

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится к способу получения диалкилкарбоната и диола. В особенности данное изобретение относится к способу получения диалкилкарбоната и диола, включающего в себя: (а) проведение реакции переэтерификации между циклическим карбонатом и одноосновным алифатическим спиртом в присутствии катализатора переэтерификации с получением, таким образом, реакционной смеси, содержащей конечный диалкилкарбонат и конечный диол, (b) выделение диалкилкарбонатсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим отделением диалкилкарбоната из диалкилкарбонатсодержащей жидкости и (с) выделение диолсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим отделением диола из диолсодержащей жидкости, где циклический карбонат содержит простой циклический эфир в количестве от 0,1 до 3000 м.д. по весу, а конечный диалкилкарбонат содержит карбонат моноэфира диола в количестве не более чем 10000 м.д. по весу. В диалкилкарбонате, полученном по способу данного изобретения, содержание карбоната моноэфира диола (который не является обычно известной примесью) понижается до определенного низкого уровня. Диалкилкарбонат, полученный по способу данного изобретения, может быть использован для получения переэтерифицированного ароматического карбоната. Полученный переэтерифицированный ароматический карбонат может быть весьма успешно применен для получения бесцветного ароматического поликарбоната высокого молекулярного веса.

Уровень техники изобретения

Были сделаны различные предложения для способа получения диалкилкарбоната и диола по реакции циклического карбоната с одноосновным алифатическим спиртом. Большая часть этих предложений относится к развитию катализаторов для данной реакции. Примерами таких катализаторов являются щелочные металлы или основные соединения, содержащие щелочные металлы (см. патенты 1 и 2), четвертичные алифатические амины (см. патент 3), таллиевые соединения (см. патент 4), алкоголяты олова (см. патент 5), алкоголяты цинка, алюминия и титана (см. патент 6), смеси кислот Льюиса с азотсодержащим органическим основанием (см. патент 7), фосфиновые соединения (см. патент 8), четвертичные фосфониевые соли (см. патент 9), циклические амидины (см. патент 10), соединения циркония, титана и олова (см. патент 11), твердые сильноосновные анионообменники, содержащие четвертичную аммониевую группу (см. патент 12), твердый катализатор, выбранный из ионообменной смолы, содержащей группу третичного амина или четвертичную аммониевую группу, сильнокислотной или слабокислотной ионообменной смолы, силикагеля, пропитанного силикатом щелочного металла или щелочно-земельного металла, цеолита с заменами на аммониевый ион (патент 13), и гомогенный катализатор, выбранный из третичного фосфина, третичного арсина, третичного стибина, соединения двухвалентной серы и соединения селена (см. патент 14).

По отношению к способу для проведения вышеупомянутой реакции между циклическим карбонатом и диолом, были предложены условно четыре типа способа (1)-(4), рассмотренные далее. Здесь и далее пояснения сделаны по отношению к этим способам (1)-(4), используя как пример получение диметилкарбоната и этиленгликоля по реакции между этиленкарбонатом и метанолом, которое является характерным примером реакций между циклическими карбонатами и диолами.

Первый способ (здесь и далее обозначаемый как "способ (1)") является периодическим, в котором этиленкарбонат, метанол и катализатор подводятся в автоклав, используемый в качестве как выгружаемой реакционной емкости, и реакция проводится под давлением при температуре реакции большей, чем точка кипения метанола в течение заранее установленного периода времени (см. патенты 1, 2 и 5-9).

Второй способ (здесь и далее обозначаемый как "способ (2)") периодический, в котором применяется аппарат, включающий в себя реакционную емкость, снабженную в ее верхней части ректификационной колонной, и в котором этиленкарбонат, метанол и катализатор подводятся в реакционную емкость, а реакция проводится нагреванием содержимого реакционной емкости до заранее установленной температуры. В этом способе, чтобы компенсировать потери метанола с азотропной отгонкой смеси метанола и полученного диметилкарбоната, при желании может производиться постоянное или периодическое добавление дополнительного метанола в реакционную емкость. Однако безотносительно к тому, производится или нет такое прибавление дополнительного метанола, реакция по сути проводится только в самой реакционной емкости периодического типа действия. Таким образом в этом способе реакция проводится периодически при возврате конденсата в течение продолжительного времени, от 3 до более 20 ч (патенты 15, 3 и 4).

Третий способ (здесь и далее обозначаемый как "способ (3)") является жидкофазным непрерывным способом, в котором раствор этиленкарбоната в метаноле постоянно подводится в трубчатый реактор для осуществления реакции при заранее установленной температуре реакции, и полученная реакционная смесь в виде жидкости, содержащей непрореагировавшие вещества (т.е. этиленкарбонат и метанол) и продукты реакции (т.е. диметилкарбонат и этиленгликоль) непрерывно отводятся через слив реактора. Этот способ условно разделен на два различных способа в зависимости от двух типов применяемого катализатора. Так, один из способов состоит в пропускании смеси раствора этиленкарбоната в метаноле и раствора гомогенного катализатора в растворителе через трубчатый реактор для проведения реакции с образованием, таким образом, реакционной смеси и отделением катализатора от полученной реакцион-

ной смеси (см. патенты 11 и 14). Другой способ состоит в проведении реакции в трубчатом реакторе, имеющем гетерогенный катализатор, прочно закрепленный (см. патенты 12 и 13). Так как реакция между этиленкарбонатом и метанолом с образованием диметилкарбоната и этиленгликоля является равновесной реакцией, непрерывный способ с применением трубчатого реактора не может достичь большей конверсии этиленкарбоната, чем равновесная конверсия этиленкарбоната (последняя зависит от состава сырья, подводимого в реактор, и температуры реакции). Например, в примере 1 патента 11, который относится к непрерывному способу проточной реакции с применением трубчатого реактора и где проточная реакция проводится при 130°C с применением смеси сырья, имеющего молярное соотношение метанол/этиленкарбонат 4/1, конверсия этиленкарбоната составляет 25%. Это означает, что большие количества непрореагировавшего этиленкарбоната и непрореагировавшего метанола, которые содержатся в реакционной смеси, должны быть отделены и выделены, которые в итоге попадают в реактор. В действительности, в способе, впервые описанном в патенте 13, использованы различные аппараты для разделения, очистки, возвращения и рециклизации непрореагировавших соединений.

Четвертый способ (здесь и далее обозначаемый как "способ (4)") является способом перегонки и реакции, в котором этиленкарбонат и метанол постоянно подводятся в многоступенчатую ректификационную колонну для осуществления на множестве уровней ректификационной колонны в присутствии катализатора, с непрерывным разделением полученного диметилкарбоната и полученного этиленгликоля (патенты 16-19).

Таким образом, способы, общепринятые для получения диалкилкарбоната и диола по реакции циклического карбоната с одноосновным алифатическим спиртом, могут быть классифицированы как следующие четыре способа:

- (1) полностью периодический способ;
- (2) периодический способ с применением реакционной емкости, снабженной в ее верхней части ректификационной колонной;
- (3) жидкофазный непрерывный способ с применением трубчатого реактора и
- (4) способ перегонки и реакции.

Однако вышеупомянутые общепринятые способы (1)-(4) имеют соответствующие проблемы, как это описано ниже.

В случае полностью периодического способа (1) и непрерывного способа (3) с применением трубчатого реактора максимум конверсии циклического карбоната зависит от состава смеси, подводимой в реактор, и температуры реакции. Следовательно, невозможно конвертировать все подводимое сырье в продукты и конверсия циклического карбоната остается низкой. Далее в периодическом способе (2) для улучшения конверсии циклического карбоната полученный диалкилкарбонат должен быть удален с применением большого избытка одноосновного алифатического спирта, и необходимо продолжительное время реакции.

В случае способа перегонки и реакции (4) возможно осуществление реакции с высокой конверсией по сравнению с конверсиями в способах (1), (2) и (3). Однако необходимо отметить, даже в случае способа (4) образование диалкилкарбоната и диола происходит в обратимой равновесной реакции. Аналогично, даже если способом (4) возможно достигнуть существенным образом 100% конверсии циклического карбоната, невозможно предотвратить наличие следовых количеств непрореагировавшего циклического карбоната в полученном диоле. Следовательно, для получения диола высокой чистоты способом (4), в общем, необходимо отделить циклический карбонат от диола перегонкой при строго контролируемых параметрах. В патенте 20 для решения этой проблемы предложено непрореагировавший циклический карбонат конвертировать в диол гидролизом. Далее в патенте 21 для решения этой проблемы предложено провести реакцию непрореагировавшего циклического карбоната с диолом, чтобы конвертировать его в простой эфир.

Кроме того, были предложены способы, в которых вода или вода, имеющая содержание кислорода не более чем 100 м.д., вводится в процесс очистки диола перегонкой, таким образом получая диол высокой чистоты, имеющий высокое пропускание в UV-свете или низкое содержание альдегида (см. патенты 22 и 23).

Присутствие карбоната моноэфира диола в способе для получения диалкилкарбоната и диола по реакции циклического карбоната с одноосновным алифатическим спиртом, описанное в данном изобретении, не было известно специалистам в данной области. Авторы данного изобретения впервые нашли, что диалкилкарбонат, полученный вышеупомянутым способом, содержит карбонат моноэфира диола и что когда диалкилкарбонат содержит карбонат моноэфира диола в количестве, превосходящем определенный уровень, реакция с применением такого диалкилкарбоната как исходного вещества, создает различные проблемы. Например, становится очевидным, что когда переэтерифицированный ароматический карбонат образуется из обычных диалкилкарбоната и фенола, полученный ароматический карбонат будет содержать примеси.

Как можно понять из вышесказанного, ранее не было предложено способа для получения диалкилкарбоната и диола из циклического карбоната и одноосновного алифатического спирта, в котором полученный диалкилкарбонат содержит карбонат моноэфира диола только в пониженном до определенного

низкого уровня содержания.

Патент 1 - патент США № 3642858.

Патент 2 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 54-48715 (соответствующая патенту США № 4181676).

Патент 3 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 51-122025 (соответствующая патенту США № 4062884).

Патент 4 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 54-48716 (соответствующая патенту США № 4307032).

Патент 5 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 54-63023.

Патент 6 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 54-148726.

