

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 484**

51 Int. Cl.:

C07C 69/96 (2006.01)

C07C 68/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.10.2011** **E 11186083 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.01.2016** **EP 2447246**

54 Título: **Procedimiento para la preparación continua de carbonato de dialquilo**

30 Prioridad:

26.10.2010 DE 102010042934

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

05.04.2016

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**OOMS, PIETER;
RISSE, FRIEDHELM;
DÜX, ANDRE;
BUCHALY, CARSTEN;
PANCUR, THOMAS;
SUSANTO, ARTHUR;
RONGE, GEORG;
VANDEN EYNDE, JOHAN y
WUYTACK, WIM**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 565 484 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación continua de carbonato de dialquilo

5 La presente invención se refiere a un procedimiento continuo para la purificación de una mezcla de carbonato de dialquilo/alcohol alquílico en la preparación de carbonato de dialquilo mediante transesterificación catalizada de un carbonato de alquileo cíclico (por ejemplo, carbonato de etileno o propileno) con alcoholes alquílicos. Para el aumento de la calidad de producto del carbonato de dialquilo es decisiva la elección de los parámetros de funcionamiento de la columna de purificación de carbonato de dialquilo para reducir la formación de productos secundarios indeseados, tales como alcoholes alcoxi así como éteres de carbonato alifáticos.

El alcohol alcoxi se produce por la reacción de óxido de alquileo con el alcohol alquílico.

10 El éter de carbonato alifático se produce a partir de la reacción del alcohol alcoxi con carbonato de dialquilo.

Este éter de carbonato que, en general, tiene un mayor punto de ebullición que el alcohol alquílico, permanece en el carbonato de dialquilo. Si se hace reaccionar el carbonato de dialquilo con un compuesto monohidroxi aromático en otro paso del procedimiento hasta dar un carbonato de diarilo, el éter de carbonato alifático continúa reaccionando hasta dar un éter de carbonato aromático. En la posterior reacción del carbonato de diarilo con un compuesto dihidroxi aromático hasta dar un policarbonato aromático, el éter de carbonato aromático conduce a un empeoramiento de las propiedades de producto del policarbonato, influyéndose de forma negativa tanto en el peso molecular que, suponiendo las mismas condiciones de reacción, en presencia del éter de carbonato aromático resulta menor que con su ausencia, como en el color del polímero.

20 La preparación de carbonatos de dialquilo a partir de carbonato de alquileo cíclico y alcohol alquílico en la que se produce, al mismo tiempo, alquilenglicol como producto secundario, es conocida y se ha descrito muchas veces. En el documento US 6 930 195 B2 se describió esta reacción de transesterificación catalizada como reacción de equilibrio de dos pasos. En el primer paso de reacción, el carbonato de alquileo cíclico reacciona con alcohol hasta dar carbonato de hidroxialquilo como producto secundario. El producto secundario se hace reaccionar entonces en el segundo paso de reacción con ayuda de alcohol hasta dar los productos: carbonato de dialquilo y alquilenglicol.

25 Para la realización técnica del procedimiento de preparación de carbonato de dialquilo ha resultado particularmente adecuado el uso de una columna de destilación reactiva (denominada en lo sucesivo también columna de transesterificación) que se ha descrito, entre otros, ya en los documentos EP 530 615 A1, EP 569 812 A1 y EP 1 086 940 A1. En el documento EP 569 812 A1 se introduce el carbonato de alquileo cíclico en la parte superior de la columna de transesterificación y el alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo en la parte media o inferior de la columna de transesterificación de forma continua. Adicionalmente, por debajo de la introducción del alcohol alquílico que contiene carbonato de dialquilo se introduce alcohol alquílico prácticamente puro.

35 En el sentido de la presente invención se denomina prácticamente pura una sustancia cuando contiene menos del 2 % en peso, preferentemente menos del 1 % en peso de impurezas. La mezcla de compuestos de alto punto de ebullición, que incluye el alquilenglicol preparado como producto secundario, se retira de forma continua en el fondo de la columna de transesterificación. La mezcla de compuestos de bajo punto de ebullición, que incluye el carbonato de dialquilo preparado, se retira en la cabeza de la columna de transesterificación como mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico y se somete a otra etapa de purificación.

40 La columna de destilación para la purificación de la mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico se hace funcionar a una presión mayor, de tal manera que se puede retirar otra mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol alquílico con una menor parte de carbonato de dialquilo en la cabeza de la columna. En el fondo de esta columna de purificación se obtiene el carbonato de dialquilo como producto principal.

45 El documento JP 2002/371037 A se refiere a un procedimiento para la preparación de carbonato de dietilo mediante reacción de carbonato de etileno con metanol, así como la purificación del carbonato de dietilo mediante destilación a 160 °C de temperatura de fondo y 1,013 bar. En el documento WO 2008/090108 A1 se describe una purificación por destilación de carbonatos de dialquilo a una temperatura de 35 a 150 °C y de 0,1 a 0,5 bar.

50 Muchos factores desempeñan un papel importante para el desarrollo de un procedimiento de preparación económicamente atractivo para carbonatos de dialquilo. La mayoría de las fuentes de la bibliografía tratan de los parámetros de reacción tales como, por ejemplo, rendimiento, selectividad, pureza de producto o la eficacia energética del procedimiento (por ejemplo, los documentos EP 1 760 059 A1, EP 1 967 242 A1, EP 1 967 508 A1 y US 2011/144371). Con menor frecuencia se investigan los factores influyentes para la formación de productos secundarios en la columna de purificación de carbonato de dialquilo, a pesar de que estos factores contribuyen de forma considerable al atractivo económico del procedimiento. Por tanto, en esta invención se incluyen medidas para reducir la formación de productos secundarios en la columna de purificación de carbonato de dialquilo.

55 En el documento EP 1 760 059 A1 se describe un procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo y alquilenglicol a partir de carbonato de alquileo y alcohol alquílico mediante el uso de un catalizador homogéneo. La reacción tiene lugar en una columna de destilación (columna de transesterificación). En la cabeza de la columna se

5 extrae una mezcla compuesta de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico y se suministra a una columna de destilación para la separación de esta mezcla (columna de purificación de carbonato de dialquilo). En el fondo de esta columna se retira a su vez carbonato de dialquilo purificado. Este carbonato de dialquilo contiene un éter de carbonato alifático que depende de la concentración de óxido de alquileo en el carbonato de alquileo que se suministra a la columna de transesterificación. El carbonato de alquileo se preparó mediante la reacción de óxido de alquileo con dióxido de carbono. Al final del procedimiento para la preparación de carbonato de alquileo se puede comprobar que el carbonato de alquileo contiene todavía reducidas cantidades de óxido de alquileo. En el procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo y alquilenglicol ahora se muestra que cuanto más óxido de alquileo esté contenido en el carbonato de alquileo, mayor es la concentración del éter de carbonato alifático en el carbonato de dialquilo purificado.

