



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I422576 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 01 月 11 日

(21)申請案號：097134939

(22)申請日：中華民國 97 (2008) 年 09 月 12 日

(51)Int. Cl. : C07C68/06 (2006.01)

C07C68/08 (2006.01)

C07C69/96 (2006.01)

(30)優先權：2007/09/14 德國

10 2007 044 033.4

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國

(72)發明人：杜安卓 DUEX, ANDRE (DE)；歐派特 OOMS, PIETER (NL)；雷喬恩 RECHNER, JOHANN (DE)；包瑪堤 BOEHM, MATTHIAS (DE)；賀卡帕 HALLENBERGER, KASPAR (DE)；羅喬治 RONGE, GEORG (AT)；文喬漢 VANDENEYNDE, JOHAN (BE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

(56)參考文獻：

CN 1157813A

CN 101027275A

Agrawal, R. et. al., "On the use of intermediate reboilers in the rectifying section and condensers in the stripping section of a distillation column", IND. ENG. CHEM. RES., 1996, 35, p. 2801-2807.

審查人員：陳成寶

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：4 共 0 頁

(54)名稱

由二烷基碳酸酯類製備二芳基及／或烷基芳基碳酸酯類之方法

PROCESSES FOR PREPARING DIARYL AND/OR ALKYLARYL CARBONATES FROM DIALKYL CARBONATES

(57)摘要

本發明涉及由碳酸二烷基酯製備碳酸二芳基酯和／或碳酸烷基芳基酯的方法。本發明方法包括：將碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在酯交換催化劑存在下在第一反應柱中進行反應，該第一反應柱含有頂段、底段、位於該柱上部的精餾段和在精餾段下面的反應區；將來自第一反應柱的底部產物供給到另外的反應柱；該底部產物包含碳酸二芳基酯、碳酸烷基芳基酯、或者二者都有、以及殘留的未反應的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物；所述的另外的反應柱含有頂段、位於該柱上部的精餾段和在該濃縮區下面的反應區；並將殘留的未反應的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在該另外的反應柱中進行反應；將一種程序流供給到蒸餾柱，將該未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離，該程序流含有未反應的碳酸二烷基酯和一種或多種引自第一反應柱的、另外的反應柱的或者二者的反應產物醇的混合物；並將所分離的、未反應的碳酸二烷基酯再迴圈到第一反應柱；其中所述的另外的反應柱包含一個或多個冷凝器，並將來自該一個或多個冷凝器的凝聚熱返回所述的方法中。

Processes comprising: reacting a dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound in the presence of a transesterification catalyst in a first reaction column, the first reaction column comprising a top section, a bottom section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the rectifying

section; feeding a bottom product from the first reaction column to a further reaction column; the bottom product comprising a diaryl carbonate, an alkylaryl carbonate, or both, and residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound; the further reaction column comprising a top section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the concentrating zone; and reacting the residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound in the further reaction column; feeding a process stream to a distillation column, the process stream comprising a mixture of unreacted dialkyl carbonate and one or more reaction-product alcohols drawn from the first reaction column, the further reaction column, or both, such that the unreacted dialkyl carbonate is separated from the one or more reaction-product alcohols; and recycling the separated, unreacted dialkyl carbonate to the first reaction column; wherein the further reaction column comprises one or more condensers, and heat of condensation from the one or more condensers is fed back into the process.

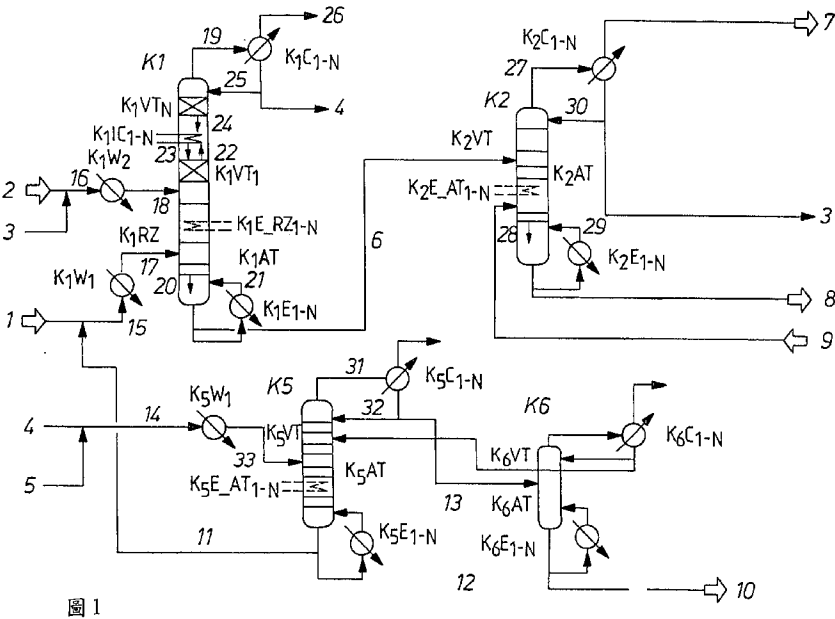
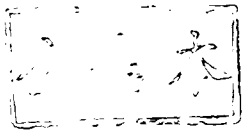


圖 1

- K1 . . . 碳酸烷基芳基酯反應柱
- K2 . . . 碳酸二芳基酯反應柱
- K5 . . . 碳酸二烷基酯蒸餾柱
- K6 . . . 反應醇蒸餾柱
- 1 . . . 包含碳酸二烷基酯的原材料進料流
- 2 . . . 包含芳族羥基化合物的原材料進料流
- 3 . . . 第二反應柱的蒸餾物
- 4 . . . 第一反應柱的蒸餾物
- 5 . . . 包含碳酸二烷基酯和反應醇的流
- 6 . . . 第一反應柱的底部產物
- 8 . . . 第二反應柱的底部產物
- 9 . . . 包含碳酸烷基芳基酯和芳族羥基化合物的流
- 10 . . . 反應醇排出



發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 97 134 939 C07C 68/06 (2006.01)

※申請日： 97.9.12 ※IPC 分類： C07C 68/08 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C07C 68/06 (2006.01)