Патент 7 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 55-64550.

Патент 8 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 55-64551.

Патент 9 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 56-10144.

Патент 10 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 59-106436.

Патент 11 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 63-41432 (соответствующая патенту США № 4661609).

Патент 12 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 63-238043.

Патент 13 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Sho 64-31737 (соответствующая патенту США № 4691041).

Патент 14 - патент США № 4734518.

Патент 15 - патент США № 3803201.

Патент 16 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Hei 4-198141.

Патент 17 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Hei 4-230243.

Патент 18 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Hei 5-213830 (соответствующая немецкому патенту № 4129316).

Патент 19 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № Hei 6-9507 (соответствующая немецкому патенту № 4216121).

Патент 20 - публикация международной заявки на патент № WO 97/23445.

Патент 21 - публикация международной заявки на патент № WO 00/51954.

Патент 22 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № 2002-308804.

Патент 23 - описание нерассмотренной выложенной японской заявки № 2004-131394.

Перечень проблем, решенных в изобретении

Целью данного изобретения являлось предложить способ для получения диалкилкарбоната, содержащего карбонат моноэфира диола (который не является обычно известной примесью) только в пониженном до определенного низкого уровня количестве, где диалкилкарбонат может быть применен для получения переэтерифицированного ароматического карбоната, который может быть весьма успешно использован для получения бесцветного ароматического поликарбоната высокого молекулярного веса.

Возможные способы разрешения проблем

Для решения вышеупомянутых проблем в этой ситуации авторы данного изобретения провели всесторонние и интенсивные исследования. В результате авторы неожиданно нашли, что в способе получения диалкилкарбоната и диола, включающем в себя проведение реакции переэтерификации между циклическим карбонатом и одноосновным алифатическим спиртом в присутствии катализатора переэтерификации с получением, таким образом, конечного диалкилкарбоната и конечного диола, если циклический карбонат в качестве исходного вещества содержит циклический простой эфир, то карбонат моноэфира диола является побочным продуктом и включается в полученный диалкилкарбонат. Авторы также нашли, что уменьшением содержания циклического простого эфира в циклическом карбонате как исходном материале может быть уменьшено содержание карбоната моноэфира диола в полученном диалкилкарбонате. Более точно, авторы данного изобретения нашли, что вышеупомянутые проблемы могут быть решены в способе для получения диалкилкарбоната и диола, включающем в себя: (а) проведение реакции переэтерификации между циклическим карбонатом и одноосновным алифатическим спиртом в присутствии катализатора переэтерификации с получением, таким образом, реакционной смеси, содержащей конечный диалкилкарбонат и конечный диол, (b) выделение диалкилкарбонатсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим выделением диалкилкарбоната из диалкилкарбонатсодержащей жидкости и (с) выделение диолсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим выделением диола из диолсодержащей жидкости, где циклический карбонат содержит циклический простой эфир в количестве от 0,1 до 3000 м.д. по весу, а конечный диалкилкарбонат содержит карбонат моноэфира диола в количестве не более чем 10000 м.д. по весу. Данное изобретение было завершено на основе этих наблюдений.

Предшествующие и другие цели, свойства и преимущества данного изобретения будут очевидны из последующего детализированного описания совместно с сопроводительным чертежом и прилагаемой формулой изобретения.

Технические результаты изобретения

В диалкилкарбонате, полученном по способу данного изобретения, содержание карбоната моноэфира диола (который не является обычно известной примесью) понижается до определенного низкого уровня. Диалкилкарбонат, полученный по способу данного изобретения, может быть использован для получения перэтерифицированного ароматического карбоната. Полученный перэтерифицированный ароматический карбонат может быть весьма успешно применен для получения бесцветного ароматического поликарбоната высокого молекулярного веса.

Краткое описание чертежа

На чертеже показана схема, изображающая систему, которая применяется для практического осуществления примеров и сравнительного примера настоящей заявки.

Описание нумерации обозначений

1 - непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна,
 3, 6 - подогреватель,
 4, 18, 42, 72 - верх колонны,
 7, 19, 45, 75 - аппарат конденсации,
 10, 26, 43, 73 - низ колонны,
 12, 28, 50, 80 - ребойлер,
 17 - колонна разделения низкокипящей смеси,
 22 - колонна отделения диоксида углерода,
 41 - колонна очистки диола (этиленгликоля (ЭГ)),
 71 - колонна отделения диметилкарбоната (ДМК),
 2, 2', 5, 8, 9, 11, 13, 14, 16, 20, 21, 23, 24, 25, 27, 29, 30, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 56, 76, 77, 78, 79, 81, 82 - потоки.

Описание наилучшего варианта осуществления

Согласно данному изобретению здесь предложен способ для получения диалкилкарбоната и диола, включающий в себя:

(а) проведение реакции перэтерификации между циклическим карбонатом и одноосновным алифатическим спиртом в присутствии катализатора перэтерификации с получением, таким образом, реакционной смеси, содержащей конечный диалкилкарбонат и конечный диол,

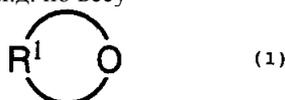
(б) выделение диалкилкарбонатсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим выделением диалкилкарбоната из диалкилкарбонатсодержащей жидкости и

(с) выделение диолсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим выделением диола из диолсодержащей жидкости,

стадии (б) и (с) производятся в любом порядке или совместно,

где циклический карбонат содержит циклический простой эфир, представленный формулой (1) ниже, в количестве от 0,1 до 3000 м.д. по весу, и

конечный диалкилкарбонат содержит карбонат моноэфира диола, представленный формулой (2) ниже, в количестве не более чем 10000 м.д. по весу



где R¹ представляет собой двухвалентную группу, изображаемую формулой -(CH₂)_m-, где m является целым числом от 2 до 6 и по крайней мере один атом водорода из R¹ необязательно замещен по крайней мере на одну замещающую группу, выбранную из C₁₋₁₀алкильной группы и C₆₋₁₀арильной группы, и



где R¹ определен выше для формулы (1), а R² представляет собой C₁₋₁₂одновалентную алифатическую группу и по крайней мере один атом водорода из R² необязательно замещен по крайней мере на одну замещающую группу, выбранную из C₁₋₁₀алкильной группы и C₆₋₁₀арильной группы.

Для более легкого понимания данного изобретения ниже перечислены важнейшие свойства и различные предпочтительные варианты осуществления данного изобретения.

1. Способ для получения диалкилкарбоната и диола, включающий в себя:

(а) проведение реакции перэтерификации между циклическим карбонатом и одноосновным алифатическим спиртом в присутствии катализатора перэтерификации с получением, таким образом, реакционной смеси, содержащей конечный диалкилкарбонат и конечный диол,

(б) выделение диалкилкарбонатсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим выделением диалкилкарбоната из диалкилкарбонатсодержащей жидкости и

(с) выделение диолсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим выделением диола из диолсодержащей жидкости,

упомянутые стадии (б) и (с) производятся в любом порядке или совместно,

где циклический карбонат содержит простой циклический эфир, представленный формулой (1) ниже, в количестве от 0,1 до 3000 м.д. по весу и

конечный диалкилкарбонат содержит карбонат моноэфира диола, представленный формулой (2) ниже, в количестве не более чем 10000 м.д. по весу



где R¹ представляет собой двухвалентную группу, представленную формулой -(CH₂)_m-, где m является целым числом от 2 до 6 и по крайней мере один атом водорода из R¹ необязательно замещен по крайней мере на одну замещающую группу, выбранную из C₁₋₁₀алкильной группы и C₆₋₁₀арильной группы, и



где R¹ определен выше для формулы (1), а R² представляет собой C₁₋₁₂ одновалентную алифатическую группу и по крайней мере один атом водорода из R² необязательно замещен по крайней мере на одну замещающую группу, выбранную из C₁₋₁₀алкильной группы и C₆₋₁₀арильной группы.

2. Способ по п.1, в котором количество циклического простого эфира в циклическом карбонате составляет от 3 до 1500 м.д. по весу.

3. Способ по п.2, в котором количество простого циклического эфира в циклическом карбонате составляет от 10 до 1000 м.д. по весу.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором циклический карбонат является этиленкарбонатом.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором реакция переэтерификации проводится в ректификационной колонне, в которой осуществляется реакция.

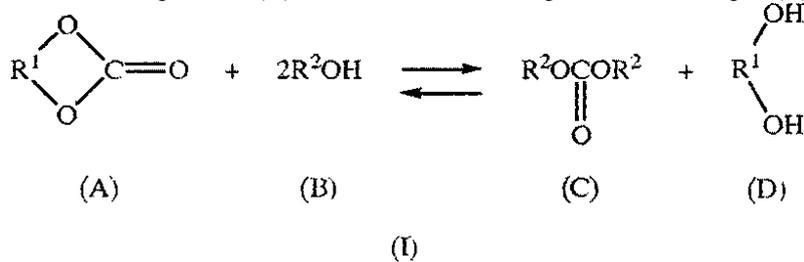
6. Диалкилкарбонат, полученный по любому из пп.1-5, который содержит карбонат моноэфира диола, представленный формулой (2) в предшествующем п.1, в количестве от 1 до 10000 м.д. по весу.

7. Диалкилкарбонат по п.6, в котором количество карбоната моноэфира диола в диалкилкарбонате составляет от 3 до 5000 м.д. по весу.

8. Диалкилкарбонат по п.7, в котором количество карбоната моноэфира диола в диалкилкарбонате составляет от 10 до 3000 м.д. по весу.

Далее данное изобретение будет разъяснено в деталях.

Реакция, проводимая в данном изобретении, является обратимой и равновесной реакцией переэтерификации, представленной на следующей схеме реакции (I), в которой диалкилкарбонат (C) и диол (D) образуются из циклического карбоната (A) и одноосновного алифатического спирта (B)



где R¹ и R² определены выше.

В данном изобретении причина, по которой содержание карбоната моноэфира диола в полученном диалкилкарбонате понижается до определенного низкого уровня, не вполне понятна. Однако предполагается, что карбонат моноэфира диола образуется в реакционной системе по реакции между простым циклическим эфиром и одноосновным алифатическим спиртом или карбонатом и, следовательно, количество образующегося карбоната моноэфира диола может быть уменьшено за счет снижения содержания простого циклического эфира в циклическом карбонате.