10 Resulta que la concentración del éter de carbonato alifático en el carbonato de dialquilo purificado se puede disminuir solo mediante la reducción del contenido de óxido de alquileo en el carbonato de alquileo que se tiene que garantizar de manera compleja en cuanto a aparatos en la preparación del carbonato de alquileo, tal como, por ejemplo, mediante el uso de un reactor secundario o una destilación adicional.

15 Por lo tanto, existía la necesidad de un procedimiento para la purificación de carbonato de dialquilo que fuese adecuado para disminuir, con un grado de pureza constante del carbonato de dialquilo, el contenido de éter de carbonato alifático sin complejidad adicional en cuanto a aparatos.

20 El objetivo en el que se basaba la invención, por consiguiente, consistía en facilitar un procedimiento para la purificación de carbonatos de dialquilo que condujese, frente a procedimientos conocidos, a un menor contenido de éter de carbonato alifático en el carbonato de dialquilo purificado.

25 Ahora se ha encontrado, sorprendentemente, que se puede reducir el contenido de productos secundarios en el carbonato de dialquilo purificado, en particular alcoholes alcoxi así como éteres de carbonato alifáticos, mediante una selección adecuada del intervalo de la temperatura en el fondo de la columna o las columnas de purificación de carbonato de dialquilo. Se consiguen contenidos particularmente reducidos de éter de carbonato alifático en el carbonato de dialquilo purificado a temperaturas en el intervalo de 120 a 210 °C en el fondo de la columna o las columnas de purificación de carbonato de dialquilo. Se prefieren en particular temperaturas en el intervalo de 140 a 190 °C.

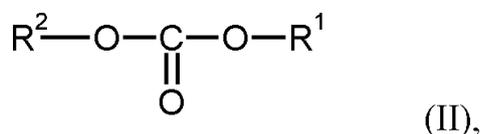
30 El tiempo de permanencia medio twz de la fase líquida en la columna o las columnas de purificación de carbonato de dialquilo asciende a de 0,5 a 2 h. A este respecto, el tiempo de permanencia medio twz está definido por la Fórmula (I):

$$twz = V \cdot \rho / (dm/dt_{DAC}) \quad (I)$$

en la que:

35 V:= volumen de la retención (*holdup*) de líquido de la columna de destilación por debajo del punto de suministro de la mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol
 p:= densidad media de la retención de líquido de la columna de destilación por debajo del punto de suministro de la mezcla de carbonato de dialquilo-alcohol
 dm/dt_{DAC} := corriente másica extraída del fondo de la columna de destilación que contiene el carbonato de dialquilo purificado.

40 Los carbonatos de dialquilo purificados en el marco de la invención son preferentemente aquellos de Fórmula general (II)



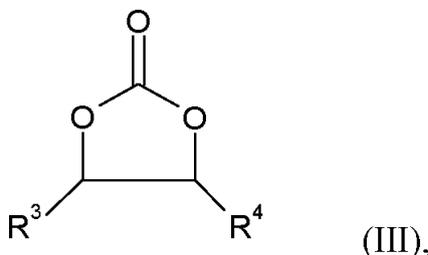
en la que R^1 y R^2 se refieren, independientemente entre sí, a alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, preferentemente alquilo C_1-C_4 . A este respecto, R^1 y R^2 pueden ser iguales o distintos. Preferentemente, R^1 y R^2 son iguales.

45 **Alquilo C_1-C_4** en el marco de la invención se refiere, por ejemplo, a metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, *terc*-butilo, **alquilo C_1-C_6** además, por ejemplo, a *n*-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neopentilo, 1-etilpropilo, ciclohexilo, ciclopentilo, *n*-hexilo, 1,1-dimetilpropilo, 1,2-dimetilpropilo, 1-metil-pentilo, 2-metilpentilo, 3-metilpentilo, 4-metilpentilo, 1,1-dimetilbutilo, 1,2-dimetilbutilo, 1,3-dimetilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 2,3-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, 1-etilbutilo, 2-etilbutilo, 1,1,2-trimetilpropilo, 1,2,2-trimetilpropilo, 1-etil-1-metilpropilo, 1-etil-2-metilpropilo o 1-etil-2-metilpropilo.

Las anteriores enumeraciones se han de entender como ilustrativas y no como una limitación.

Son carbonatos de dialquilo preferentes carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de di(*n*-propilo), carbonato de di(*iso*-propilo), carbonato de di(*n*-butilo), carbonato de di(*sec*-butilo), carbonato de di(*terc*-butilo) o carbonato de dihexilo. Son particularmente preferentes carbonato de dimetilo o carbonato de dietilo. Es muy particularmente preferente carbonato de dimetilo.

- 5 Los carbonatos de dialquilo se preparan preferentemente a partir de carbonatos de alquileo cíclicos con la Fórmula (III):



- 10 pudiendo representar en la Fórmula R^3 y R^4 , independientemente entre sí, hidrógeno, **alquilo C₁-C₄** sustituido o no sustituido, **alqueno C₂-C₄** sustituido o no sustituido o **arilo C₆-C₁₂** sustituido o no sustituido y R^3 y R^4 junto con los dos átomos de C del anillo de cinco, un anillo carbocíclico saturado con 5 – 8 miembros de anillo.

Son carbonatos de alquileo preferentes carbonato de etileno y carbonato de propileno.

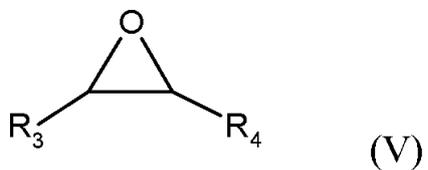
Los carbonatos de alquileo cíclicos se hacen reaccionar con alcoholes de Fórmula (IV)



representando R^5 un **alquilo C₁-C₄** de cadena lineal o ramificado.

- 15 Son alcoholes preferentes metanol y etanol.

Son óxidos de alquileo en el sentido del procedimiento compuestos de acuerdo con Fórmula (V)



teniendo R^3 y R^4 el mismo significado que anteriormente.

- 20 La columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo dispone, preferentemente, de una parte de refuerzo con, preferentemente, de 5 a 40 platos teóricos para la concentración del alcohol alquílico y una parte de salida con, preferentemente, de 5 a 40 platos teóricos para la concentración del carbonato de dialquilo.