由二烷基碳酸酯類製備二芳基及/或烷基芳基碳酸酯類之方法

PROCESSES FOR PREPARING DIARYL AND/OR ALKYLARYL
CARBONATES FROM DIALKYL CARBONATES

二、中文發明摘要：

本發明涉及由碳酸二烷基酯製備碳酸二芳基酯和/或碳酸烷基芳基酯的方法。本發明方法包括：將碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在酯交換催化劑存在下在第一反應柱中進行反應，該第一反應柱含有頂段、底段、位於該柱上部的精餾段和在精餾段下面的反應區；將來自第一反應柱的底部產物供給到另外的反應柱；該底部產物包含碳酸二芳基酯、碳酸烷基芳基酯、或者二者都有、以及殘留的未反應的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物；所述的另外的反應柱含有頂段、位於該柱上部的精餾段和在該濃縮區下面的反應區；並將殘留的未反應的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在該另外的反應柱中進行反應；將一種程序流供給到蒸餾柱，將該未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離，該程序流含有未反應的碳酸二烷基酯和一種或多種引自第一反應柱的、另外的反應柱的或者二者的反應產物醇的混合物；並將所分離的、未反應的碳酸二烷基酯再迴圈到第一反應柱；其中所述的另外的反應柱包含一個或多個冷凝器，並將來自該一個或多個冷凝器的凝聚熱返回所述的方法中。

三、英文發明摘要：

Processes comprising: reacting a dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound in the presence of a transesterification catalyst in a first reaction column, the first reaction column comprising a top section, a bottom section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the rectifying section; feeding a bottom product from the first reaction column to a further reaction column; the bottom product comprising a diaryl carbonate, an alkylaryl carbonate, or both, and residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound; the further reaction column comprising a top section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the concentrating zone; and reacting the residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound in the further reaction column; feeding a process stream to a distillation column, the process stream comprising a mixture of unreacted dialkyl carbonate and one or more reaction-product alcohols drawn from the first reaction column, the further reaction column, or both, such that the unreacted dialkyl carbonate is separated from the one or more reaction-product alcohols; and recycling the separated, unreacted dialkyl carbonate to the first reaction column; wherein the further reaction column comprises one or more condensers, and heat of condensation from the one or more condensers is fed back into the process.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

K1 碳酸烷基芳基酯反應柱

K2 碳酸二芳基酯反應柱

K5 碳酸二烷基酯蒸餾柱

K6 反應醇蒸餾柱

1 包含碳酸二烷基酯的原材料進料流

2 包含芳族羥基化合物的原材料進料流

3 第二反應柱的蒸餾物

4 第一反應柱的蒸餾物

5 包含碳酸二烷基酯和反應醇的流

6 第一反應柱的底部產物

8 第二反應柱的底部產物

9 包含碳酸烷基芳基酯和芳族羥基化合物的流

10 反應醇排出

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明涉及由碳酸二烷基酯製備碳酸二芳基酯和/或碳酸烷基芳基酯的方法。

【先前技術】

[0001] 已經描述了通過酯交換從脂肪族碳酸酯和芳族羥基化合物開始來製備芳族的和脂族-芳族的碳酸的酯類(碳酸酯)。這樣的製備方法是平衡反應，在其中平衡位置幾乎完全移向脂肪族取代的碳酸酯。因此用芳族碳酸酯和醇來製備脂肪族碳酸酯相對簡單。但是，為了反向（在朝著芳族碳酸酯的方向）進行該反應，必需將所述的平衡（其處於非常不利的位置）移向芳族碳酸酯一邊，這必然要不但使用非常活性的催化劑，而且還要使用合適的方法。

[0002] 已經描述了在柱中進行這樣的平衡反應並因此將它們有利的移向形成期望的產物的方向，例如在：U.Block, Chem.-Ing.Techn.49, 151(1977)；DE-OS3809417；B.Schleper, B.Gutsche, J.Wnuck 和 L.Jeromin, Chem.-Ing.-Techn.62, 226(1990)；Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, 第4版第3卷第375頁ff.(1973)。

[0003] 在所述的方法中，酯交換因此還優選在一種或多種反應柱中作為逆流酯交換而連續進行。

[0004] EP-A0461274 描述了在一種或串聯連接的多種多級柱中製備芳族碳酸酯的連續酯交換方法，其中碳酸二烷基

酯或者碳酸烷基芳基酯與酚反應，並將易揮發性產物（即反應醇和碳酸二烷基酯）從柱頭除去，將高沸點產物例如諸如碳酸二芳基酯從柱底除去。但是，這裏沒有說明在該方法中產生的熱可以進一步被使用的方式或者程度。

5 [0005] DE-A4226756 描述一種通過碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物的酯交換來製備碳酸二芳基酯的兩階段方法，在其中首先在第一階段由原材料形成相應的碳酸烷基芳基酯，並在第二階段形成碳酸二芳基酯。在該方法說明中給出的資訊僅限於反應條件、所用的催化劑和反應柱構造。但是，沒有給出在該方法中產生的熱可以進一步被使用的方式或者程度的資訊。

10 [0006] DE-A4226755 描述了一種在兩種反應柱中製備碳酸二芳基酯的方法，所述的兩種反應柱的能量和原料彼此相連，其中芳族羥基化合物和碳酸二烷基酯在第一階段進行反應，並將由此所形成的碳酸烷基芳基酯在第二階段通過與芳族羥基化合物的酯交換或者通過歧化反應而轉化為碳酸二芳基酯。但是，這種方法的一個問題是：由於該方法在原料和能量方面整合為一體，因此不可以選擇形成碳酸烷基芳基酯或者碳酸二芳基酯的最佳的反應條件，這是由於它們取決於在所述兩個步驟中占優的幾乎相同的壓力。

15 [0007] EP-A781760 描述了一種製備芳族碳酸酯的連續的方法，其藉由將碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在催化劑存在下進行反應，並連續的除去在該反應中形成的芳族碳酸酯、醇的次級產物、碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物而

進行，該碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物被再次返回所述反應中。雖然關於在高時空產率方面而言的反應程序和關於可能的有效分離次序方面的逐步形成（working-up）而言，所述方法步驟是有效的，但是該方法沒有表現出任何整合反應和能量方面的逐步形成步驟的可能性。

[0008] WO-A2006/001256 描述了一種方法以及適於其的技術裝置，在該方法中將芳族羥基化合物和碳酸二烷基酯在催化劑存在下進行反應。這裏同樣沒有給出能量整合的參考觀點。

[0009] 由於沒有適當的有效能量整合，上文所述的方法的能量消耗已知是高的，這依次產生了從生態學和經濟性觀點而言的關於無光氣製備碳酸芳基酯的優勢的問題。

[0010] WO-A2004/016577 描述一種用碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在催化劑存在下在多個分立的、串聯的反應器設備的反應區中製備芳族碳酸酯的方法，其中在最後的反應區的蒸汽流的冷凝中所形成的凝聚熱被用來加熱引入到第一反應區中的液體流。但是，這種方法具有反應器設備複雜的缺點。此外，該方法的能量整合值得提高。

[0011] JP-A2002-020351 描述了一種製備碳酸二芳基酯的不連續的方法，來自其的熱可以被用於蒸汽生產。但是，該方法的缺點是它是不連續進行的並且用於所述反應的反應器設備具有安裝在其頂上的蒸餾柱。但是，該方法的一種特別的缺點是其是不連續進行的。