В данном изобретении реакция переэтерификации может быть проведена в общепринятом реакторе переэтерификации. По отношению к реактору переэтерификации, применяемому в способе данного изобретения, не существует специального ограничения, и может быть использован любой из разнообразных общепринятых типов реакторов, таких как реактор, включающий комбинацию реактора неподвижного слоя и ректификационную колонну, емкостной аппарат с мешалкой, каскад реакторов смешения, содержащий несколько перемешиваемых емкостей, многоступенчатая ректификационная колонна, и комбинация этих вышеупомянутых реакторов. Эти реакторы могут быть использованы или в периодическом, или в непрерывном режиме. С точки зрения положения равновесия реакции многоступенчатая ректификационная колонна предпочтительна, и непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна более предпочтительна. В отношении многоступенчатой ректификационной колонны нет специальных ограничений, кроме того, что это должна быть ректификационная колонна, которая имеет две или более теоретических тарелки и которая является пригодной для непрерывной перегонки. В данном изобретении термин "ступени" относится к теоретическим ступеням (теоретическим тарелкам). В случае ректификационной колонны, не имеющей независимых ступеней, такой как насадочная колонна, величина, полученная путем деления реальной высоты на высоту теоретической ступени (тарелки) (Н.Е.Т.Р.) (высота, эквивалентная теоретической тарелке), считается как число ступеней.

Примеры таких непрерывных многоступенчатых ректификационных колонн включают в себя колонны тарельчатого типа с такими тарелками, как колпачковая, ситчатая, клапанная или переточная тарелка, и колонны насадочного типа, заполненные такими разнообразными насадками, как кольца Рашига, кольца Лессинга, кольца Поля, насадками Берла, насадками Интерлокса, насадками Диксона, насадками МакМахона, насадками Хели, насадками Шульцера и Меллапаком. Может быть использована любая колонна, которая обычно применяется как непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна. Далее также может быть предпочтительно использован смешанный тип колонны, включающий в себя тарельчатую колонну и насадочную колонну, которая содержит как тарелочную часть, так и часть, заполненную насадками. Когда применяется твердый катализатор, который не растворим в жидкой фазе ректификационной колонны, предпочтительно использовать ректификационную колонну насадочного типа, в которой твердый катализатор применяется как заместитель для части насадок или всех насадок. В качестве непрерывной многоступенчатой ректификационной колонны, применяемой в способе данного изобретения, вышеупомянутые ректификационные колонны могут применяться отдельно или совместно. При совместном использовании множество ректификационных колонн могут быть завязаны линейно или параллельно.

Циклический карбонат, применяемый как исходное вещество в способе данного изобретения, представлен формулой (A) на схеме реакции (I), упомянутой ранее. Примеры циклических карбонатов включают в себя такие алкиленкарбонаты, как этиленкарбонат и пропиленкарбонат, 1,3-диоксациклогекса-2-он, 1,3-диоксациклопента-2-он и подобные. Эти циклические карбонаты, этиленкарбонат и пропиленкарбонат предпочтительны ввиду их хорошей доступности. Этиленкарбонат наиболее предпочтителен.

В циклическом карбонате, применяемом в данном изобретении, содержание простого циклического эфира, представленного формулой (1) выше, составляет предпочтительно 3000 м.д. или менее. Чем меньше содержание простого циклического эфира в циклическом карбонате, тем меньше содержание карбоната моноэфира диола в полученном диалкилкарбонате. Однако для получения циклического карбоната, имеющего исключительно низкое содержание простого циклического эфира, циклический карбонат должен быть получен способом, использующим специальный способ очистки. Следовательно, в данном изобретении содержание простого циклического эфира в циклическом карбонате находится в диапазоне от 0,1 до 3000 м.д., предпочтительно от 1 до 3000 м.д., более предпочтительно от 3 до 1,500 м.д., наиболее предпочтительно от 10 до 1000 м.д.

По отношению к содержанию простого циклического эфира в циклическом карбонате, полученному ранее, внимание привлекает следующее. Когда этиленкарбонат (который является циклическим карбонатом) получается из этиленоксида (который является простым циклическим эфиром), обычно известно, что конверсия этиленоксида составляет 99,0% и селективность для этиленкарбоната составляет 99,2% (см., например, патенты США №№ 4166773, 4786741 и 4314945). Ранее считалось, что в полученном этиленкарбонате (циклический карбонат) неизбежно содержится около 5000 м.д. этиленоксида (простой циклический эфир), который остается непрореагировавшим. Следовательно, ранее было невозможно получать циклический карбонат, применяемый в способе данного изобретения, как циклический карбонат, имеющий содержание простого циклического эфира, пониженное до вышеупомянутого специфического диапазона (т.е. от 0,1 до 3000 м.д.).

В данном изобретении, когда этиленкарбонат применяется как циклический карбонат, этиленкарбонат может быть получен по реакции этиленоксида (который является циклическим простым эфиром) с диоксидом углерода. Как пример способа для получения этиленкарбоната, который имеет содержание простого циклического эфира пониженное до вышеупомянутого специфического диапазона, может быть упомянут способ, в котором этиленкарбонат образуется по реакции этиленоксида с диоксидом углерода, где содержание этиленоксида в полученном этиленкарбонате понижено любым из следующих способов (α)-(δ):

(α) способ, в котором так называемый финишер (который является небольшим реактором) добавочно включается в установку для получения этиленкарбоната, и этиленоксид реагирует с диоксидом углерода при конверсии, такой как 99,5% или более при сохранении селективности для этиленкарбоната на уровне 99,0% или более;

(β) способ, в котором сразу после того, как реакционная смесь, содержащая этиленкарбонат, выгружается из реактора, часть реакционной смеси отгоняется от реагирующей системы одновременно с выпариванием газообразного диоксида углерода;

(γ) способ, в котором, до проведения очистки реакционной смеси, содержащей этиленкарбонат, непрореагировавший этиленоксид отгоняется из реакционной смеси с применением периодически используемого резервуара или подобного; и

(δ) способ, в котором часть композиции с верха колонны (содержащей непрореагировавший этиленоксид), полученной на верху ректификационной колонны для проведения очистки этиленкарбоната, выводится из реагирующей системы.

Вышеупомянутые способы (α)-(δ) могут быть применены отдельно; однако, с точки зрения простоты понижения содержания простого циклического эфира в циклическом карбонате, предпочтительно

применять вышеупомянутые способы (α)-(δ) совместно.

Специфические примеры простых циклических эфиров включают в себя этиленоксид, пропиленоксид, оксациклобутан и оксациклопентан.

Одноосновный алифатический спирт, применяемый как второе исходное вещество в способе данного изобретения, является соединением, который представлен формулой (B) на схеме реакции (I), упомянутой выше, и имеет точку кипения ниже, чем диол. Тип одноосновного алифатического спирта, который может быть применен в способе данного изобретения, варьирует в зависимости от типа применяемого циклического карбоната. Примерами одноосновных алифатических спиртов являются метанол, этанол, пропанол (изомеры), аллиловый спирт, бутанол (изомеры), 3-бутен-1-ол, амиловый спирт (изомеры), гексанол (изомеры), гептанол (изомеры), октанол (изомеры), нонанол (изомеры), дециловый спирт (изомеры), ундециловый спирт (изомеры), додециловый спирт (изомеры), циклопентанол, циклогексанол, циклогептанол, циклооктанол, метилциклопентанол (изомеры), этилциклопентанол (изомеры), метилциклогексанол (изомеры), этилциклогексанол (изомеры), диметилциклогексанол (изомеры), диэтилциклогексанол (изомеры), фенилциклогексанол (изомеры), бензиловый спирт, фенилэтанол (изомеры), фенилпропанол (изомеры) и подобные. Вышеупомянутый одноосновный алифатический спирт может быть замещен по крайней мере одним заместителем, таким как атом галогена, меньшая алкоксигруппа, цианогруппа, алкоксикарбонильная группа, арилоксикарбонильная группа, ацилоксигруппа или нитрогруппа.

Среди этих одноосновных алифатических спиртов предпочтителен спирт, имеющий от 1 до 6 атомов углерода. Более предпочтительными являются одноосновные спирты, имеющие от 1 до 4 атомов углерода, т.е. метанол, этанол, пропанол (изомеры) и бутанол (изомеры). Когда этиленкарбонат или пропиленкарбонат применяются как циклический карбонат, метанол и этанол предпочтительны и особенно предпочтителен метанол.

В способе данного изобретения реакция переэтерификации проводится в присутствии катализатора переэтерификации. Способ для помещения катализатора переэтерификации, присутствующего в реакторе, не ограничен специально. Например, гомогенный катализатор, который является растворимым в реагирующей системе при реакционных условиях, может поступать в реактор переэтерификации непрерывно. Альтернативно, гетерогенный катализатор (твердый катализатор), который не растворим в реагирующей системе при реакционных условиях, может поступать в реактор переэтерификации путем размещения твердого катализатора в реактор переэтерификации. Вышеупомянутые гомогенный и гетерогенный катализаторы могут применяться совместно.

Когда гомогенный катализатор постоянно подводится в реактор переэтерификации, он может подводиться в реактор совместно с подводом циклического карбоната и/или одноосновного алифатического спирта. Альтернативно, гомогенный катализатор может подводиться в реактор на уровень, отличный от того, на который поступают вещества. Далее, если многоступенчатая ректификационная колонна применяется как реактор переэтерификации, гомогенный катализатор может подводиться в ректификационную колонну в любом уровне такого продолжительного как продолжительность по крайней мере одной теоретической ступени (тарелки) выше кубовой части колонны.

Однако поскольку область, в которой в непрерывной многоступенчатой ректификационной колонне действительно имеет место реакция, находится обычно ниже уровня, на который подводится гомогенный катализатор, предпочтительно, чтобы гомогенный катализатор подводился в ректификационную колонну на уровень между верхом колонны и уровнем, на который поступает подвод.