- 25 En las secciones de columna, en todos los sectores de la columna o columnas de purificación de carbonato de dialquilo, es decir, tanto en la parte de refuerzo como, dado el caso, de salida, se pueden emplear cuerpos llenadores o rellenos estructurados. Los cuerpos llenadores o rellenos estructurados que se tienen que usar son los habituales para destilaciones, tal como están descritos, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. ed., tomo 2, pág. 528 y siguientes. Como ejemplos de cuerpos llenadores se mencionan anillos Raschig, Pall y Navolox, cuerpos Interpack, monturas de Berl, Intalex o toroidales. Son ejemplos de rellenos estructurados rellenos de chapa y tejido (tales como, por ejemplo, rellenos BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y relleno CY). Los cuerpos llenadores y/o rellenos estructurados usados a este respecto pueden haberse producido a partir de
- 30 distintos materiales tales como, por ejemplo, vidrio, gres, porcelana, acero inoxidable, plástico.

Como alternativa son adecuados también fondos de columna habituales para destilaciones conocidos por el experto tal como están descritos, por ejemplo, en Henry Z. Kister, "Distillation – Design", pág. 259 y siguientes. Como ejemplos de fondos de columna se mencionan fondos de tamiz, campana, válvula y túnel.

- 35 Se prefieren cuerpos llenadores y rellenos estructurados que presentan una gran superficie, una buena humectación así como un tiempo de permanencia suficiente de la fase líquida. Estos son, por ejemplo, anillos Pall y Novolax, monturas de Berl, rellenos BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Rombopak, Kerapak y rellenos CY. El diseño más exacto de la parte de salida que se debe usar y de la parte de refuerzo se puede efectuar por el experto.

El dimensionado del fondo de la columna se realiza según reglas generales conocidas por el experto. Como alternativa a una realización estándar del fondo de la columna se pueden realizar medidas de diseño para la

reducción del contenido de líquido. Por ejemplo, se puede realizar un estrechamiento del diámetro de fondo en comparación con el cuerpo de la columna o se puede montar un dispositivo deflector adecuado para mejorar el procedimiento de desgasificación del líquido en el fondo de la columna y ajustarse, con ello, un menor tiempo de permanencia del líquido. Además, gracias a la realización de un sistema de evaporador de circulación forzada adecuado se puede realizar un ajuste del tiempo de permanencia del líquido en el fondo de la columna. Además, se pueden concebir adicionalmente medidas para la reducción del contenido de líquido en el fondo de la columna, tales como, por ejemplo, la introducción de cuerpos de desplazamiento adecuados.

La separación del carbonato de dialquilo y del alcohol alquílico se realiza preferentemente mediante destilación en una o varias columnas de destilación o en una combinación de destilación y separación por membrana, denominado en lo sucesivo procedimiento híbrido (véase, por ejemplo, los documentos US-4.162.200 A, EP 581 115 B1, EP 592 883 B1 y WO 2007/096343A1).

Si el alcohol alquílico y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo (por ejemplo, metanol y carbonato de dimetilo), entonces se puede usar también un procedimiento de dos pasos tal como, por ejemplo, un procedimiento de dos presiones, una destilación extractiva, una destilación heteroazeotrópica con un agente de arrastre de bajo punto de ebullición o un procedimiento híbrido. De forma particularmente preferente se aplica el procedimiento de dos presiones o un procedimiento híbrido.

De forma muy particularmente preferente se lleva a cabo la separación del carbonato de dialquilo y del alcohol alquílico, incluso en el caso de que el carbonato de dialquilo y el alcohol alquílico formen un azeótropo, en una única columna de destilación. Esta columna de destilación se hace funcionar a una presión que es mayor que la presión de la columna o las columnas de transesterificación. La presión de funcionamiento de la columna de destilación se encuentra en el intervalo de 1 a 50 bar, preferentemente de 2 a 20 bar. En el fondo de la columna de destilación se extrae el carbonato de dialquilo prácticamente puro y en la cabeza, una mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico. Esta mezcla se suministra completa o parcialmente a la o las columnas de transesterificación. Si el procedimiento para la preparación de carbonato de dialquilo se acopla con un procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo que se forma mediante transesterificación de este carbonato de dialquilo con un compuesto hidroxil aromático, entonces una parte de la mezcla de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, que se extrae en la cabeza de la columna de destilación, se puede suministrar a una etapa de tratamiento correspondiente para alcohol alquílico y carbonato de dialquilo en el paso de procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo.

En una realización particularmente preferente, cuando el carbonato de dialquilo y el alcohol alquílico forman un azeótropo, esta etapa de tratamiento es un procedimiento de dos presiones. Tales procedimientos básicamente son conocidos por el experto (compárese, por ejemplo, con Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, vol. 7, 2007, cap. 6.4. y 6.5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11 / 95).

Si el alcohol alquílico y el carbonato de dialquilo forman un azeótropo, entonces el destilado de una primera columna de destilación de la etapa del procedimiento para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico presenta preferentemente una composición prácticamente azeotrópica. En este caso, el mismo se suministra preferentemente en un procedimiento de dos presiones al menos a otra columna de destilación que trabaja a una presión de funcionamiento que se encuentra por debajo de la de la primera columna de destilación. Debido a la diferente presión de funcionamiento se desplaza la ubicación del azeótropo hacia menores partes de alcohol alquílico. Se obtiene como producto de fondo de esta segunda u otra columna o columnas de destilación alcohol alquílico con una pureza del 90 al 100 % en relación con el peso total del producto de fondo aislado y, como destilado, una mezcla prácticamente azeotrópica. La segunda o la otra u otras columnas de destilación que trabajan a una menor presión de funcionamiento se hacen funcionar, en formas de realización muy particularmente preferentes, preferentemente con el calor de condensación del o de los condensadores de cabeza de la primera columna de destilación.

En el procedimiento de dos presiones se aprovecha la dependencia de la presión de la composición azeotrópica de una mezcla de dos sustancias. En una mezcla de alcohol alquílico y carbonato de dialquilo, tal como, por ejemplo, metanol y carbonato de dimetilo, la composición azeotrópica con presión creciente se desplaza a mayores contenidos de alcohol alquílico. Si se suministra una mezcla de estos dos componentes a una columna (columna de carbonato de dialquilo), encontrándose el contenido de alcohol alquílico por debajo de la composición azeotrópica correspondiente a la presión de funcionamiento de esta columna, se obtiene como destilado una mezcla con composición prácticamente azeotrópica y, como producto de fondo, carbonato de dialquilo prácticamente puro. La mezcla azeotrópica obtenida de este modo se suministra a otra columna de destilación (columna de alcohol alquílico). La misma trabaja a una presión de funcionamiento menor en comparación con la columna de carbonato de dialquilo. Por ello se desplaza la ubicación del azeótropo hacia menores contenidos de alcohol alquílico. Por ello es posible que la mezcla azeotrópica obtenida en la columna de carbonato de dialquilo se separe en un destilado con una composición prácticamente azeotrópica y alcohol alquílico prácticamente puro. El destilado de la columna de alcohol alquílico se suministra de nuevo a la columna de carbonato de dialquilo en un punto adecuado.