【發明內容】

發明概述

[0012] 本發明涉及製備碳酸二芳基酯和/或碳酸烷基芳基酯的方法，其使用至少兩種反應柱從碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物來製備，其中來自與一種或多種這些反應柱相關的冷凝器的凝聚熱被返回並用於所述方法中。

[0013] 因此，本發明多種實施方案提供了製備芳族碳酸酯，即碳酸二芳基酯和/或碳酸烷基芳基酯，特別是碳酸二芳基酯的方法，其不表現出上述缺點並且與上文提到的已知的方法相比，其中以一種有效的方式來整合能量是可能的，或者可以實現提高的能量的整合。

[0014] 本發明多種實施方案提供了製備芳族碳酸酯的方法，其通過合適的熱整合在至少兩種反應柱中在用碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物製備芳族碳酸酯中提供了顯著降低的能量消耗。

[0015] 特別的，本發明涉及從至少一種碳酸二烷基酯和至少一種芳族羥基化合物來製備至少一種碳酸二芳基酯和/或碳酸烷基芳基酯的方法，其中

(a) 將碳酸二烷基酯(一種或多種)在至少一種酯交換催化劑存在下與芳族羥基化合物(一種或多種)在第一反應柱中進行反應，該第一反應柱含有位於該柱上部的至少一個精餾段和在精餾段下面的至少一個反應區，其具有至少兩個部分，

(b) 將在第一反應柱頭部所除去的蒸汽在至少一個冷凝器

中全部或部分冷凝，

- (c) 將第一反應柱的底部產物供給到至少一個另外的反應柱並在其中進一步反應，該另外的反應柱含有位於該柱上部的至少一個精餾段和在精餾段下面的至少一個反應區，
- (d) 在至少一個另外的含有至少一個蒸餾柱的加工步驟中，將碳酸二烷基酯（其在所述反應柱中未發生反應或者其在所述反應中形成）完全或者部分的與在所述反應中所形成的烷基醇進行分離，和
- (e) 任選的在另外的淨化之後，將(d)中分離的碳酸二烷基酯重新供給到第一反應柱，

特徵在於所述的另外的反應柱(一個或多個)裝備有一個或多個冷凝器，並且將在這些冷凝器中通過冷凝所獲得的凝聚熱直接的或間接的重新供給回所述方法中。

[0016] 本發明一種實施方案包括方法，該方法包括：

將碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在酯交換催化劑存在下在第一反應柱中進行反應，該第一反應柱含有頂段、底段、位於該柱上部的精餾段和在精餾段下面的反應區；

將第一反應柱的底部產物供給到另外的反應柱；該底部產物包含碳酸二芳基酯、碳酸烷基芳基酯、或者二者都有、以及殘留的未反應的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物；所述的另外的反應柱含有頂段、位於該柱上部的精餾段和在精餾段下面的反應區；並將殘留的未反應的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在該另外的反應柱中進行反應；

將一種程序流(process stream)供給到蒸餾柱，目的是將該未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離，該程序流含有未反應的碳酸二烷基酯和一種或多種引自第一反應柱的、另外的反應柱的或者二者的反應產物醇的混合物；和

將所分離的、未反應的碳酸二烷基酯再迴圈到第一反應柱；

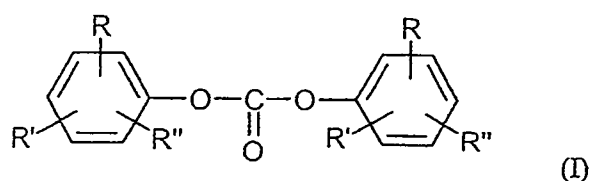
其中所述的另外的反應柱包含一個或多個冷凝器，並將來自該一個或多個冷凝器的凝聚熱返回所述的方法中。

發明詳述

[0023] 作為此處使用的，單數術語“一種”和“這種”含義相同並可以與“一種或者多種”和“至少一種”互換使用，除非語言上和/或上下文另有明確指示。因此，例如在此處或者在附加的權利要求書中提及的“一個冷凝器”可以指的是單個的冷凝器或者多於一個的冷凝器。類似的，例如在此處或者在附加的權利要求書中提及的“一種碳酸二烷基酯”可以指的是一種碳酸二烷基酯或者多於一種的碳酸二烷基酯。作為此處使用的，位置佈置術語例如諸如“下面”、“上面”和“之間”不需要絕對的垂直定位或者直接接觸(immediacy)。因此，例如，一個區域佈置在另一個區域下面不需要這兩個區域垂直排列或者它們直接相鄰，僅僅是一個區域在相對高度上低於另一區域就行。類似的，一個位於兩個其他元件“之間”的元件不需要全

部三個元件連續相鄰或者三個元件被校直。此外，除非另有明確指示，全部的數值被理解為用措詞“大約”加以修正。

[0024] 在本發明範圍內製備的碳酸二芳基酯包括通式(I)的這些



其中 R、R'和 R''彼此獨立的表示 H，直鏈或者支化的、任選取代的 C₁-C₃₄-烷基，優選 C₁-C₆-烷基，特別優選 C₁-C₄-烷基，C₁-C₃₄-烷氧基，優選 C₁-C₆-烷氧基，特別優選 C₁-C₄-烷氧基，C₅-C₃₄-環烷基，C₇-C₃₄-烷基芳基，C₆-C₃₄-芳基或者鹵素基團，優選氯基團，並且在式(I)兩邊的 R、R'和 R''可以相同或不同。R 還可以表示-COO-R'''，其中 R'''可以是 H，任選支化的 C₁-C₃₄-烷基，優選 C₁-C₆-烷基，特別優選 C₁-C₄-烷基，C₁-C₃₄-烷氧基，優選 C₁-C₆-烷氧基，特別優選 C₁-C₄-烷氧基，C₅-C₃₄-環烷基，C₇-C₃₄-烷基芳基或者 C₆-C₃₄-芳基。優選在式(I)兩邊的 R、R'和 R''是相同的。非常特別優選 R、R'和 R''表示 H。

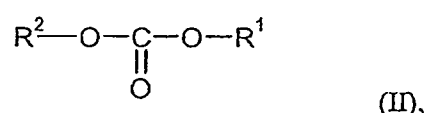
[0025] 通式(I)的碳酸二芳基酯包括，例如：碳酸二苯基酯，碳酸甲基苯基-苯基酯和碳酸二(甲基苯基)酯，以及混合物的形式，其中甲基基團可以處於苯環的任何期望的位置，以及碳酸二甲基苯基-苯基酯和碳酸二-(二甲基苯基)酯，以及混合物的形式，其中甲基基團可以處於苯環的任