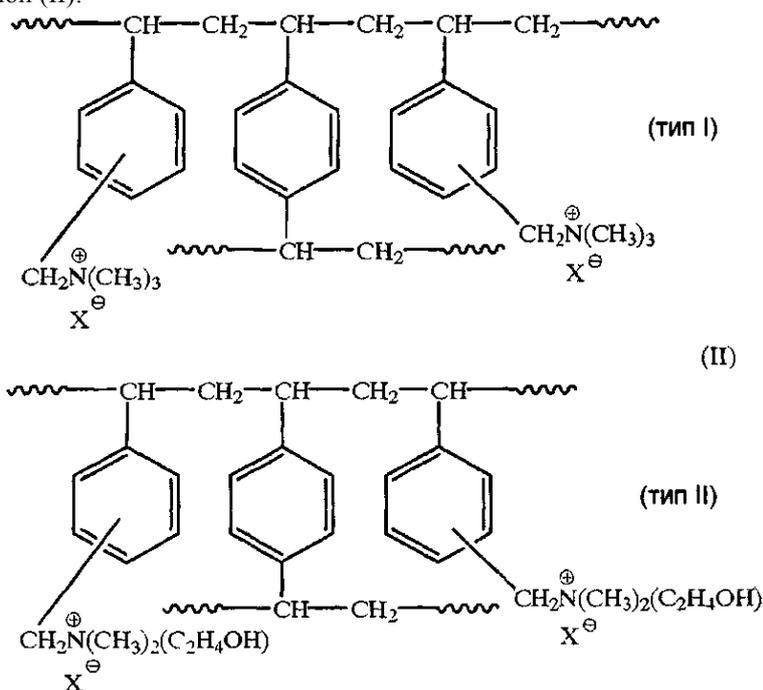
Когда гетерогенный твердый катализатор применяется как катализатор, катализатор может быть нанесен в желаемом количестве на желаемый уровень реактора. Когда многоступенчатая ректификационная колонна применяется как реактор переэтерификации, слой катализатор, присутствующий в колонне, имеет высоту, которая соответствует по крайней мере одной теоретической ступени (тарелке), предпочтительно двум или более теоретическим ступеням (тарелкам). Также может применяться катализатор, который может выполнять функцию насадок для многоступенчатой ректификационной колонны.

Разнообразные типы известных катализаторов могут быть применяемы в качестве катализатора переэтерификации, применяемого в данном изобретении. Примеры таких катализаторов включают в себя щелочные металлы или щелочно-земельные металлы, такой как литий, натрий, калий, рубидий, цезий, магний, кальций, стронций и барий; основные соединения, такой как гидриды, гидроксиды, алкоголяты, феноляты и амиды щелочных металлов или щелочно-земельных металлов; основные соединения, такие как карбонаты и бикарбонаты щелочных металлов или щелочно-земельных металлов и соли щелочного металла или щелочно-земельного металла с органическими кислотами; четвертичные амины, такие как триэтиламин, трибутиламин, тригексиламин и бензилдиэтиламин; азотсодержащие гетероароматические соединения, такие как N-алкилпиррол, N-алкилиндол, оксазол, N-алкилимидазол, N-алкилпиразол, оксадиазол, пиридин, алкилпиридин, хинолин, алкилхиолин, изохинолин, алкилизохинолин, акридин, алкилакридин, фенантролин, алкилфенантролин, пиримидин, алкилпиримидин, пиазин, алкилпиазин, триазин и алкилтриазин; циклические амидины, такой как диазабициклоундецан (DBU) и диазабициклоклононен (DBN); таллиевые соединения, такие как оксид таллия, галогениды таллия, гидроксид таллия, карбонат таллия, нитрат таллия, сульфат таллия и соли таллия с органическими кислотами; соединения олова, такие как трибутилметоксиолово, трибутилэтоксиолово, дибутилдиметоксиолово, диэтилдиэток-

сиолово, дибутилдиэтоксолово, дибутилфеноксиолово, дифенилметоксиолово, дибутилолово ацетат, трибутилолово хлорид и олово 2-этилгексаноат; соединения цинка, такие как диметоксицинк, диэтоксидцинк, этилендиоксицинк и дибутоксидцинк; соединения алюминия, такой как триметоксид алюминия, триизопророксид алюминия и трибутоксид алюминия; соединения титана, такие как тетраметоксититан, тетраэтоксититан, тетрабутоксититан, дихлородиметоксититан, тетраизопророксидтитан, ацетат титана и титанацетилацетонат; соединения фосфора, такие как триметилфосфин, триэтилфосфин, трибутилфосфин, трифенилфосфин, галогениды трибутилметилфосфония, галогениды триоктилбутилфосфония и галогениды трифенилметилфосфония; соединения циркония, такие как галогениды циркония, ацетилацетонат циркония, алкоголяты циркония и ацетат циркония; свинец и свинецсодержащие соединения, например, оксиды свинца, такие как PbO , PbO_2 и Pb_3O_4 сульфиды; свинец, такие как PbS , Pb_2S_3 и PbS_2 ; гидроксиды свинца, такие как $Pb(OH)_2$, $Pb_3O_2(OH)_2$, $Pb_2[PbO_2(OH)_2]$ и $Pb_2O(OH)_2$; плумбиты, такие как Na_2PbO_2 , K_2PbO_2 , $NaHPbO_2$ и $KHPbO_2$; плумбаты, такие как Na_2PbO_3 , $Na_2H_2PbO_4$, K_2PbO_3 , $K_2[Pb(OH)_6]$, K_4PbO_4 , Ca_2PbO_4 и $CaPbO_3$; карбонаты свинца и их основные соли, такие как $PbCO_3$ и $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$; алкоксисвинцовые и арилоксисвинцовые соединения, такие как $Pb(OCH_3)_2$, $(CH_3O)Pb(OPh)$ и $Pb(OPh)_2$; свинцовые соли органической кислоты, и карбонаты и их основные соли, такие как $Pb(OCOCH_3)_2$, $Pb(OCOCH_3)_4$ и $Pb(OCOCH_3)_2 \cdot PbO \cdot 3H_2O$; органосвинцовые соединения, такие как Bu_4Pb , Ph_4Pb , Bu_3PbCl , Ph_3PbBr , Ph_3Pb (или Ph_6Pb_2), Bu_3PbOH и Ph_2PbO , где Bu представляет собой бутильную группу, а Ph представляет собой фенильную группу; сплавы свинца, такие как $Pb-Na$, $Pb-Ca$, $Pb-Ba$, $Pb-Sn$ и $Pb-Sb$; свинцовые минералы, такие как галенит и сфалерит; гидраты этих соединений свинца; ионообменники, такие как анионообменная смолы, имеющие третичные аминогруппы, ионообменная смолы, имеющие амидные группы, ионообменные смолы, имеющий по крайней мере один тип ионообменной группы, выбранный из сульфатной, карбоксилатной и фосфантной группы, и сильноосновные твердые анионообменники, имеющие четвертичные аммониевые группы как ионообменные группы; и твердые неорганические соединения, такие как силикагель, силикагель-окись алюминия, силикагель-окись магния, алюмосиликат, силикат галлия, разнообразные типы цеолитов, разнообразные типы металлзамещенных цеолитов и аммонийзамещенные цеолиты.

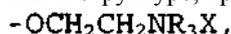
Среди вышеупомянутых твердых катализаторов предпочтительны сильноосновные твердые анионообменники, имеющие четвертичные аммониевые группы как ионообменные группы. Примеры таких анионообменников включают в себя сильноосновные анионообменные смолы, имеющие четвертичные аммониевые группы, как ионообменные группы, сильноосновные анионообменники целлюлозного типа, имеющие четвертичные аммониевые группы, как ионообменные группы, и сильноосновные анионообменники нанесенные на неорганический носитель, который имеет четвертичные аммониевые группы, как анионообменные группы.

Из этих сильноосновных анионообменных смол, имеющие четвертичные аммониевые группы, как ионообменные группы, предпочтительны сильноосновные анионообменные смолы стирольного типа и подобные. Сильноосновная анионообменная смола стирольного типа содержат стирол/дивинилбензольный сополимер в качестве смолы основания, и четвертичные аммониевые группы (типа I или типа II) как анионообменные группы, примеры подобных смол схематически представлены следующей формулой (II):



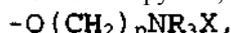
В формуле (II) X является анионом. Обычно X является по крайней мере одним типом аниона, выбранный из F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, CH₃CO₂⁻, HCO₂⁻, IO₃⁻, BrO₃⁻ и ClO₃⁻. Предпочтительно, чтобы X являлся выбранным из Cl⁻, Br⁻, HCO₃⁻ и CO₃²⁻. По структуре смолы-основания может быть применим или гелевый, или макросетчатый тип (MR-тип) анионообменной смолы. Однако предпочтительным является макросетчатый тип ввиду его высокой устойчивости к органическим растворителям.

Примеры сильноосновных анионообменников целлюлозного типа, имеющих четвертичные аммониевые группы, как ионообменные группы, включают в себя сильноосновные анионообменники целлюлозного типа, имеющие ионообменные группы в структуре, представленной формулой



такие анионообменники получают при триалкиламиноэтилировании части или всех гидроксильных групп целлюлозы. В вышеприведенной формуле R представляет собой алкильную группу, например метильную группу, этильную группу, пропильную группу, бутильную группу, предпочтительно метильную группу или этильную группу; а X определен выше.

Неорганический носитель, несущий сильноосновный анионообменник, применяемый в данном изобретении, который имеет четвертичные аммониевые группы как ионообменные группы, является анионообменником, имеющим четвертичные аммониевые группы, представленные формулой:



где R и X определены выше, а n обычно является целым числом от 1 до 6, предпочтительно равно 2; который может быть получен модификацией части или всех гидроксильных групп на поверхности неорганического носителя. Примеры неорганических носителей включают в себя силикагель, окись алюминия, силикагель-окись алюминия, окись титана и цеолит. Из них предпочтительны силикагель, окись алюминия и силикагель-окись алюминия. Наиболее предпочтителен силикагель.

