kg/H	14210	14210	14210	14210
	DMC流量	kg/H	4130	4130	4130	4130
	DMC濃度	質量%	29	29	29	29
	他不純物	質量ppm	200	200	200	200
	温度	℃	125	125	125	125
	供給時間	分	3	3	3	3
B_T	流量	kg/H	10587.3	10586.7	10587.7	10586.0
	ME濃度	質量%	95.1	95.1	95.1	95.1
	温度	℃	100	150	80	170
B_B	流量	kg/H	3620	3620	3620	3620
	DMC濃度	質量%	99.8	99.8	99.8	99.8
	不純物	質量ppm	1493	1460	1537	1471
B1v	流量	kg/H	2.7	3.3	2.3	4
Bt	流量	kg/H	176.1	176.1	176.1	176.1
	DMC濃度	質量%	96	96	96	96
Bb	流量	kg/H	23.9	23.4	24.6	23.6
	不純物	質量%	22.6	22.6	22.6	22.6
Bs	流量	kg/H	3420.0	3420.5	3419.3	3420.3
	DMC純度	質量%	99.991	99.991	99.991	99.991
	金属含有量	質量ppm	1以下	1以下	1以下	1以下
	水含有量	質量ppm	30以下	30以下	30以下	30以下
	ME含有量	質量ppm	20以下	20以下	20以下	20以下
年間ロス		ton/年	0.1	0.7	2.6	7.7

【産業上の利用可能性】

【０１７５】

本発明の製造方法によれば、例えば、リチウムイオン電池電解液用として使用が可能なレベルの高純度（純度９９．９９質量%以上）のジアルキルカーボネートを、少ない消費熱量（小さい還流比）で製造する方法を提供することできる。

【符号の説明】

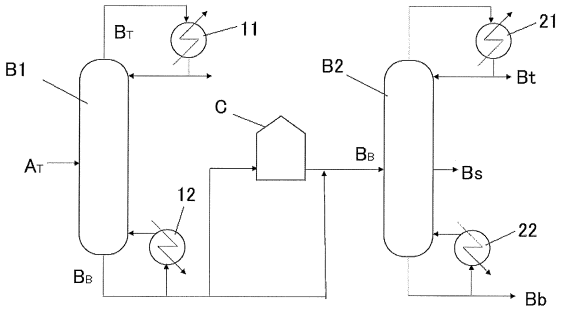
【０１７６】

Ｂ１：第１の連続多段蒸留塔、Ｂ２：第２の連続多段蒸留塔、Ｃ：工業用ジメチルカーボネートタンク、Ｄ：還流ドラム、１１：連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂凝縮器、１２：連続多段蒸留塔Ｂ１のリボイラー、２１：連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂凝縮器、２２：連続多段蒸留塔Ｂ２のリボイラー、A_T：連続多段蒸留塔Ｂ１への供給物である低純度ジアルキルカーボネート混合物、B_T：脂肪族１価アルコールを主成分とする連続多段蒸留塔Ｂ１の塔頂成分、B_B：ジアルキルカーボネートを主成分とする連続多段蒸留塔Ｂ１の塔底成分、B_t：低沸点成分である連続多段蒸留塔Ｂ２の塔頂成分、B_s：ジアルキルカーボネートを主成分とする連続多段蒸留塔Ｂ２のサイドカット成分、Ｂｓ２：比較例における抜出口からのジアルキルカーボネートを主成分とする連続多段蒸留塔Ｂ２のサイドカット成分

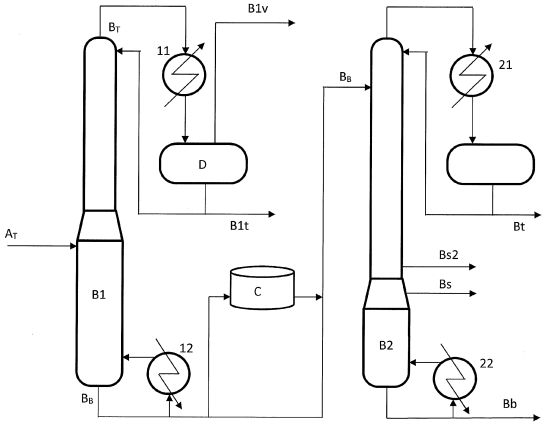
、B_b：高沸点成分である連続多段蒸留塔Ｂ２の塔底成分、Ｄ１：上段直胴部の塔内径、Ｈ１：上段直胴部の塔長、Ｄ２：下段直胴部の塔内径、Ｈ２：下段直胴部の塔長

【図面】

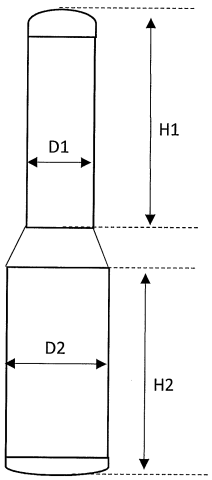
【図１】



【図２】



【図３】



フロントページの続き

東京都千代田区有楽町一丁目１番２号 旭化成株式会社内

審査官 奥谷 暢子

(56)参考文献 中国特許出願公開第１０７３１１８６４（ＣＮ，Ａ）
中国特許出願公開第１０５３８４６３９（ＣＮ，Ａ）
国際公開第２００７／０７４６６４（WO，Ａ１）
国際公開第２０１６／１０４７６０（WO，Ａ１）
国際公開第２０１３／１１１３５３（WO，Ａ１）

(58)調査した分野 (Int.Cl.，ＤＢ名)
Ｃ０７Ｃ