何期望的位置，碳酸氯苯基-苯基酯和碳酸二-(氯苯基)酯，其中甲基基團可以處於苯環的任何期望的位置，碳酸4-乙基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-乙基苯基)酯，碳酸4-正丙基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-正丙基苯基)酯，碳酸4-異丙基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-異丙基苯基)酯，碳酸4-正丁基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-正丁基苯基)酯，碳酸4-異丁基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-異丁基苯基)酯，碳酸4-叔丁基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-叔丁基苯基)酯，碳酸4-正戊基-苯基-苯基酯，碳酸二-(4-正戊基苯基)酯，碳酸4-正己基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-正己基苯基)酯，碳酸4-異辛基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-異辛基苯基)酯，碳酸4-正壬基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-正壬基-苯基)酯，碳酸4-環己基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-環己基苯基)酯，碳酸4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基-苯基酯，碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]酯，碳酸聯苯-4-基-苯基酯，碳酸二-(聯苯-4-基)酯，碳酸(1-萘基)-苯基酯，碳酸(2-萘基)-苯基酯，碳酸二-(1-萘基)酯，碳酸二-(2-萘基)酯，碳酸4-(1-萘基)-苯基-苯基酯，碳酸4-(2-萘基)-苯基-苯基酯，碳酸二-[4-(1-萘基)-苯基]酯，碳酸二-[4-(2-萘基)苯基]酯，碳酸4-苯氧基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-苯氧基苯基)酯，碳酸3-十五烷基苯基-苯基酯，碳酸二-(3-十五烷基苯基)酯，碳酸4-三苯甲基-苯基-苯基酯，碳酸二-(4-三苯甲基苯基)酯，水楊酸甲基酯-苯基碳酸酯，二-(水楊酸甲基酯)碳酸酯，水楊酸乙基酯-苯基碳酸酯，二-(水楊酸乙基酯)碳酸酯，水楊酸正丙基酯-苯基碳酸酯，二-(水楊酸正丙基酯)碳酸酯，

水楊酸異丙基酯-苯基碳酸酯，二-(水楊酸異丙基酯)碳酸酯，水楊酸正丁基酯-苯基碳酸酯，二-(水楊酸正丁基酯)碳酸酯，水楊酸異丁基酯-苯基碳酸酯，二-(水楊酸異丁基酯)碳酸酯，水楊酸叔丁基酯-苯基碳酸酯，二-(水楊酸叔丁基酯)碳酸酯，二-(水楊酸苯基酯)-碳酸酯和二-(水楊酸苄基酯)碳酸酯。

[0026] 優選的碳酸二芳基酯包括：碳酸二苯基酯，碳酸4-叔丁基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-叔丁基苯基)酯，碳酸聯苯-4-基-苯基酯，碳酸二-(聯苯-4-基)酯，碳酸4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基-苯基酯和碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]酯。碳酸二苯基酯是特別優選的。

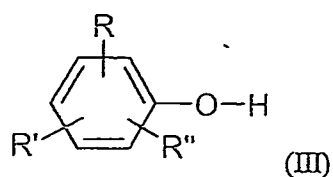
[0027] 可用於本發明範圍中的碳酸二烷基酯包括式(II)的這些



其中 R^1 和 R^2 彼此獨立的表示直鏈或者支化的、任選取代的 $\text{C}_1\text{—C}_{34}$ -烷基，優選 $\text{C}_1\text{—C}_6$ -烷基，特別優選 $\text{C}_1\text{—C}_4$ -烷基。 R^1 和 R^2 可以相同或不同。 R^1 和 R^2 優選是相同的。

[0028] 優選的碳酸二烷基酯包括碳酸二甲基酯，碳酸二乙基酯，碳酸二(正丙基)酯，碳酸二(異丙基)酯，碳酸二(正丁基)酯，碳酸二(仲丁基)酯，碳酸二(叔丁基)酯或者碳酸二己基酯。碳酸二甲基酯和碳酸二乙基酯是特別優選的。碳酸二甲基酯是非常特別優選的。

[0029] 適於本發明範圍的芳族羥基化合物包括通式(III)的這些

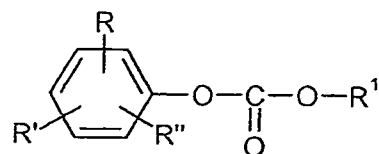


其中 R、R'和 R''彼此獨立的可以具有在通式(I)中給出的含義。

[0030] 這樣的芳族羥基化合物是例如：苯酚，鄰、間或對甲酚，以及混合物形式的甲酚，二甲基苯酚，以及混合物的形式，其中甲基金團可以處於酚環的任何期望的位置上，例如2,4-、2,6-或者3,4-二甲基苯酚，鄰、間或對氯苯酚，鄰、間或對乙基-苯酚，鄰、間或對正丙基苯酚，4-異丙基苯酚，4-正丁基苯酚，4-異丁基-苯酚，4-叔丁基苯酚，4-正戊基苯酚，4-正己基苯酚，4-異辛基苯酚，4-正壬基苯酚，鄰、間或對甲氧基苯酚，4-環己基苯酚，4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯酚，聯苯-4-酚，1-萘酚，2-1-萘酚，4-(1-萘基)-苯酚，4-(2-萘基)苯酚，4-苯氧基苯酚，3-十五烷基苯酚，4-三苯甲基苯酚，甲基水楊酸，乙基水楊酸，正丙基水楊酸，異丙基水楊酸，正丁基水楊酸，異丁基水楊酸，叔丁基水楊酸，苯基-水楊酸和苄基水楊酸。

[0031] 優選的芳族羥基化合物包括苯酚，4-叔丁基苯酚，聯苯-4-酚和4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯酚。苯酚是特別優選的。

[0032] 在本發明範圍內製備的碳酸烷基芳基酯包括通式(IV)的這些



其中 R、R'和 R''可以具有通式(I)中給出的含義，並且 R¹可以具有通式(II)中給出的含義。

[0033] 優選的碳酸烷基芳基酯包括碳酸甲基-苯基酯，碳酸乙基-苯基酯，碳酸丙基-苯基酯，碳酸丁基苯基酯和碳酸己基-苯基酯，碳酸甲基-(鄰甲苯基)酯，碳酸甲基-(對甲苯基)酯，碳酸乙基-(鄰甲苯基)酯，碳酸乙基-(對甲苯基)酯，碳酸甲基-或者乙基-(對氯苯基)酯。特別優選的碳酸烷基芳基酯是碳酸甲基-苯基酯和碳酸乙基-苯基酯。碳酸甲基-苯基酯是非常特別優選的。

[0034] 適於本發明方法的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物對於本領域技術人員來說都是已知的並且是市售的，或者可以通過本領域技術人員同樣已知的方法來製備。