Не существует ограничения по отношению к способу модификации гидроксильных групп на поверхности неорганического носителя. Например, такой сильноосновный анионообменник, нанесенный на неорганический носитель, может быть получен взаимодействием неорганического носителя и аминоспирта, представленного формулой HO(CH₂)_nNR₂ в реакции дегидратации между ними в присутствии основного катализатора, что приводит, таким образом, к аминоалкоксилированию с последующей реакцией полученного аминоалкоксилированного неорганического носителя с алкилгалогенидом, представленном формулой



где X' представляет собой атом галогена, предпочтительно Cl, Br или I, с конверсией, таким образом, аминоалкоксигруппы в -O(CH₂)_nNR₃X' группу. -O(CH₂)_nNR₃X'-группа далее конвертируется в -O(CH₂)_nNR₃X-группу, имеющую желаемый анион X путем анионообменной реакции. Когда n равно 2, неорганический носитель обрабатывается N,N-диалкилазидином, так что гидроксильные группы на неорганическом носителе N,N-диалкиламиноэтоксилируются с образованием -OCH₂CH₂NR₂-группы, которая затем конвертируется в -O(CH₂)_nNR₃X-группу вышеупомянутым способом.

В данном изобретении могут быть применены коммерчески доступные твердые сильноосновные анионообменники, имеющие четвертичные аммониевые группы в качестве ионообменных групп. Когда применяется коммерчески доступный твердый сильноосновный анионообменник, он может быть обработан для замены аниона на желаемый анион до начала применения как катализатор переэтерификации.

Как катализатор переэтерификации предпочтительно применяется твердый катализатор, образованный из органического полимера макросетчатого или гелевого типа или неорганического носителя, имеющего связанную с ним гетероциклическую группу, содержащую по крайней мере один атом азота. Далее вышеупомянутый твердый катализатор может быть обработан для кватернизации части или всех азотсодержащих гетероциклических групп до начала применения.

Количество катализатора переэтерификации, применяемое в данном изобретении, изменяется в зависимости от его типа. Гомогенный катализатор, который является растворимым в реагирующей системе в реакционных условиях, непрерывно подводится в количестве от 0,0001 до 50 вес.%, считая от общего веса исходного циклического карбоната и исходного одноосновного алифатического спирта. Когда применяется твердый катализатор, он обычно применяется в количестве от 10 до 95 об.%, предпочтительно от 50 до 90 об.%, считая от внутреннего объема реактора. Когда твердый катализатор заполняет ректификационную колонну, он содержится предпочтительно в количестве от 0,01 до 75 об.%, считая от внутреннего объема полой ректификационной колонны.

Когда многоступенчатая ректификационная колонна применяется как реактор переэтерификации, не существует особенных ограничений по отношению к способу для непрерывного подвода циклического карбоната и одноосновного алифатического спирта в непрерывную многоступенчатую ректификационную колонну.

Любой способ подвода может быть применен так долго как подводимые вещества могут контактировать с катализатором в той области ректификационной колонны, которая соответствует по крайней мере одной ступени, предпочтительно по крайней мере двум ступеням. Таким образом, циклический карбонат и одноосновный алифатический спирт могут непрерывно подводиться на одну или более ступеней.

пеней непрерывной многоступенчатой ректификационной колонны через желаемое количество линий подведения в одном или более желаемом месте расположения достаточно долго для выполнения вышеупомянутого требования. Циклический карбонат и одноосновный спирт могут подводиться или на одну и ту же ступень ректификационной колонны, или отдельно на различные ступени.

Подводимые вещества непрерывно подводятся в жидкой форме, газообразной форме или форме смеси газ-жидкость. Дополнительно к подведению подводимых материалов на непрерывную многоступенчатую ректификационную колонну, как описано выше, добавочные подводимые вещества могут подводиться в газообразной форме на нижнюю часть ректификационной колонны периодически или непрерывно. Также предпочтителен способ, в котором циклический карбонат непрерывно подводится в жидкой форме или в форме смеси газ-жидкость на ступень на уровень выше, чем ступень, где присутствует катализатор, в то время как одноосновный алифатический спирт постоянно подводится в нижнюю часть ректификационной колонны в газообразной форме или форме смеси газ-жидкость, или отдельно в газообразной форме и в жидкой форме. В этом случае некоторое количество одноосновного алифатического спирта может содержаться в циклическом карбонате.

В данном изобретении небольшое количество диола, как желательного продукта, может содержаться в исходных веществах. Кроме того, алифатический одноосновный спирт может содержать сопутствующий диалкилкарбонат. Когда одноосновный алифатический спирт содержит сопутствующий диалкилкарбонат, количество сопутствующего диалкилкарбоната в одноосновном алифатическом спирте обычно находится в диапазоне от 0 до 40 вес.%, предпочтительно от 0,1 до 30 вес.%, более предпочтительно от 1 до 20 вес.%, считая от общего веса одноосновного алифатического спирта и сопутствующего диалкилкарбоната.

Соотношение одноосновного алифатического спирта к циклическому карбонату, подводимому в реактор переэтерификации, может изменяться в зависимости от типа и количества катализатора переэтерификации и реакционных условий, но, в общем, молярное соотношение одноосновного алифатического спирта к циклическому карбонату может находиться в диапазоне от 0,01 до 1000. Для увеличения конверсии циклического карбоната предпочтительно подводить одноосновный алифатический спирт в избыточном количестве, который в 2 или более раз по молям превосходит количество циклического карбоната. Однако слишком высокая концентрация одноосновного алифатического спирта нежелательна, поскольку необходимо увеличивать размер реакционного оборудования. Следовательно, особенно предпочтительно применять одноосновный алифатический спирт в количестве, от 2 до 20 раз превосходящем по молям количество циклического карбоната.

Когда диоксид углерода присутствует в высокой концентрации в реакции переэтерификации способа данного изобретения, скорость реакции становится низкой. Следовательно, концентрация CO_2 в реагирующей системе обычно должна быть не более чем 500 м.д. по весу, предпочтительно не более чем 200 м.д. по весу, более предпочтительно не более чем 100 м.д. по весу.

Когда вода присутствует в высокой концентрации в реакции переэтерификации способа данного изобретения, совместно с переэтерификацией имеет место гидролиз циклического карбоната, приводящий к уменьшению селективности для диалкилкарбоната. Следовательно, концентрация воды в реагирующей системе обычно должна быть не более чем 200 м.д. по весу, предпочтительно не более чем 100 м.д. по весу.

В способе данного изобретения, при попытке поднять конверсию циклического карбоната близко к 100%, время реакции должно быть продолжительным, и одноосновный алифатический спирт необходимо использовать в большом избытке. С другой стороны, когда конверсия циклического карбоната слишком низка, размер применяемого аппарата для отделения остатка непрореагировавшего циклического карбоната должен быть велик. Следовательно, конверсия циклического карбоната обычно находится в диапазоне от 95 до 99,999%, предпочтительно от 98 до 99,99%, более предпочтительно от 99 до 99,99%.

В данном изобретении диалкилкарбонат, который является одним из продуктов данного изобретения, отводится из реактора переэтерификации. В общем, диалкилкарбонат отводится из верхней части реактора переэтерификации как низкокипящая смесь в газообразной форме. Низкокипящая смесь, отводимая из верхней части реактора, может быть только диалкилкарбонатом или смесью диалкилкарбоната и одноосновного алифатического спирта. Далее отводимая газообразная смесь может также содержать в небольшом количестве высококипящий продукт.

Когда многоступенчатая ректификационная колонна применяется как реактор переэтерификации, отводной канал непрерывной многоступенчатой ректификационной колонны для отделения газообразной низкокипящей смеси, содержащей диалкилкарбонат, предпочтительно располагается на уровне между местом, от которого поступают подводимые вещества и верхом ректификационной колонны, или на верху ректификационной колонны. Более предпочтительно располагать отводящий канал для низкокипящей смеси на верху ректификационной колонны. Часть низкокипящей смеси, отводимая из отводящего канала, может быть возвращена на верхнюю часть ректификационной колонны, обеспечивая тем самым так называемую флегму. Когда флегмовое число растёт, эффективность перегонки низкокипящего продукта в газовой фазе увеличивается, увеличивая, таким образом, преимущественно концентрацию низкокипящего продукта в отводимом газообразном компоненте. Однако слишком большое увеличение

флегмового числа ведет к неблагоприятному увеличению требуемой тепловой энергии. Таким образом, флегмовое число обычно выбирается в диапазоне от 0 до 10, предпочтительно от 0 до 5, более предпочтительно от 0 до 3.

Путем непрерывно подвода низкокипящей смеси, отводимой из верхней части реактора переэтерификации, содержащей диалкилкарбонат, в аппарат разделения диалкилкарбоната и непрерывного выведения диалкилкарбоната из аппарата разделения, может быть получен конечный диалкилкарбонат. Примеры такого аппарата разделения диалкилкарбоната включают в себя аппарат разделения дистилляционного типа, аппарат разделения экстрактивной перегонкой, аппарат разделения экстракцией жидкость-жидкость, аппарат разделения кристаллизационного типа, аппарат разделения адсорбционного типа и аппарат разделения мембранного типа. Может быть применена комбинация множества различных или идентичных аппаратов разделения. Среди этих аппаратов разделения аппарат разделения дистилляционного типа особенно предпочтителен.

Если низкокипящая смесь (содержащая диалкилкарбонат и непрореагировавший одноосновный алифатический спирт), отводимая из верхней части многоступенчатой ректификационной колонны подвергается разделению в аппарате разделения дистилляционного типа, низкокипящая смесь может быть разделена на разнообразные компоненты, такие как диалкилкарбонат и непрореагировавший одноосновный алифатический спирт, где некоторые из разделенных компонентов образуются в виде одной или более легких фракций, содержащих отдельный компонент или несколько компонентов и некоторые из разделенных компонентов образуются в форме жидкости из куба колонны. Как вышеупомянутая легкая фракция, азотропная смесь может быть получена в зависимости от типа подводимого сырья. После того, как компоненты в низкокипящей смеси, отводимой из верхней части многоступенчатой ректификационной колонны, разделяются в аппарате разделения дистилляционного типа, одна или более фракций, содержащих непрореагировавший одноосновный алифатический спирт и/или жидкость из куба колонны, содержащая непрореагировавший одноосновный алифатический спирт, затем подводится в реактор переэтерификации.