La presión de funcionamiento de la columna de alcohol alquílico se selecciona preferentemente de tal manera que se pueda hacer funcionar la misma con el calor de salida de la columna de carbonato de dialquilo. A este respecto, la presión de funcionamiento se encuentra en de 0,1 a 1 bar, preferentemente de 0,3 a 1 bar. La presión de funcionamiento de la columna de carbonato de dialquilo se encuentra en el intervalo de 1 a 50 bar, preferentemente

de 2 a 20 bar.

En la Fig. 1 se muestra una conducción de reacción ilustrativa en la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico según el procedimiento de dos presiones.

5 Otro procedimiento preferente para la separación de azeótropos de alcohol alquílico y carbonato de dialquilo es el procedimiento híbrido. En el procedimiento híbrido se realiza la separación de una mezcla de dos sustancias mediante una combinación de destilación y procedimiento de membrana. A este respecto se aprovecha el hecho de que se pueden separar al menos parcialmente unos de otros los componentes a causa de sus propiedades polares y su diferente peso molecular mediante membranas. En el caso de una mezcla de alcohol alquílico y carbonato de dialquilo tal como, por ejemplo, metanol y carbonato de dimetilo, en el caso del uso de membranas adecuadas mediante pervaporación o permeación de vapor se obtiene una mezcla rica en alcohol alquílico como permeado y una mezcla empobrecida en alcohol alquílico como retenido. Si se suministra una mezcla de estos dos componentes a una columna (columna de carbonato de dialquilo), encontrándose el contenido de alcohol alquílico por debajo de la composición azeotrópica correspondiente a la presión de funcionamiento de esta columna, entonces se obtiene como destilado una mezcla con un contenido de alcohol alquílico claramente mayor en comparación con la alimentación y, como producto de fondo, carbonato de dialquilo prácticamente puro.

20 En el caso de un procedimiento híbrido de destilación y permeación de vapor se extrae el destilado de la columna en forma de vapor. La mezcla en forma de vapor obtenida de este modo, dado el caso después del sobrecalentamiento, se suministra a una permeación de vapor. La misma se hace funcionar de tal manera que en el lado del retenido se ajusta prácticamente la presión de funcionamiento de la columna y en el lado de permeado, una menor presión. La presión de funcionamiento de la columna se encuentra, a este respecto, en el intervalo de 1 a 50 bar, preferentemente de 1 a 20 bar y de forma particularmente preferente de 2 a 10 bar. La presión en el lado del permeado se encuentra en de 0,05 a 2 bar. A este respecto se obtiene en el lado de permeado una fracción rica en alcohol alquílico con un contenido de alcohol alquílico de al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, en relación con el peso total de la fracción. El retenido, que contiene una parte de alcohol alquílico reducida en comparación con el destilado de la columna, dado el caso se condensa y se suministra de nuevo a la columna de destilación.

30 En el caso de un procedimiento híbrido de destilación y pervaporación, el destilado se extrae en forma líquida de la columna. La mezcla obtenida de este modo se suministra, dado el caso después del calentamiento, a una pervaporación. La misma se hace funcionar de tal manera que se ajusta en el lado del retenido una presión de funcionamiento idéntica o mayor en comparación con la columna y en el lado de permeado, una presión menor. A este respecto, la presión de funcionamiento de la columna se encuentra en el intervalo de 1 a 50 bar, preferentemente de 1 a 20 y de forma particularmente preferente de 2 a 10 bar. La presión en el lado de permeado se encuentra en de 0,05 a 2 bar. A este respecto se obtiene en el lado del permeado una fracción en forma de vapor rica en alcohol alquílico con un contenido de alcohol alquílico de al menos el 70 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al peso total de la fracción. El retenido líquido, que contiene una parte de alcohol alquílico reducida en comparación con el destilado de la columna, se suministra de nuevo a la columna de destilación. Debido a la evaporación del permeado se necesita calor que, dado el caso, no está contenido en un grado suficiente en la corriente de alimentación para la pervaporación. Por tanto, se puede calentar una separación por membrana mediante pervaporación dado el caso con cambiadores de calor adicionales, estando los mismos integrados o colocados dado el caso entre varias etapas de pervaporación conectadas una detrás de otra.

La separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico se realiza en el caso de un procedimiento híbrido de forma particularmente preferente mediante una combinación de destilación y permeación de vapor.

El calor necesario para la separación de alcohol alquílico y carbonato de dialquilo se suministra a una temperatura de 100 °C a 300 °C, preferentemente de 100 °C a 230 °C y de forma particularmente preferente de 120 °C a 200 °C.

45 El procedimiento de preparación del carbonato de dialquilo se puede llevar a cabo de forma continua o discontinua. Se prefiere una forma de proceder continua.

50 En el procedimiento, el compuesto o los compuestos de carbonato de alquilenos cíclicos y el o los alcoholes se emplean preferentemente en una relación molar de 1 : 0,1 a 1 : 40, de forma particularmente preferente de 1 : 1,0 a 1 : 30, de forma muy particularmente preferente de 1 : 2,0 a 1 : 20. A este respecto, la relación molar indicada no tiene en cuenta la devolución de compuesto de carbonato de alquilenos cíclicos o alcohol a la columna de transesterificación a través de uno o varios condensadores de cabeza o uno o varios evaporadores de fondo posiblemente presentes.

55 El catalizador se introduce preferentemente junto con la corriente que contiene el carbonato de alquilenos cíclicos en forma disuelta o suspendida en la columna de transesterificación a través de un punto de introducción que está dispuesto por encima de los puntos de introducción del alcohol. Como alternativa, el catalizador se puede dosificar también por separado, por ejemplo, en el alcohol, en el alquilenglicol o en un disolvente inerte adecuado. En el caso del uso de catalizadores heterogéneos, los mismos se pueden emplear en mezcla con los cuerpos llenadores mencionados, de forma adecuada en lugar de cuerpos llenadores o como amontonamiento sobre fondos de columna

posiblemente montados.

5 El procedimiento de preparación de carbonato de dialquilo se lleva a cabo en una columna de transesterificación. En formas de realización preferentes del procedimiento de preparación, la corriente de líquido extraída en el fondo de esta columna de transesterificación, dado el caso después de la concentración, se puede someter en una o varias etapas adicionales a otra reacción y/o purificación. Preferentemente se pueden realizar etapas individuales o todas estas otras etapas en una o varias columnas adicionales.