[0035] 本發明範圍內的C₁-C₄-烷基表示例如甲基，乙基，正丙基，異丙基，正丁基，仲丁基，叔丁基，C₁-C₆-烷基另外的表示例如正戊基，1-甲基丁基，2-甲基丁基，3-甲基丁基，新戊基，1-乙基丙基，環己基，環戊基，正己基，1,1-二甲基丙基，1,2-二甲基丙基，1,2-二甲基丙基，1-甲基戊基，2-甲基戊基，3-甲基-戊基，4-甲基戊基，1,1-二甲基丁基，1,2-二甲基丁基，1,3-二甲基丁基，2,2-二甲基丁基，2,3-

二甲基丁基，3,3-二甲基丁基，1-乙基丁基，2-乙基丁基，1,1,2-三甲基丙基，1,2,2-三甲基丙基，1-乙基-1-甲基丙基，1-乙基-2-甲基丙基或者1-乙基-2-甲基丙基， C_1 - C_{34} -烷基另外的表示例如，正庚基和正辛基，頻哪基（pinacyl），金剛烷基，異構的蓋基（menthyl），正壬基，正癸基，正十二烷基，正十三烷基，正十四烷基，正十六烷基或者正十八烷基。同樣的含義也可以應用於在例如芳烷基或者烷基芳基基團中的相應的烷基基團。在相應的羥基烷基或者芳烷基或者烷基芳基基團中的亞烷基基團表示例如對應用於上述烷基基團的亞烷基基團。

[0036] 芳基表示一種具有6-34個骨架碳原子的碳環芳族基團。同樣的含義也可以應用於芳基烷基基團（也被稱為芳烷基基團）的芳族部分以及應用於更複雜基團（例如諸如芳基羰基基團）的芳基構分。

[0037] 芳基烷基和芳烷基每一個彼此獨立的表示根據上述定義的直鏈的、環系的、支化的或者未支化的烷基基團，其可以用上述定義的芳基基團單取代的、多取代的或者全取代的。

[0038] 所給出的上述列舉是為了舉例，並非進行任何的限制。

[0039] 在本發明的方法中，芳族羥基化合物（一種或多種）和碳酸二烷基酯（一種或多種）可以在第一反應柱中優選以1:0.1-1:10，特別優選1:0.2-1:5，非常特別優選1:0.5-1:3的摩爾比進行反應。所示的摩爾比不考慮經由可能存在的一種

或多種頂冷凝器(參見(b))或者一種或多種底蒸發器而返回反應柱的芳族羥基化合物或者碳酸二烷基酯。

[0040] 根據本發明方法的不同的實施方案是在至少兩種反應柱中進行的。

5 [0041] 本領域技術人員已知的柱適於作為第一和第二柱或者作為任選的第三或其他柱(一種或多種)。這些是例如蒸餾柱或者精餾柱，優選反應性蒸餾柱或者反應性精餾柱。

● [0042] 第一反應柱包含位於該柱上部的至少一個精餾段和在精餾段下面的至少一個反應區，該精餾段優選具有至少
10 兩段。這兩段的每一個彼此獨立的具有優選為0-20，更優選0.1-20的理論級數。在優選的實施方案中，第一反應柱的至少一個精餾段裝備有至少一個中間冷凝器。該中間冷凝器優選分佈在精餾段的兩段之間。在這種情況中，精餾段被分為上部和下部精餾段。

15 [0043] 第一反應柱優選逆流運行，芳族羥基化合物優選以液體形式在柱的至少一個反應區中從頂部導向底部，氣態形式的碳酸二烷基酯被逆流導向到該液體流中。第一反應柱優選以這樣的方式運行：將一種或多種含有芳族羥基化合物和任選溶解的酯交換催化劑的流（其處於液體形式或者
20 者僅具低的氣體含量，該氣體含量優選小於20wt%），並且優選處於反應柱該點的占優溫度供料到至少一個反應區，優選供給到頂部第三反應區。另外，將一種或多種含有碳酸二烷基酯的流供給到反應區，優選供給到底部第三反應區，並優選其處於氣態或過熱形式。在優選的實施方案

中，過熱蒸汽流可以是0-50°C。此外，露點溫度優選受含有碳酸二烷基酯的具體流加入的點的反應區的占優壓力的控制。

[0044] 在經過反應區(一個或多個)之後，將反應過程中所形成的烷基醇經過精餾段或精餾部分之後，在第一反應柱的頭部除去。在本發明的範圍內，反應過程中所形成的烷基醇(也稱作反應醇)為在酯交換中形成的醇，優選是 R^1 -OH或者 R^2 -OH，這裏 R^1 和 R^2 具有在通式(II)中給出的含義。除了在反應過程中所形成的烷基醇，在第一反應柱的頭部除去的流通常也含有過量的或者未反應的碳酸二烷基酯和低沸點的次級化合物例如諸如二氧化碳或者二烷基醚。由於精餾段(一個或多個)的存在，這個流僅僅含有少量的高沸點組分例如諸如芳族羥基化合物。精餾段的作用是從低沸點反應醇或者碳酸二烷基酯中分離高沸點組分(其也在反應區中被蒸發)，例如諸如芳族羥基化合物或者碳酸烷基芳基酯。這具有優點即：將在反應過程中形成的烷基醇與碳酸二烷基酯進行分離可以在低溫水平進行。

[0045] 在優選的實施方案中，第一反應柱是在回流條件下運行。回流條件被理解為一種程式，在其中蒸汽流在精餾段(見b))的頂端被部分的或者全部冷凝，並且由此形成的部分或者全部冷凝物被作為回流再次返回精餾段頂端。回流比優選是0.1-20，特別優選0.1-10並非常特別優選0.1-3，本發明範圍內的回流比對應於返回柱的冷凝物與在反應柱頭部除去的蒸汽(不含返回的冷凝物)之間的重量的比。

[0046] 在優選的實施方案中，第一反應柱具有在反應區下面的至少一個汽提部分。

[0047] 該第一反應柱可以優選進一步裝備有一個或多個底部蒸發器。當酯交換柱構造有汽提段時，同樣優選使用底部蒸發器，該底部蒸發器全部或部分蒸發來自汽提段的液流。全部或部分的這種全部或部分蒸發的液體流被再次返回第一反應柱。在不具有汽提段的實施方案的情況中，來自反應區的液流在任選使用的底部蒸發器中被全部或部分的蒸發，並且其全部或部分被再次返回第一反應柱。

[0048] 在優選的實施方案中，在其中第一反應柱的至少一個精餾段裝備有至少一個中間冷凝器，該精餾段被分為下部和上部精餾段(兩段)，其中下部精餾段位於中間冷凝器下面，上部精餾段位於中間冷凝器上面。