В качестве аппарата разделения дистилляционного типа может быть использована одиночная непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна или несколько непрерывных многоступенчатых ректификационных колонн, где каждая непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна может быть такого же типа, как и применяемые в качестве реактора переэтерификации. Далее объяснен режим способа данного изобретения, в котором одноосновный алифатический спирт и диалкилкарбонат образуют азотропную смесь с минимумом точки кипения, и где диметилкарбонат получается путем применения метанола как одноосновного алифатического спирта. Низкокипящая смесь (содержащая метанол и диметилкарбонат), отводимая из верхней части реактора переэтерификации, постоянно подводится в колонну отделения диметилкарбоната. Низкокипящая смесь, содержащая азотропную смесь с минимумом точки кипения метанола и диметилкарбоната, непрерывно отводится из верхней части колонны отделения диметилкарбоната, в то же время диметилкарбонат непрерывно отделяется из нижней части колонны отделения диметилкарбоната, образуя, таким образом, диметилкарбонат.

В качестве колонны отделения диметилкарбоната может быть применена одиночная непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна или множество непрерывных многоступенчатых ректификационных колонн, где каждая непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна может быть такого же типа, как применяемые в качестве реактора переэтерификации. Колонна отделения диметилкарбоната обычно функционирует при пониженном давлении, атмосферном давлении или повышенном давлении, особенно в диапазоне от $0,5 \times 10^5$ до 50×10^5 Па (от 0,51 до 51 кг/см²) применительно к общему давлению.

Состав азотропной смеси метанол/диметилкарбонат с минимумом точки кипения может варьироваться в зависимости от рабочего давления колонны отделения диметилкарбоната. Следовательно, рабочее давление колонны отделения диметилкарбоната выбирается таким образом, что диметилкарбонат образуется из нижней части колонны отделения диметилкарбоната. Особенно предпочтительно выбирать для колонны отделения диметилкарбоната рабочее давление большее, чем рабочее давление, соответствующее данному соотношению метанолдиметилкарбонат низкокипящей смеси, отводимой из верхней части реактора переэтерификации.

Диалкилкарбонат, полученный по способу данного изобретения, содержит карбонат моноэфира диола, представленного вышеупомянутой формулой (2). Чем меньше содержание простого циклического эфира в циклическом карбонате, тем меньше содержание карбоната моноэфира диола в полученном диалкилкарбонате. Однако для получения циклического карбоната, имеющего исключительно низкое содержание простого циклического эфира, циклический карбонат должен быть получен усложненным способом, который не является практичным для коммерческого получения. Следовательно, в данном изобретении содержание простого циклического эфира в полученном диалкилкарбонате составляет не более чем 10000 м.д., предпочтительно в диапазоне от 1 до 10000 м.д., более предпочтительно от 3 до 5000 м.д., еще более предпочтительно от 10 до 3000 м.д.

В данном изобретении низкокипящая смесь (содержащая азотропную смесь метанола и диметилкарбонат с минимумом точки кипения), отводимая из верхней части вышеупомянутой колонны отделе-

ния диметилкарбоната, может подводиться в реактор переэтерификации как готовая к употреблению смесь исходных.

В способе данного изобретения «верхняя часть непрерывной многоступенчатой ректификационной колонны» означает сегмент между верхом ректификационной колонны и уровнем на приблизительно половине высоты ректификационной колонны, а верхняя часть включает в себя верх колонны. «Нижняя часть непрерывной многоступенчатой ректификационной колонны» означает сегмент между низом ректификационной колонны и уровнем на приблизительно половине высоты ректификационной колонны, а нижняя часть включает в себя кубовую часть колонны.

Далее в способе данного изобретения диол, полученный в реакторе переэтерификации, образуется как высококипящая смесь, отводимая в жидкой форме из нижней части реактора переэтерификации. Высококипящая смесь содержит полученный диол и непрореагировавший циклический карбонат и может также содержать часть непрореагировавшего одноосновного алифатического спирта или одновременно часть непрореагировавшего одноосновного алифатического спирта с частью полученного диалкилкарбоната.

Отводящий канал для отведения высококипящей смеси (содержащей полученный диол) в жидкой форме от реактора переэтерификации располагается в нижней части реактора, предпочтительно в кубовой части реактора. Часть отводимой жидкой смеси может быть возвращена в нижнюю часть реактора переэтерификации в газообразной форме или форме смеси жидкость-газ нагреванием в ребойлере.

Если многоступенчатая ректификационная колонна применяется как реактор переэтерификации, скорость, при которой жидкость течет вниз внутри непрерывной многоступенчатой ректификационной колонны, и скорость, с которой пар поднимается вверх внутри ректификационной колонны, могут варьироваться в зависимости от типа ректификационной колонны и от типа наполнителя в случае насадочной колонны. Однако ректификационная колонна обычно функционирует без захлебывания.

В способе данного изобретения среднее время пребывания жидкой фазы в реакторе переэтерификации зависит от реакционных условий, типа и внутренней структуры (например, типа тарелок и набивки) реактора переэтерификации, но обычно находится в диапазоне от 0,001 до 50 ч, предпочтительно от 0,01 до 10 ч, более предпочтительно от 0,05 до 5 ч.

Температура реакции изменяется в зависимости от типов исходных веществ и реакционного давления, но обычно выбирается из диапазона от -20 до 350°C, предпочтительно от 0 до 200°C. Реакционное давление в реакторе переэтерификации может быть выбрано из пониженного давления, атмосферного давления и повышенного давления. Реакционное давление обычно находится в диапазоне от 1 до 2×10^6 Па, предпочтительно от 1×10^3 до 1×10^6 Па, более предпочтительно от 1×10^4 до 5×10^5 Па применительно к общему давлению.

Также возможно поставлять часть высококипящей смеси, отводимой в жидкой форме из нижней части реактора переэтерификации, в реактор переэтерификации, так что часть непрореагировавшего циклического карбоната и/или часть непрореагировавшего одноосновного алифатического спирта может быть возвращена в реактор переэтерификации.

Когда высококипящая смесь (содержащая полученный диол), отводимая из нижней части реактора переэтерификации, подвергается разделению в стадии очистки диола, высококипящая смесь может быть разделена на разнообразные компоненты. В общем, (i) если высококипящая смесь содержит низкокипящие компоненты (такие как алифатический спирт, применяемые как исходные вещества), предпочтительно, чтобы до стадии очистки диола алифатический спирт и подобные отделялись от высококипящей смеси перегонкой или подобными методами, и затем отделенный алифатический спирт и подобные возвращались в реактор переэтерификации, и (ii) также предпочтительно, чтобы до стадии очистки диола непрореагировавший циклический карбонат, содержащийся в высококипящей смеси, отделялся оттуда и, затем остающаяся часть высококипящей смеси вводилась в стадии очистки диола. Как способы для отделения непрореагировавшего циклического карбоната от высококипящей смеси могут быть упомянуты (ii-1) разделения перегонкой, (ii-2) гидролиз с конверсией непрореагировавшего циклического карбоната до диола, и (ii-3) удаление непрореагировавшего циклического карбоната образованием простого циклического эфира карбоната с диолом. Образование простого эфира особенно предпочтительно в данном изобретении.

Как особенно предпочтительные примеры способов, в которых высококипящая смесь, отводимая из реактора переэтерификации, обрабатывается до начала стадии очистки диола могут быть указаны следующие два способа.

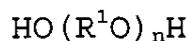
1. Способ, в котором высококипящая смесь (в жидкой форме), отводимая из нижней части реактора переэтерификации, содержит низкокипящую смесь (включая часть непрореагировавшего одноосновного алифатического спирта и диалкилкарбоната), и в котором высококипящая смесь непрерывно подводится, перед ее попаданием в непрерывный реактор образования простого эфира, в колонну для отделения низкокипящей смеси, которая является непрерывной многоступенчатой ректификационной колонной, где низкокипящая смесь, содержащая часть непрореагировавшего одноосновного алифатического спирта и диалкилкарбоната, содержащегося в высококипящей смеси, непрерывно отводится из верхней части ко-

лонны отделения низкокипящей смеси, в то время как высококипящая смесь, содержащая диол и непрореагировавший циклический карбонат, непрерывно отводится из колонны отделения низкокипящей смеси через один или более боковые отводящие каналы, находящиеся в боковой стене колонны в одном или более местах расположения, соответствующих одной или более ступеням, выбранным из промежуточных ступеней и самой низкой ступени колонны отделения низкокипящей смеси, где низкокипящая смесь, отводимая из верхней части колонны отделения низкокипящей смеси, непрерывно возвращается в реактор переэтерификации, в то время как высококипящая смесь, отводимая через боковой отводящий канал колонны отделения низкокипящей смеси, непрерывно отводится в аппарат отделения диола.

Как колонна отделения низкокипящей смеси может быть применена непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна, и непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна может быть такого же типа, как и применяемая в качестве реактора переэтерификации.

2. Способ, в котором высококипящая смесь, отводимая из нижней части реактора переэтерификации, содержит часть непрореагировавшего одноосновного алифатического спирта и диалкилкарбоната, и в котором высококипящая смесь непрерывно подводится, перед ее попаданием в реактор образования простого эфира, на колонну отделения низкокипящей смеси, которая является непрерывной многоступенчатой ректификационной колонной, и где низкокипящая смесь, содержащая часть непрореагировавшего одноосновного алифатического спирта и диалкилкарбоната, содержащегося в высококипящей смеси, непрерывно отводится из верхней части колонны отделения низкокипящей смеси, в то время как высококипящая смесь, содержащая диол и непрореагировавший циклический карбонат, непрерывно отводится с нижней части колонны отделения низкокипящей смеси, с последующим образованием простого эфира циклического карбоната в высококипящей смеси, отводимой из куба колонны отделения низкокипящей смеси, где низкокипящая смесь, отводимая от верхней части колонны отделения низкокипящей смеси, непрерывно возвращается в реактор переэтерификации, в то время как высококипящая смесь, содержащая диол и простой эфир, непрерывно подводится в аппарат отделения диола.

Вышеупомянутое образование простого эфира может быть проведено согласно со способом образования простого эфира, описанным в патенте 21. В особенности высококипящая смесь, содержащая полученный диол и непрореагировавший циклический карбонат, вводится в реактор образования простого эфира, и, таким образом, реакция образования простого эфира между непрореагировавшим циклическим карбонатом и частью полученного диола приводит к образованию цепного эфира, представленного следующей формулой:



где R^1 определены для формулы (1) выше.