Como columna de transesterificación o dado el caso segunda u otras columnas se consideran columnas conocidas por el experto. Estas son, por ejemplo, columnas de destilación o rectificación, preferentemente columnas de destilación reactivas o rectificación reactivas.

10 La columna de transesterificación contiene preferentemente al menos una parte de refuerzo en la parte superior de la columna y al menos una zona de reacción por debajo de la parte de refuerzo. La parte de refuerzo presenta preferentemente de 0 a 30, preferentemente de 0,1 a 30 platos teóricos.

En formas de realización preferentes, la columna de transesterificación por debajo de una zona de reacción presenta al menos una parte de salida.

15 La columna de transesterificación puede estar equipada además preferentemente con uno o varios evaporadores de fondo. En la realización de la columna de transesterificación con una parte de salida se emplea preferentemente de forma adicional un evaporador de fondo que evapora, completa o parcialmente, el líquido que sale de la parte de salida. Esta corriente de líquido evaporada completa o parcialmente se devuelve completa o parcialmente de nuevo a la columna de transesterificación. En el caso de una forma de realización sin parte de salida, en un evaporador de fondo empleado dado el caso se evapora completa o parcialmente el líquido que sale de la zona de reacción y se devuelve completa o parcialmente de nuevo a la columna de transesterificación.

20 La parte o las partes de refuerzo, en formas de realización preferentes, se pueden alojar junto con la o las partes de reacción y dado el caso al menos una parte de salida en la columna de transesterificación. A este respecto, la mezcla en forma de vapor que sale de la o las zonas de reacción se conduce desde abajo a una sección inferior de la parte de refuerzo o dado el caso la parte de refuerzo inferior, teniendo lugar un empobrecimiento del carbonato de alquileno o alquilenglicol.

25 Por debajo de la zona de reacción y una parte de salida dado el caso presente se obtiene una mezcla que contiene alquilenglicol, carbonato de alquileno en exceso o que no ha reaccionado, alcohol, carbonato de dialquilo, catalizadores de transesterificación y compuestos de alto punto de ebullición que se producen en la reacción o ya contenido en los reactantes. En el caso del uso de una parte de salida, el contenido de compuestos de bajo punto de ebullición tales como, por ejemplo, carbonato de dialquilo y alcohol se reduce, formándose en presencia del catalizador de transesterificación en ciertas circunstancias más carbonato de dialquilo y alquilenglicol. La energía requerida para esto se suministra preferentemente a través de uno o varios evaporadores.

30 En todos los sectores de la columna de transesterificación, es decir, tanto en la parte de refuerzo como dado el caso de salida, al igual que en la zona de reacción, se pueden emplear cuerpos llenadores o rellenos ordenados. Los cuerpos llenadores o rellenos ordenados que se deben usar son los habituales para destilaciones, tal como están descritos, por ejemplo, en Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. ed., tomo 2, pág. 528 y siguientes. Como ejemplos de cuerpos llenadores se mencionan anillos Raschig o Pall y Novalox, monturas de Berl, Intalex o toroidales, cuerpos Interpack y como ejemplos de rellenos ordenados se mencionan rellenos de chapa y tejido (tales como, por ejemplo, rellenos BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y relleno CY) de distintos materiales tales como vidrio, gres, porcelana, acero inoxidable, plástico. Se prefieren cuerpos llenadores y rellenos ordenados que presentan una gran superficie, una buena humectación así como un tiempo de permanencia suficiente de la fase líquida. Estos son, por ejemplo, anillos Pall y Novalox, monturas de Berl, rellenos BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak y rellenos CY.

35 Como alternativa son adecuados también fondos de columna tales como, por ejemplo, fondos de tamiz, campana, válvula, túnel. En la zona o las zonas de reacción de la columna de transesterificación se prefieren en particular fondos de columna con elevados tiempos de permanencia con un buen intercambio de sustancias, por ejemplo, fondos de campana, fondos de válvula o túnel con elevados aliviaderos. El número de fondos teórico de la zona de reacción preferentemente asciende a de 3 a 50, de forma particularmente preferente de 10 a 50 y de forma muy particularmente preferente de 10 a 40. La retención de líquido preferentemente asciende a del 1 al 80 %, de forma particularmente preferente del 5 al 70 % y de forma muy particularmente preferente del 7 al 60 % del volumen interno de columna de la zona de reacción. El diseño más exacto de la zona o las zonas de reacción, de la parte de salida que se tiene que usar dado el caso y de la o las partes de refuerzo se puede efectuar por el experto.

40 La temperatura de la zona o las zonas de reacción se encuentra preferentemente en el intervalo de 20 a 200 °C, de forma particularmente preferente de 40 a 180 °C, de forma muy particularmente preferente de 40 a 160 °C. Es ventajoso llevar a cabo la transesterificación no solo a presión normal, sino también a presión mayor o menor. La presión de la zona de reacción, por lo tanto, se encuentra preferentemente en el intervalo de 0,2 a 20 bar, de forma particularmente preferente de 0,3 a 10 bar, de forma muy particularmente preferente de 0,4 a 5 bar. En el caso de

las indicaciones de presión expuestas anteriormente y en lo sucesivo se trata, a menos que se mencione explícitamente de otro modo, de indicaciones de presión absolutas.

5 Preferentemente, la mezcla de vapor extraída en la cabeza de la columna de transesterificación en el procedimiento para la preparación del carbonato de dialquilo que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico después de la condensación en la cabeza de la columna de transesterificación se suministra, completa o parcialmente, al menos a otra etapa de procedimiento que contiene al menos una columna de destilación para la separación de carbonato de dialquilo y alcohol alquílico.

Explicaciones para las figuras:

K1 Columna de transesterificación

- 10 K2 primera columna de destilación para la separación de la mezcla que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico
 K3 segunda columna de destilación para la separación de la mezcla que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico
- 15 1 corriente de reactante que contiene carbonato de alquileo y/u opcionalmente catalizador
 2 corriente de reactante que contiene alcohol alquílico prácticamente puro
 3 corriente de reactante que contiene alcohol alquílico y carbonato de dialquilo
 4 corriente que contiene alquilenglicol
 5 corriente que contiene carbonato de dialquilo purificado
 6 corriente que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico
 20 7 corriente que contiene alcohol alquílico prácticamente puro
 8 corriente que contiene agente de extracción (preferentemente carbonato de alquileo)
 9 corriente que contiene agente de extracción (preferentemente carbonato de alquileo)
 10 corriente que contiene agente de extracción (preferentemente carbonato de alquileo)

25 La **Fig. 1** describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico mediante rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1) en general y el tratamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación, que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, mediante destilación de dos presiones en una primera (K2) y en una segunda (K3) columna de destilación.