[0049] 在優選的實施方案中，具有至少一個中間冷凝器的精餾段(一段或多段)可以在反應柱中與反應部分(一種或多種)和任選至少一個汽提段一起調節。由此離開反應區(一個或多個)的蒸汽混合物被從下面導入精餾段的下面部分，或者任選的下部精餾段，在其中發生芳族羥基化合物的分離。離開這個下面部分或者任選的下部精餾段的蒸汽混合物被導入中間冷凝器，在這裏它部分冷凝，並且在精餾段下面部分的頂端或者任選的下部精餾段的頂端提供所形成的冷凝物。

[0050] 在本發明方法進一步的優選實施方案中，中間冷凝器不整合到第一反應柱中，而是處於在第一反應柱之外的分立的中間冷凝器的形式。

[0051] 在本發明方法進一步的優選實施方案中，中間冷凝器和上部的精餾段不整合到反應柱中，而是放置在第一反應柱之外。

[0052] 在反應區和汽提部分（其是任選存在的）的下面，獲得一種混合物，其含有碳酸烷基芳基酯、過量的或者未反應的苯酚、碳酸二芳基酯、酯交換催化劑、碳酸二烷基酯、反應醇和在反應中形成的或者已經存在於原材料中的高沸點化合物。當使用汽提段時，低沸點化合物例如諸如碳酸二烷基酯和反應醇的含量降低，在某些環境下在酯交換催化劑存在下形成了另外的碳酸烷基芳基酯和/或碳酸二芳基酯。因此所需的能量優選由一個或多個蒸發器來提供。

[0053] 在第一反應柱的全部的部分中（也就是說在精餾段和任選汽提段以及反應區中），可以使用散堆或者結構性填料。所使用的散堆或者結構性填料是常規的用於蒸餾的那些，如例如在 Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie，第4版第2卷第528頁ff.所述。可以提到的散堆填料的實例包括 Raschig 或者 Pall 和 Novalox rings，Berl，Intalex 或者 torus saddles，Interpack bodies，可以提到的結構性填料的實例包括不同材料的金屬片和線網填充料（例如諸如 BX 填料，Montz Pak，Mellapak，Melladur，Kerapak

和 CY 填 料)， 例 如 玻 璃、 缸 器 (stoneware)、 瓷 器 (porcelain)、 不 銹 鋼、 塑 膠 材 料。 優 選 給 出 的 散 堆 和 結 構 性 填 料 是 具 有 大 表 面 積 並 表 現 出 良 好 的 潤 濕 以 及 足 夠 的 液 相 滯 留 時 間 的 填 料。 這 些 填 料 是 例 如 Pall 和 Novalox rings, Berl saddles, BX 填 料, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak 和 CY 填 料。

[0054] 替 代 地， 蒸 餾 塔 板 例 如 諸 如 孔 板 (篩 塔 板)、 泡 罩 塔 盤、 浮 閥 塔 板 和 長 方 形 泡 帽 塔 板 (tunnel-type tray) 也 是 合 適 的。 在 反 應 柱 的 反 應 區 (一 個 或 多 個) 中， 特 別 優 選 的 是 具 有 高 停 留 時 間 以 及 良 好 的 材 料 交 換 的 蒸 餾 塔 板， 例 如 具 有 高 溢 出 防 護 的 泡 罩 塔 盤， 浮 閥 塔 板 或 者 長 方 形 泡 帽 塔 板。 反 應 區 的 理 論 塔 板 數 優 選 是 3-50， 特 別 優 選 是 10-50 並 非 常 特 別 優 選 是 10-40。 液 體 滯 留 量 優 選 是 反 應 區 的 柱 內 體 積 的 1-80%， 特 別 優 選 5-70% 並 非 常 特 別 優 選 7-60%。 本 領 域 技 術 人 員 可 以 對 反 應 區 (一 個 或 多 個)、 汽 提 部 分 (其 是 任 選 使 用 的) 和 精 餾 段 (一 個 或 多 個) 進 行 更 精 確 的 設 計。

[0055] 反 應 區 (一 個 或 多 個) 的 溫 度 優 選 是 100-300°C， 特 別 優 選 是 120-250°C， 非 常 特 別 優 選 是 150-240°C。 在 優 選 的 實 施 方 案 中， 最 佳 反 應 區 的 反 應 溫 度 一 方 面 是 通 過 選 擇 操 作 條 件， 另 一 方 面 通 過 在 一 個 或 多 個 反 應 性 塔 板 區 域 另 外 供 給 的 熱 來 建 立 的。 在 反 應 性 塔 板 供 給 的 熱 可 以 通 過 熱 交 換 器 或 者 經 由 具 有 熱 導 入 可 能 性 的 反 應 性 塔 板 來 進 行。 有 利 的 是 不 但 在 常 壓 下 進 行 本 發 明 的 酯 交 換， 而 且 在 高 壓 或 低 壓 下 進 行 本 發 明 的 酯 交 換。 反 應 區 的 壓 力 因 此 優 選 是

0.5-20bar(絕對)，特別優選是0.8-15bar(絕對)，非常特別優選是0.9-10bar(絕對)。

[0056] 可以將文獻中已知的酯交換催化劑用於發生在第一反應柱中的反應步驟。用於碳酸二烷基酯-苯酚酯交換的這些文獻中已知的酯交換催化劑是例如諸如鹼金屬和鹼土金屬（例如鋰、鈉、鉀、銣、銇、鎂和鈣，優選鋰、鈉、鉀、鎂和鈣，並特別優選鋰、鈉和鉀）的氫化物、氧化物、氫氧化物、醇化物、醯胺和其他鹽（參見例如US3642858，US3803201或者EP-A1082）。鹼金屬和鹼土金屬的鹽還可以是有機或無機酸的鹽，例如乙酸、丙酸、丁酸、安息香酸、硬脂酸、碳酸(碳酸鹽或碳酸氫鹽)、磷酸、氫氰酸、硫氰酸、硼酸、肉桂酸、C₁₄-錫酸或者銻酸的鹽。合適的鹼金屬和鹼土金屬化合物優選是氧化物、氫氧化物、醇化物、醋酸鹽、丙酸鹽、安息香酸鹽、碳酸鹽和碳酸氫鹽，特別優選給出的是氫氧化物、醇化物、醋酸鹽、安息香酸鹽或碳酸鹽的使用。所述的鹼金屬或鹼土金屬化合物優選是以0.001-2wt%，更優選0.005-0.9wt%和特別優選0.01-0.5wt%的量來使用，基於待反應的反應混合物的重量。

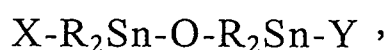
[0057] 另外的可用於本發明的催化劑是金屬化合物例如AlX₃，TiX₃，UX₄，TiX₄，VOX₃，VX₅，ZnX₂，FeX₃，PbX₂和SnX₄，其中X表示鹵素、乙酰基、烷氧基或者芳氧基基團(DE-OS258412)。特別優選的可用於本發明的催化劑是金屬化合物例如AlX₃，TiX₄，PbX₂和SnX₄，例如諸如