Реакционные условия для реакции образования простого эфира в реакторе образования простого эфира могут варьироваться в зависимости от присутствия или отсутствия катализатора образования простого эфира. Когда применяется катализатор образования простого эфира, условия образования простого эфира могут варьироваться в зависимости от типа и количества катализатора образования простого эфира. Однако, в общем, температура реакции составляет от 50 до 350°C, предпочтительно от 80 до 300°C, более предпочтительно от 100 до 250°C. Время реакции может варьироваться в зависимости от присутствия или отсутствия катализатора образования простого эфира. Когда применяется катализатор образования простого эфира, время реакции может варьироваться в зависимости от типа и количества катализатора образования простого эфира и температуры реакции. Однако, в общем, время реакции составляет от 0,001 до 50 ч, предпочтительно от 0,01 до 10 ч, более предпочтительно от 0,02 до 5 ч применительно к среднему времени задержки. Реакционное давление может варьироваться в зависимости от температуры реакции. Однако, в общем, реакционное давление составляет от 1×10^3 до 2×10^7 Па, предпочтительно от 1×10^4 до 1×10^7 Па применительно к общему давлению.

Конверсия циклического карбоната в реакции образования простого эфира составляет обычно от 90 до 100%, предпочтительно от 95 до 100%, более предпочтительно от 98 до 100%.

Когда диоксид углерода вводится в реактор переэтерификации, реакция переэтерификации подавляется, так что скорость реакции становится низкой. Следовательно, когда реакционная смесь образования простого эфира, отводимая из реактора образования простого эфира, содержит диоксид углерода, предпочтительно, чтобы диоксид углерода отделялся от реакционной смеси образования простого эфира в аппарат отделения диоксида углерода.

Кроме того, может быть применен способ разделения перегонкой, описанный в патентах 22 и 23. В этом способе вода подводится в перегонный аппарат разделения, в котором реакционная смесь, содержащая диол, подвергается разделению перегонкой.

В способе данного изобретения нет необходимости применять растворитель. Однако с целью, например, (1) облегчения оперирования с реакцией и (2) отделения диалкилкарбоната и диола эффективно проведением азотропной перегонки или экстрактивной перегонки, соответствующий инертный растворитель может быть применен как реакционный растворитель. Примеры инертного растворителя включают в себя простой эфир, алифатический углеводород, ароматический углеводород, галогенированный алифатический углеводород и галогенированный ароматический углеводород.

Инертный газ, такой как азот, гелий, аргон или подобные, могут присутствовать в реагирующей системе. Далее с целью активации отгонки полученного низкокипящего продукта реакции вышеупомянутый инертный газ или инертное низкокипящее органическое соединение в газообразной форме могут быть введены в реагирующую систему с нижней части непрерывной многоступенчатой ректификационной колонны.

Примеры

Далее данное изобретение будет описано более детально с ссылкой на следующие примеры и сравнительный пример, которые не должны истолковываться как ограничение для области данного изобретения.

В следующих примерах и сравнительном примере определялся выход (%) этиленгликоля, основанный на количестве загруженного этиленкарбоната; определялась селективность (%) для этиленгликоля, основанная на количестве израсходованного этиленкарбоната; определялся выход (%) диметилкарбоната, основанный на количестве загруженного этиленкарбоната; и определена селективность (%) для диметилкарбоната, основанная на количестве израсходованного метанола. Расположения соответствующих уровней ректификационной колонны были обозначены порядковыми номерами для соответствующих уровней, отсчитываемых от верхнего уровня ректификационной колонны.

Пример 1.

Диметилкарбонат (ДМК) и этиленгликоль (ЭГ) непрерывно получали из этиленкарбоната (ЭТК) и метанола (MeOH) с применением системы для получения, показанной на чертеже. Непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна 1 является ректификационной колонной Олдершоу с 60 теоретическими тарелками, которая имеет внутренний диаметр 5 см. ЭТК (содержащий 400 м.д. этиленоксида) непрерывно подавался в жидкой форме на ректификационную колонну 1 на ее пятый уровень через канал 2 и подогреватель 3 с медленной скоростью 231 г/ч, и 18 вес.% раствор гидроксида калия (в качестве катализатора) в этиленгликоле также непрерывно подводился в жидкой форме на ректификационную колонну 1 на ее пятый уровень через канал 2' с медленной скоростью 1,1 г/ч, во время непрерывного подведения смеси MeOH и ДМК (MeOH/ДМК весовое соотношение=97/3) в жидкой форме на ректификационную колонну 1 на ее 30-й уровень через канал 5 и подогреватель 6 с медленной скоростью 735,0 г/ч, таким образом вызывая реакцию переэтерификации. Непрерывная многоступенчатая ректификационная колонна 1 функционировала при условиях, в которых реакционное давление и температура реакции, измеренные на верху 4 данной колонны, составляли атмосферное давление и 63,8°C соответственно.

Низкокипящая смесь в газообразной форме, перегнанная от верха 4 ректификационной колонны 1, конденсировалась в аппарате конденсации 7. Часть полученного конденсата стекала обратно на верх 4 ректификационной колонны 1 через канал 8 (флегмовое число 0,4), в то же время остаток конденсата (далее этот конденсат обозначается просто как "конденсат с верха колонны 1") подводился в колонну отделения ДМК 71 на уровень 80 см ниже верха колонны 71 через канал 9 с медленной скоростью 803,1 г/ч, где колонна 71 была составлена из ректификационной колонны насадочного типа, имеющей внутренний диаметр 2,5 см, рабочую высоту 160 см, и наполнена внутри насадками Диксона (\varnothing 3 мм). Конденсат с верха колонны 1 содержал MeOH и ДМК в концентрациях 67,9 и 32,1 вес.% соответственно.

С другой стороны, жидкость отводится из куба 10 ректификационной колонны 1 через канал 11 (далее жидкость обозначается для простоты как "жидкость из куба колонны 1"), и часть жидкости из куба колонны 1 нагревалась в ребойлере 12 для того, чтобы предоставить энергию, требующуюся для перегонки и возвращалась в кубовую часть колонны 10 ректификационной колонны 1 через канал 13, в то время как остаток жидкости из куба колонны 1 отводился в виде высококипящей смеси в жидкой форме и подводился в колонну отделения низкокипящей смеси 17 на уровень 100 см ниже верха колонны 17 через канал 14 с медленной скоростью 231,3 г/ч, где колонна 17 была составлена из ректификационной колонны насадочного типа, имеющей внутренний диаметр 2,5 см, рабочую высоту 160 см, и наполнена внутри насадками Диксона (\varnothing 3 мм). Высококипящая смесь содержала ЭГ, MeOH, ЭТК, ДМК и КОН в концентрациях 70,7, 29,1, 0,099, 0,04 и 0,086 вес.% соответственно. Конверсия ЭТК в реакции переэтерификации составила 99,9%.

Колонна отделения ДМК 71 функционировала при условиях, в которых давление на верху 72 данной колонны составляло $1,4 \times 10^6$ Па, и температура кубовой части 73 данной колонны составляла 205°C. Низкокипящая смесь в газообразной форме, перегонявшаяся от верха 72 колонны 71, конденсировалась в аппарате конденсации 75. Часть полученного конденсата стекала обратно на верх 72 колонны 71 через канал 77 (флегмовое число 2), в то время как остаток конденсата подводился на непрерывную многоступенчатую ректификационную колонну 1 через канал 78 (который соединен с потоком 5), через поток 5 и подогреватель 6. Для стабилизации жидкой композиции, подводимой в непрерывную многоступенчатую ректификационную колонну 1 через канал 5, жидкая композиция подводится в непрерывную многоступенчатую ректификационную колонну 1 через канал 5, понемногу изменяясь от MeOH/ДМК-смеси к чистому MeOH.

Жидкость отводится из куба 73 колонны отделения ДМК 71 через канал 79 (далее жидкость обозначается просто как "жидкость из куба колонны 71"); часть жидкости из куба колонны 71 нагревалась ре-

бойлером 80 для того, чтобы предоставить энергию, требующуюся для перегонки, и возвращалась в кубовую часть 73 ректификационной колонны 71 через канал 81, в то время как остаток отводили с медленной скоростью 235 г/ч от производящей системы через канал 82. Жидкость из куба колонны 71 содержала 99,9 вес.% ДМК и 1150 м.д. карбоната моноэфира диола ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OSOCH}_3$).

Колонна отделения низкокипящей смеси 17 функционировала при условиях, в которых давление на верху 18 данной колонны являлось атмосферным и температура кубовой части 26 данной колонны составляла 201°C. В кубовой части 26 колонны отделения низкокипящей смеси 17 протекала реакция образования простого эфира между ЭТК и ЭГ, таким образом образуя диэтиленгликоль (ДЭГ). Время задержки в кубовой части 26 колонны отделения низкокипящей смеси 17 составило 1,5 ч. Низкокипящая смесь в газообразной форме, перегонявшаяся от верха 18 колонны 17, конденсировалась в аппарате конденсации 19. Часть полученного конденсата стекала обратно на верх 18 колонны 17 через канал 20 (флегмовое число 1), в тоже время конденсат подводился на верхнюю часть колонны отделения диоксида углерода 22 через канал 21. Из потока 23, поступающего в кубовую часть колонны отделения диоксида углерода 22, газообразный азот вводился в конденсат, таким образом перемешивая конденсат пузырьками азота. Газообразный азот, увлекающий диоксид углерода, отделялся от потока 24, образующегося на верху колонны 22. Полученная в колонне 22 свободная от диоксида углерода жидкость отводилась из потока 25, отводимого с нижней части колонны 22, и возвращалась в непрерывную многоступенчатую ректификационную колонну 1 на ее 30-м уровне с медленной скоростью 70,2 г/ч.