30 La **Fig. 2** describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico mediante rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1) en general y el tratamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación, que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, mediante una única columna de destilación (K2).

35 La **Fig. 3** describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico mediante rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1) en general y el tratamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación, que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, mediante destilación extractiva en una primera (K2) y en una segunda (K3) columna de destilación, usándose el carbonato de alquileo preferentemente como agente de extracción.

40 La **Fig. 4** describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico mediante rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1) en general y el tratamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación, que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, mediante destilación y permeación de vapor en la columna de destilación (K2).

45 La **Fig. 5** describe una etapa de transesterificación de carbonato de alquileo y alcohol alquílico mediante rectificación reactiva en una primera columna de transesterificación (K1) en general y el tratamiento de la mezcla que se produce en la cabeza de la columna de transesterificación, que contiene carbonato de dialquilo y alcohol alquílico, mediante destilación y pervaporación en una columna de destilación (K2).

Los siguientes ejemplos sirven para la explicación ilustrativa de la invención y no se han de interpretar como limitación.

Ejemplos

50 Mediante un ejemplo se indica ahora de forma detallada la forma de funcionamiento preferente para el procedimiento de acuerdo con la invención. El ejemplo de acuerdo con la invención muestra la forma de funcionamiento preferente de la columna de purificación de carbonato de dialquilo. Este ejemplo no ha de interpretarse de ningún modo como limitación de la invención.

La ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención, en concreto la reducción de la formación de productos secundarios indeseados tales como alcoholes alcoxi y éteres de carbonato alifáticos mediante el ajuste adecuado de

la temperatura en el fondo de la columna de purificación, se representa con ayuda de un ejemplo comparativo a continuación.

5 Tanto en el ejemplo de acuerdo con la invención como en los ejemplos comparativos 1 y 2 se producen carbonato de dimetilo como carbonato de dialquilo y etilenglicol a partir de la reacción entre carbonato de etileno y metanol. En este caso, el metoxietanol es el alcohol alcoxi y el carbonato de metil-metoxietilo (MMEC) el éter de carbonato alifático.

Ejemplo comparativo 1

10 Una columna de destilación reactiva está compuesta de una parte de refuerzo con 9 platos teóricos, una zona de reacción con 25 fondos de reacción (fondo de retención: $0,6 \text{ m}^3$) y una parte de salida con 4 platos teóricos. La columna se hace funcionar a una presión de 400 mbar (absoluto) en la cabeza de la columna y una relación de retorno referida a la masa de 0,585.

15 En la zona de columna superior, directamente por encima del primer fondo de reacción, se dosifican de manera continua 9000 kg/h de carbonato de etileno con un contenido de óxido de etileno de 100 ppm y 174 kg/h de una mezcla con el 33,3 % en peso de KOH y el 66,7 % en peso de etilenglicol. Entre el fondo de reacción 8 y 9 se alimenta la corriente de destilado devuelta a la columna de purificación de carbonato de dialquilo con una corriente másica de 21371 kg/h en forma de vapor. Adicionalmente a esto se suministran en el extremo inferior de la zona de reacción 7124 kg/h de una mezcla de vapor con el 99,5 % en peso de metanol, el 0,4 % en peso de etilenglicol así como cantidades reducidas de carbonato de dimetilo y otras sustancias.

20 El evaporador de fondo se hace funcionar a $102 \text{ }^\circ\text{C}$ y se obtienen 7018 kg/h de producto de fondo líquido que incluye sobre todo etilenglicol.

Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en la cabeza de la columna a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Por ello se retiran 6 kg/h de destilado en forma de vapor. El destilado líquido con una corriente másica de 30645 kg/h se suministra para la purificación adicional a otra columna de destilación.

25 La columna para la purificación del carbonato de dialquilo se hace funcionar a una presión de 10 bar (absoluto) en la cabeza de la columna y una relación de retorno referida a la masa de 1,0.

En la zona inferior de la columna para la purificación del carbonato de dialquilo se dosifican entre el plato de separación teórico 27 y 28 de manera continua 30645 kg/h de una mezcla de alcohol que contiene carbonato de dialquilo con el 59 % en peso de MeOH y el 41 % en peso de carbonato de dimetilo.

30 Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en la cabeza de la columna a $137 \text{ }^\circ\text{C}$. Se obtienen tanto 21 kg/h de destilado en forma de vapor con una composición del 83,3 % en peso de metanol, el 14,6 % en peso de carbonato de dimetilo, el 0,3 % en peso de óxido de etileno y el 1,8 % en peso de CO_2 como 21380 kg/h de destilado líquido con una composición del 84 % en peso de metanol y el 16 % en peso de carbonato de dimetilo. Para evitar la acumulación de componentes de bajo punto de ebullición se extrae una corriente de purga de 9 kg/h de la corriente de destilado y se devuelven 21371 kg/h a la columna de transesterificación.

35 Los platos 1 a 39 tienen, respectivamente, una retención de líquido de $0,3 \text{ m}^3$. El fondo de la columna tiene una retención de líquido de 25 m^3 . La temperatura del líquido en el fondo de la columna asciende a $183 \text{ }^\circ\text{C}$. La densidad media de la retención de líquido asciende a 860 kg/m^3 . El tiempo de permanencia medio asciende a 2,6 h.

Se obtienen 9244 kg/h de producto de fondo líquido con el 99,5 % en peso de carbonato de dimetilo. Además de metanol se encuentran también 38 ppm de metoxietanol así como 24 ppm de MMEC.

40 Ejemplo comparativo 2

Se usa la misma estructura de las columnas como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. La columna para la purificación de carbonato de dialquilo, sin embargo, se hace funcionar a una presión de 20 bar (absoluto) en la cabeza de la columna y una relación de retorno de 1,0.

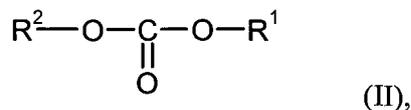
45 El aumento de la presión de funcionamiento de la columna de purificación de carbonato de dialquilo y la dependencia de la presión de la composición del azeótropo de metanol/carbonato de dimetilo lleva a condiciones de funcionamiento modificadas en la columna de transesterificación, que se indican a continuación.