四氯化鈦、四甲氧基鈦、四苯氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙酸鈦、四(十二烷酸)鈦、四異辛酸錫和三異丙酸鋁。金屬化合物 TiX_4 是非常特別優選的。所述的金屬化合物優選以0.001-5wt%，更優選0.005-5wt%和特別優選0.01-5wt%的量來使用，基於待反應的反應混合物的重量。

[0058] 在本發明範圍內，鹵素表示氟、氯或者溴，優選氯或者氟，特別優選氯。

[0059] 另外的可用於本發明的催化劑是基於碳酸二烷基酯(DE-OS4006520)的用量為0.001-20wt%的通式為 $(R^{11})_{4-x}Sn(Y)_x$ 的有機錫化合物(其中，Y表示基團 $OCOR^{12}$ 、OH或者OR，其中 R^{12} 表示 C_1 - C_{12} -烷基， C_6 - C_{12} -芳基或者 C_7 - C_{13} -烷基芳基，獨立於 R^{12} 的 R^{11} 具有 R^{12} 的含義，x表示1-3的整數)、烷基基團具有1-12個碳原子的二烷基錫化合物、或者雙(三烷基錫)化合物(例如乙酸三甲基錫，安息香酸三乙基錫，乙酸三丁基錫，乙酸三苯基錫，二乙酸二丁基錫，二月桂酸二丁基錫，二月桂酸二辛基錫，己二酸二丁基錫，二丁基二甲氧基錫，乙醇酸二甲基錫，二丁基二乙氧基錫，氫氧化三乙基錫，六乙基錫氧烷，六丁基錫氧烷，氧化二丁基錫，氧化二辛基錫，三異辛酸丁基錫，三異辛酸辛基錫，丁基錫酸和辛基錫酸)(參見EP879，EP880，EP39452，DE-OS3445555，JP79/63023)，用量為0.001-20wt%，優選為0.005-5wt%的式 $-[RR^{11}Sn-O]-d$ 聚合物錫化合物(其中R和 R^{11} 彼此獨立，具有上述給出的 R^{12} 的含義，例如聚[氧(二丁基甲錫亞烷基)]，聚[氧(二辛基甲錫亞烷基)]

基)]，聚[氧(丁基苯基甲錫亞烷基)]和聚[氧(二苯基甲錫亞烷基)](DE-OS3445552))、式為 $[-R\text{Sn}(\text{OH})-\text{O}-]$ -聚合物羥基錫氧烷(例如聚(乙基羥基錫氧烷)，聚(丁基羥基錫氧烷)，聚(辛基-羥基錫氧烷)，聚(十一烷基羥基錫氧烷)和聚(十二烷基-羥基錫氧烷)(DE-OS4006520))。另外的可用於本發明的錫化合物是下面通式的Sn(II)氧化物



其中 X 和 Y 彼此獨立的表示 OH、SCN、 OR^{13} 、 OCOR^{13} 或者鹵素，R 表示烷基、芳基，其中 R^{13} 具有上面給出的 R^{12} 的含義(EP0338760)。

[0060] 另外的可用於本發明的催化劑是鉛化合物，任選與三有機金屬磷(triorganophosphane)、一種螯合化合物或者鹼金屬鹵化物一起使用，例如基於每摩爾碳酸二烷基酯的量為0.001-1，優選0.005-0.25 mol的 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ - 2PbCO_3 ， $\text{Pb}(\text{OCO}-\text{CH}_3)_2$ ， $\text{Pb}(\text{OCO}-\text{CH}_3)_2 \cdot 2\text{LiCl}$ ， $\text{Pb}(\text{OCO}-\text{CH}_3)_3 \cdot 2\text{PPh}_3$ (JP57/176932，JP01/093580)，以及其他鉛(II)和鉛(IV)化合物，例如 PbO ， PbO_2 ，四氧化三鉛，鉛酸鹽和高鉛酸鹽(JP01/093560)，乙酸鐵(III) (JP61/172852)，以及例如鹼金屬、鋅、鈦和鐵的銅鹽和/或金屬絡合物(JP89/005588)。

[0061] 另外可能在本發明方法中使用的是多相催化劑系統。這樣的系統是例如矽和鈦的混合氧化物，其可以通過常規水解矽和鈦鹵化物(JP54/125617)或者具有 $>20\text{m}^2/\text{g}$ 的高BET表面積二氧化鈦(DE-OS4036594)來獲得。

[0062] 用於本發明方法的優選的催化劑是上述金屬化合物 AlX_3 ， TiX_3 ， UX_4 ， TiX_4 ， VOX_3 ， VX_5 ， ZnX_2 ， FeX_3 ， PbX_2 和 SnX_4 。特別優選給出的是 AlX_3 ， TiX_4 ， PbX_2 和 SnX_4 ，其中作為實例可以提到的是四氯化鈦，四甲氧基鈦，四苯氧基鈦，四乙氧基鈦，四異丙酸鈦，四（十二烷酸）鈦，四異辛酸錫和三異丙酸鋁。金屬化合物 TiX_4 是非常特別優選的。特別優選給出的是四甲氧基鈦，四苯氧基鈦和四乙氧基鈦。

[0063] 所述催化劑優選以溶解或懸浮形式與包含芳族羥基化合物（一種或多種）的流一起被引入到第一反應柱。或者，該催化劑還可以單獨的例如在對應於反應醇的醇中或者在合適的惰性溶劑中進行定量供給。當使用多相催化劑時，這些催化劑可以以與代替所述的散堆填料的合適形式的填充材料混合使用，或者作為在任何安裝的塔板上的散裝填充物來使用。

[0064] 第一反應柱中的反應所需的能量一方面可以通過內部或外部裝置例如諸如熱交換器，蒸發器和/或可加熱的塔板來產生，和/或另一方面可以通過引入含有芳族羥基化合物（一種或多種）的液流或者引入含有碳酸二烷基酯的以氣體形式供給的流。供熱可以以這種具體的方式在反應區（一個或多個）區域進行。在反應區（一個或多個）區域的這種熱優選是全部或者部分的通過蒸發器或者可加熱的蒸餾塔板來供給。特別有利的是至少部分的通過含有芳族羥基化合物（一種或多種）的液流和含有碳酸二烷基酯的以氣體形式