Жидкость отводилась из кубовой части колонны отделения низкокипящей смеси 17 (далее жидкость обозначается просто как "жидкость из куба колонны 17"). Жидкость из куба колонны 17 содержала ЭГ и ДЭГ в концентрациях 67,6 и 17,3 вес.% соответственно. Жидкость из куба колонны 17 отводилась с медленной скоростью 163,9 г/ч через канал 30 как реакционная смесь образования простого эфира, в тоже время остаток жидкости из кубовой части колонны 17 нагревался ребойлером 28 и возвращался в кубовую часть 26 колонны 17 через канал 29. Реакционная смесь образования простого эфира содержала ЭГ и ДЭГ в концентрациях 99,7 и 0,17 вес.% соответственно (ЭТК не был зафиксирован).

Реакционная смесь образования простого эфира подводилась в колонну очистки ЭГ 41 на уровень на 90 см ниже верха колонны 41 через канал 30, где колонна 41 была составлена из ректификационной колонны насадочного типа, имеющей внутренний диаметр 2,5 см и рабочую высоту 120 см, и наполнена внутри насадками Диксона (\varnothing 3 мм).

Колонна очистки ЭГ 41 функционировала при условиях, в которых давление на ее верху 42 составляло 4000 Па (30 торр) и температура ее куба 43 составляла 123,5°C. Дистиллат отводился в жидкой форме через канал 56, находящийся на уровне на 50 см ниже верха колонны 41 с медленной скоростью 160,9 г/ч, таким образом образуя боковой отвод дистиллата. Смесь, перегонявшаяся от верха 42 колонны 41, конденсировалась в аппарате конденсации 45. Часть полученного конденсата стекала обратно на верх 42 колонны 41 через канал 47 (флегмовое число 2), в то время остаток конденсата отводился через канал 48. Жидкость отводилась от куба колонны очистки ЭГ 41 через канал 49 (далее жидкость обозначается просто как "жидкость из куба колонны 41"). Жидкость из куба 41 колонны, содержала ЭГ и ДЭГ в концентрациях 65,2 и 20,3 вес.% соответственно. 2,8 г жидкости из кубовой части 41 колонны отводилось каждые два часа от производящей системы через канал 52, в то время как остаток жидкости из куба колонны 41 возвращался в куб 43 колонны 41 через ребойлер 50 и поток 51.

Из вышесказанного можно видеть, что выход ДМК (содержащий 1150 м.д. карбоната моноэфира диола) составил 99,8%, селективность для ДМК была не менее чем 99% и ЭГ был получен с выходом 99,8%.

Полученный таким образом ДМК и фенол были введены в реакцию переэтерификации, что привело к дифенилкарбонату (ДФК). 235 г полученного ДФК и 228 г бисфенола загружали в вакуумный реактор, снабженный мешалкой. Атмосфера вакуумного реактора была продута газообразным азотом, и температура была медленно повышена от 180 до 220°C при перемешивании. Впоследствии вакуумный реактор герметически закрывали. Затем осуществляли полимеризацию при перемешивании при 100 об./мин при давлении 8000 Па в течение 30 мин и затем при давлении 4000 Па в течение 90 мин. Позже температуру поднимали до 270°C, и далее полимеризация проводилась при давлении 70 Па в течение 1 ч, что приводило к ароматическому поликарбонату. Полученный ароматический поликарбонат был бесцветным и прозрачным, что является признаком хорошего качества. Средний молекулярный вес составил 10500.

Сравнительный пример 1.

Получение ДМК и ЭГ проводилось существенным образом тем же образом, как в примере 1, за исключением того, что содержание этиленоксида в ЭТК, применяемом как исходный материал, было изменено до 5000 м.д. В результате был получен ДМК (содержащий 15300 м.д. карбоната моноэфира диола) и ЭГ, где выход ДМК составил 96,4%, селективность для ДМК составила 95,2%, а выход ЭГ составил 94,3%. Из полученного ДМК ДФК был получен тем же самым способом, как в примере 1. Из полученного ДФК ароматический поликарбонат был получен тем же самым способом, как в примере 1. Полученный ароматический поликарбонат был окрашен участками в желтый цвет и имел средний молекулярный вес 6300. Сравнение между результатами примера 1 и результатами этого сравнительного примера 1 по-

казало, что из циклического карбоната, содержащего большое количество циклического простого эфира, образуется диалкилкарбонат, содержащий высокую концентрацию карбоната моноэфира диола, и что из такого диалкилкарбоната, содержащего высокую концентрацию карбоната моноэфира диола, невозможно получить высокорекреационноспособный дифенилкарбонат, необходимый для получения ароматического поликарбоната высокого молекулярного веса.

Пример 2.

Получение ДМК и ЭГ было произведено, по существу, тем же образом, как в примере 1, за исключением того, что содержание этиленоксида в ЭТК, применяемом как исходное вещество, было изменено до 1200 м.д. В результате, был получен ДМК (содержащий 3400 м.д. карбоната моноэфира диола) и ЭГ, где выход ДМК составил 99,6%, селективность для ДМК была не менее чем 99% и выход ЭГ составил 99,6%. Из полученного ДМК был получен ДФК тем же самым способом как в примере 1. Из полученного ДФК был получен ароматический поликарбонат тем же самым способом, как в примере 1. Полученный ароматический поликарбонат был бесцветен и имел средний молекулярный вес 10200.

Пример 3.

Получение ДМК и ЭГ производили, по существу, тем же образом, как в примере 1, за исключением того, что содержание этиленоксида в ЭТК, применяемом как исходный материал, было изменено до 2000 м.д. В результате был получен ДМК (содержащий 5600 м.д. карбоната моноэфира диола) и ЭГ, где выход ДМК составил 99,2%, селективность для ДМК была не менее чем 99% и выход ЭГ составил 99,1%. Из полученного ДМК был получен ДФК тем же самым способом, как в примере 1. Из полученного ДФК был получен ароматический поликарбонат тем же самым способом, как в примере 1. Полученный ароматический поликарбонат был бесцветным и имел средний молекулярный вес 9100.

Промышленная применимость

В диалкилкарбонате, полученном по способу данного изобретения, содержание карбоната моноэфира диола (который не является обычно известной примесью) понижается до определенного низкого уровня. Диалкилкарбонат, полученный по способу данного изобретения, может быть использован для получения переэтерифицированного ароматического карбоната. Полученный переэтерифицированный ароматический карбонат может быть весьма успешно применен для получения бесцветного ароматического поликарбоната высокого молекулярного веса.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ для получения диалкилкарбоната и диола, включающий в себя:

(а) проведение реакции переэтерификации между циклическим карбонатом и одноосновным алифатическим спиртом в присутствии катализатора переэтерификации с получением, таким образом, реакционной смеси, содержащей конечный диалкилкарбонат и конечный диол,

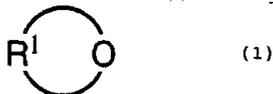
(b) выделение диалкилкарбонатсодержащей жидкости из реакционной смеси с последующим отделением диалкилкарбоната из диалкилкарбонатсодержащей жидкости и

(с) выделение диолсодержащей жидкости из упомянутой реакционной смеси с последующим выделением диола из диолсодержащей жидкости,

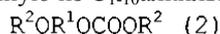
упомянутые стадии (b) и (с) производятся в любом порядке или совместно,

где упомянутый циклический карбонат содержит простой циклический эфир, представленный формулой (1) ниже, в количестве от 0,1 до 3000 миллионных долей (м.д.) по весу, и

упомянутый конечный диалкилкарбонат содержит карбонат моноэфира диола, представленный формулой (2) ниже, в количестве не более чем 10000 м.д. по весу



где R¹ представляет собой двухвалентную группу, изображаемую формулой -(CH₂)_m-, где m является целым числом от 2 до 6 и по крайней мере один атом водорода из R¹ обязательно замещен по крайней мере на одну замещающую группу, выбранную из C₁₋₁₀алкильной группы и C₆₋₁₀арильной группы, и



где R¹ определен выше для формулы (1), а R² представляет собой C₁₋₁₂одновалентную алифатическую группу и по крайней мере один атом водорода из R² обязательно замещен по крайней мере на одну замещающую группу, выбранную из C₁₋₁₀алкильной группы и C₆₋₁₀арильной группы.

2. Способ по п.1, в котором количество упомянутого простого циклического эфира в упомянутом циклическом карбонате составляет от 3 до 1500 м.д. по весу.

3. Способ по п.2, в котором количество упомянутого простого циклического эфира в упомянутом циклическом карбонате составляет от 10 до 1000 м.д. по весу.

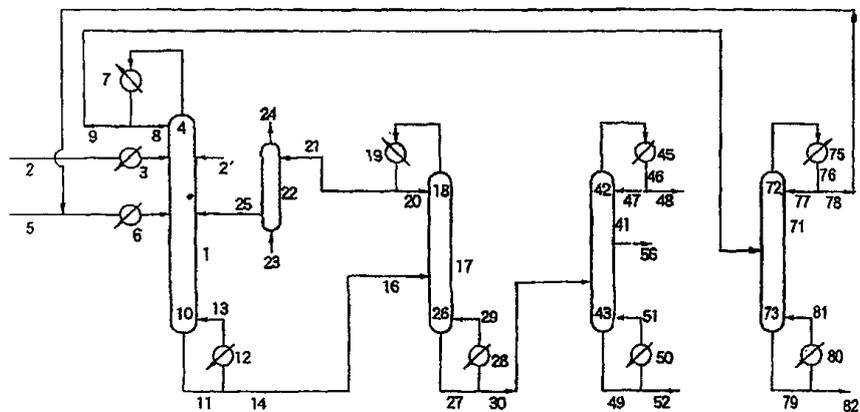
4. Способ по любому из пп.1-3, в котором упомянутый циклический карбонат является этиленкарбонатом.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором упомянутая реакция переэтерификации проводится в колонне дистилляции, в которой протекает реакция.

6. Диалкилкарбонат, полученный по любому из пп.1-5, который содержит карбонат моноэфира диола, представленный формулой (2) в п.1, в количестве от 1 до 10000 м.д. по весу.

7. Диалкилкарбонат по п.6, в котором количество упомянутого карбоната моноэфира диола в диалкилкарбонате составляет от 3 до 5000 м.д. по весу.

8. Диалкилкарбонат по п.7, в котором количество упомянутого карбоната моноэфира диола в диалкилкарбонате составляет от 10 до 3000 м.д. по весу.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6