50 La columna de transesterificación se hace funcionar a una presión de 400 mbar (absoluto) en la cabeza de la columna y una relación de retorno referida a la masa de 0,585. En la zona de columna superior, directamente por encima del primer fondo de reacción, se dosifican de manera continua 9000 kg/h de carbonato de etileno con un contenido de óxido de etileno de 100 ppm y 174 kg/h de una mezcla con el 33,3 % en peso de KOH y el 66,7 % en peso de etilenglicol. Entre el fondo de reacción 8 y 9 se alimenta la corriente de destilado devuelta a la columna de purificación de carbonato de dialquilo con una corriente másica de 21371 kg/h y una composición del 90,5 % en peso de metanol y el 9,5 % en peso de carbonato de dimetilo en forma de vapor. Adicionalmente a esto se suministran en el extremo inferior de la zona de reacción 7124 kg/h de una mezcla de vapor con el 99,5 % en peso

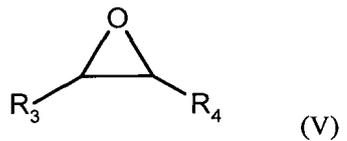
- de metanol, el 0,4 % en peso de etilenglicol así como cantidades reducidas de carbonato de dimetilo y otras sustancias. El evaporador de fondo se hace funcionar a 102 °C y se obtienen 7018 kg/h de producto de fondo líquido que incluye sobre todo etilenglicol. Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en la cabeza de la columna a 40 °C. Por ello se retiran 6 kg/h de destilado en forma de vapor. El destilado líquido con una corriente másica de 30645 kg/h se suministra para la purificación adicional a la columna de purificación de carbonato de dialquilo.
- 5
- De forma análoga al Ejemplo 1, la columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo producido durante la transesterificación está compuesta de una parte de refuerzo con 28 platos teóricos y una parte de salida con 11 platos teóricos. La columna de purificación se hace funcionar a una presión de 20 bar (absoluto) en la cabeza de la columna y una relación de retorno referida a la masa de 1,0.
- 10
- En la zona inferior de la columna para la purificación del carbonato de dialquilo se dosifican entre el plato de separación teórico 27 y 28 de forma continua 30645 kg/h de una mezcla de alcohol que contiene carbonato de dialquilo con el 63,4 % en peso de MeOH y de 36,6 % en peso de carbonato de dimetilo.
- 15
- Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en la cabeza de la columna a 167 °C. Se obtienen tanto 21 kg/h de destilado en forma de vapor con una composición del 91,4 % en peso de metanol, el 7,7 % en peso de carbonato de dimetilo, el 0,7 % en peso de óxido de etileno y el 0,2 % en peso de CO₂ como 21374 kg/h de destilado de líquido con una composición del 90,5 % de metanol y el 9,5 % en peso de carbonato de dimetilo. Para evitar la acumulación de componentes de bajo punto de ebullición se extrae una corriente de purga de 3 kg/h de la corriente de destilado y se devuelven 21371 kg/h a la columna de transesterificación.
- 20
- Los platos 1 a 39 tienen, respectivamente, una retención de líquido de 0,3 m³. El fondo de la columna tiene una retención de líquido de 25 m³. La temperatura del líquido en el fondo de la columna asciende a 224 °C. La densidad media de la retención de líquido asciende a 750 kg/m³. El tiempo de permanencia medio asciende a 2,3 h.
- Se obtienen 9250 kg/h de producto de fondo líquido con el 99,5 % en peso de carbonato de dimetilo. Además de metanol se encuentran también 53 ppm de metoxietanol así como 111 ppm de MMEC.
- 25
- Ejemplo de acuerdo con la invención**
- Se usa la misma estructura de las columnas como se ha descrito en el ejemplo comparativo 1. La columna de destilación para la purificación del carbonato de dialquilo producido en la transesterificación, compuesta de una parte de refuerzo con 28 platos teóricos y una parte de salida con 11 platos teóricos, se hace funcionar a una presión de 10 bar (absoluto) en la cabeza de la columna y una relación de retorno referida a la masa de 1,0.
- 30
- En la zona de columna inferior se dosifican entre el plato de separación teórico 27 y 28 de forma continua 30645 kg/h de una mezcla de alcohol que contiene carbonato de dialquilo con el 59 % en peso de metanol y el 41 % en peso de carbonato de dimetilo.
- 35
- Un condensador parcial condensa la corriente de vapor en la cabeza de la columna a 137 °C. Se obtienen tanto 21 kg/h de destilado en forma de vapor con una composición del 82,9 % en peso de metanol, el 14,4 % en peso de carbonato de dimetilo, el 0,3 % en peso de óxido de etileno y el 2,4 % en peso de CO₂ como 21380 kg/h de destilado líquido con una composición del 84 % en peso de metanol y el 16 % en peso de carbonato de dimetilo. Para evitar la acumulación de componentes de bajo punto de ebullición se extrae una corriente de purga de 9 kg/h de la corriente de destilado y se devuelven 21371 kg/h a la columna de transesterificación.
- 40
- Los platos 1 a 39 tienen, respectivamente, una retención de líquido de 0,06 m³. El fondo de la columna tiene una retención de líquido de 16,5 m³. La temperatura del líquido en el fondo de la columna asciende a 183 °C. La densidad media de la retención de líquido asciende a 860 kg/m³. El tiempo de permanencia medio asciende a 1,6 h.
- Se obtienen 9244 kg/h de producto de fondo líquido con el 99,5 % en peso de carbonato de dimetilo. Además de metanol se encuentran también 11 ppm de metoxietanol así como 5 ppm de MMEC.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de carbonato de dialquilo de Fórmula (II)



5 en la que R¹ y R² representan, independientemente entre sí, a alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, en una o varias columnas en presencia de un óxido de alquileo de Fórmula (V)



10 en donde en la fórmula R³ y R⁴ representan, independientemente entre sí, hidrógeno, alquilo C₁-C₄ sustituido o no sustituido, alqueno C₂-C₄ sustituido o no sustituido o arilo C₆-C₁₂ sustituido o no sustituido, y de un alcohol alquílico de Fórmula (IV)



significando R⁵ un alquilo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificado,

caracterizado porque

15 la temperatura en el fondo de la o las columnas para la purificación del carbonato de dialquilo es de 120 °C a 210 °C y el tiempo de permanencia medio de la fase líquida en la o las columnas para la purificación del carbonato de dialquilo es de 0,5 a 2 h.

20 2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la temperatura en el fondo de la o las columnas para la purificación de carbonato de dialquilo es de 140 °C a 190 °C.

3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** como alcohol se usa metanol o etanol.

4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** alquileo representa etileno o propileno.

25 5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la presión en al menos una de las columnas empleadas para la purificación del carbonato de dialquilo se encuentra en el intervalo de 0,5 · 10⁵ Pa a 50 · 10⁵ Pa (de 0,5 a 50 bar) absoluto.

30 6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizado porque** la presión en al menos una de las columnas empleadas para la purificación del carbonato de dialquilo se encuentra en el intervalo de 2 · 10⁵ Pa a 20 · 10⁵ Pa (de 2 a 20 bar) absoluto.

7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** al menos una de las columnas empleadas para la purificación del carbonato de dialquilo es una columna de relleno.

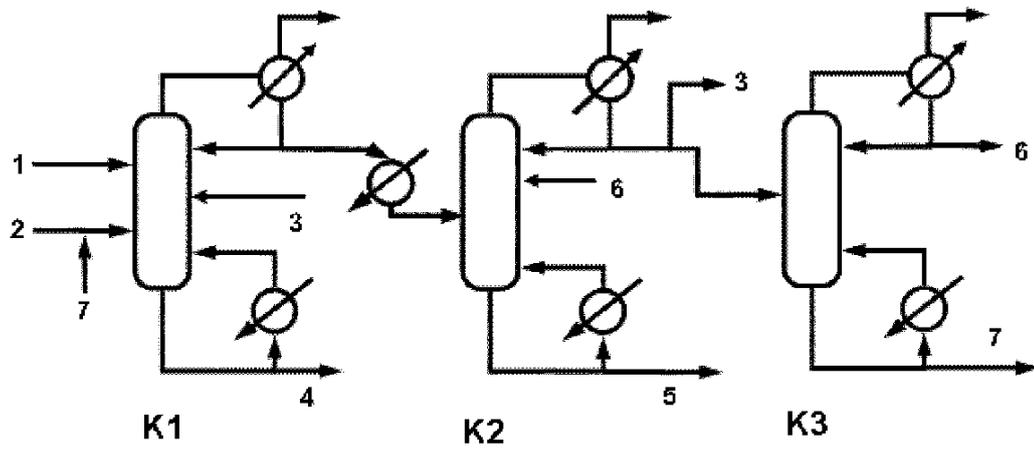


Fig. 1

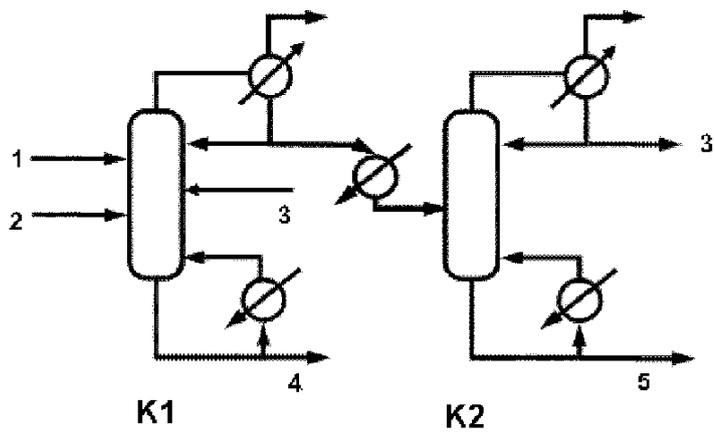


Fig. 2

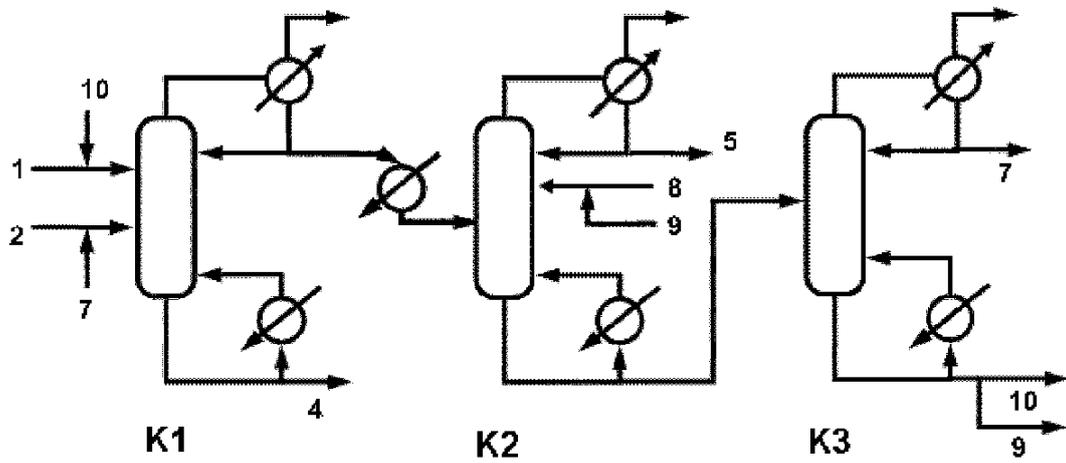


Fig. 3

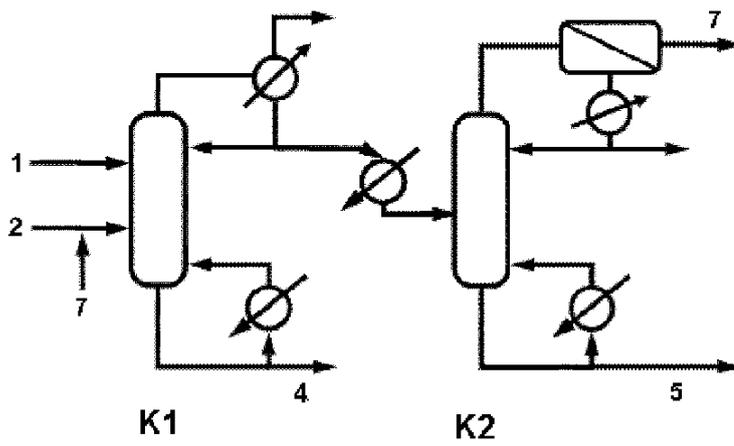


Fig. 4

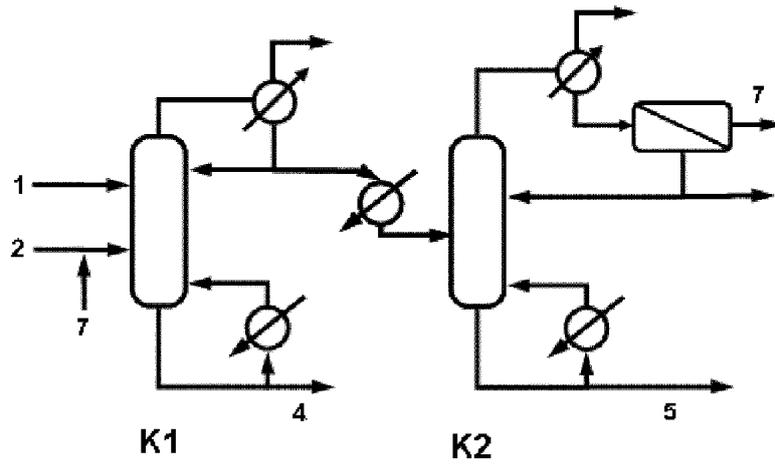


Fig. 5