供給的流二者以及通過另外的依靠內部和/或外部熱交換器來將第一反應柱中的反應所需的能量引入到第一反應柱中。

[0065] 在本發明方法的不同的實施方案中，第一反應柱的底部產物被供給到第二反應柱。

[0066] 第二反應柱包含在該柱上部的至少一種精餾段和在該精餾段之下的至少一個反應區。該精餾段優選具有1-50，特別優選1-25的理論級。

[0067] 在第二反應柱中，第一反應柱的底部產物（其已經包含了已經形成的碳酸烷基芳基酯和碳酸二芳基酯）被優選以液體形式或蒸汽/液體混合物的形式供給到反應區，特別優選供給到該反應區的頂部，非常特別優選供給到反應區的頂部三分之一。第二反應柱優選以這樣的方式運轉：即，碳酸烷基芳基酯例如通過另外的酯交換或者歧化反應，優選通過歧化反應來部分的或者完全反應成為碳酸二芳基酯。除了第一反應柱的底部產物，一種或多種含碳酸烷基芳基酯的流可以以液體形式或蒸汽/液體混合物形式被供給到反應區區域。這樣的另外的含碳酸烷基芳基酯的流可以源自例如進一步的精餾步驟並可以因此被返回所述的方法中。

[0068] 未反應的芳族羥基化合物，碳酸二烷基酯，反應醇，中沸點副產物 - 例如諸如烷基芳基醚 - 以及少量低沸點次級化合物在第二反應柱頂上分離開。在本發明的範圍內，中沸點副產物被理解為沸點低於芳族羥基化合物並高於碳

酸二烷基酯的那些副產物。這樣的中沸點副產物是例如烷基芳基醚例如諸如苯甲醚或者苯乙醚。在第二反應柱中分離的中沸點副產物可以在第一和/或第二反應柱的反應中形成，或者可以通過原材料而已經被引入到所述的方法中。

5 [0069] 第二反應柱的精餾段用來分離高沸點組分例如諸如碳酸烷基芳基酯，其同樣已經在反應區中蒸發了。

[0070] 在優選的實施方案中，第二反應柱在回流條件運行。回流條件被理解為一種程式，在其中蒸汽流在精餾段的頂端部分的或者完全冷凝，並且由此形成的一些或全部的
10 的冷凝物被作為回流再次返回精餾段的頂端。回流比優選是0.1-20，特別優選0.1-10和非常特別優選0.1-3，本發明範圍內的回流比對應於返回柱的冷凝物與在柱頭部除去的蒸汽（不含返回的冷凝物）之間的重量的比。

[0071] 第二反應柱可以包含至少一個在反應區之下的汽提段。但是，在優選的實施方案中，第二反應柱的反應區可以同時充當汽提段。歧化反應所釋放的碳酸二烷基酯、酯
15 交換所釋放的反應醇以及未反應的芳族羥基化合物由此分離，並且在同時，碳酸二芳基酯和通過歧化反應而充分反應完成的碳酸烷基芳基酯被濃縮。

20 [0072] 第二反應柱可以優選進一步裝備有一個或多個底部蒸發器。

[0073] 原則上，第二反應柱的精餾段同樣可以裝備有一個或多個中間冷凝器。由此將精餾段分為下部和上部精餾段（兩部分），其中下部精餾段位於中間冷凝器下面，上部精

餾段位於中間冷凝器上面。在一種優選的實施方案中，第二反應柱不具有中間冷凝器。

[0074] 第二反應柱裝備有一個或多個冷凝器。這些冷凝器優選是位於第二反應柱頂部的一個或多個冷凝器(頂冷凝器)。優選使用的是一種階式的頂冷凝器。

[0075] 在位於第二反應柱頂部的冷凝器(一個或多個)的冷凝過程中，蒸汽中的高沸點組分例如諸如芳族羥基化合物逐漸耗盡。為了能夠特別有效的在熱整合的範圍內使用所形成的凝聚熱，所述的冷凝因此優選以多個階段來進行，特別優選以至少兩個階段來進行，在優選的實施方案以兩個或三個階段來進行。

[0076] 在特別優選的兩個或三個階段冷凝的實施方案中，第一冷凝階段或者第一和第二冷凝階段的凝聚熱被直接或間接的用來加熱原料流或者所述方法中的反應柱，而在第二或第三冷凝階段獲得的凝聚熱用冷卻水或冷卻空氣來消散。

[0077] 在另外的優選實施方案中，在第二反應柱頭部的冷凝可以另外的以這樣的方式進行：即一部分在在第二反應柱頭部所除去的蒸汽不冷凝，目的是允許中沸點副產物的選擇性排放。

[0078] 在反應區和汽提部分(其是任選存在的)的下面獲得一種混合物，其含有碳酸烷基芳基酯、過量的或者未反應的芳族羥基化合物、碳酸二芳基酯、酯交換催化劑(一種或多種)、碳酸二烷基酯、反應醇和在反應中形成的或者已

經存在於原材料中的中沸點或高沸點副產物。在本發明的範圍內，高沸點副產物被理解為沸點高於芳族羰基化合物的那些副產物。

[0079] 在第二反應柱的全部的部分中（也就是說在濃縮區和任選汽提部分以及反應區中），可以使用散堆或者結構性填料。所使用的散堆或者結構性填料是常規的用於蒸餾的那些，如例如在Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie，第4版第2卷第528頁所述。可以提到的散堆填料的實例包括Raschig或者Pall和Novalox rings，Berl，Intalex或者torus saddles，Interpack bodies，可以提到的常規填料的實例包括不同材料的金屬片和編織的填充料（例如諸如BX填料，Montz Pak，Mellapak，Melladur，Kerapak和CY填料），例如玻璃、缸器（stoneware）、瓷器（porcelain）、不銹鋼、塑膠材料。優選給出的散堆和結構性填料是具有大表面積並表現出良好的潤濕以及足夠的液相停留時間的填料。這些填料是例如Pall和Novalox rings，Berl saddles，BX填料，Montz Pak，Mellapak，Melladur，Kerapak和CY填料。

[0080] 或者，蒸餾塔板例如諸如孔板（篩塔板）、泡罩塔盤、浮閥塔板和長方形泡帽塔板也是合適的。在第二反應柱的反應區（一個或多個）中，特別優選的是散裝填料或者結構性填料。反應區的理論塔板數優選是3-50，特別優選是10-50並非常特別優選是10-40。

[0081] 本領域技術人員可以對反應區(一個或多個)、汽提段(其是任選使用的)和精餾段(一個或多個)進行更精確的設計。

[0082] 反應區(一個或多個)的溫度優選是100-300°C，特別優選是120-250°C，最特別優選180-250°C。

[0083] 在優選的實施方案中，最佳反應區的反應溫度一方面是通過選擇操作條件，另一方面通過在一個或多個反應性塔板區域另外供給的熱來建立的。在反應性塔板供給的熱可以通過熱交換器或者經由具有熱導入可能性的反應性塔板來進行。有利的是不但在常壓下進行本發明的酯交換，而且在高壓或低壓下(優選低壓)進行本發明的酯交換。第二反應柱的壓力因此優選是0.05-20bar(絕對)，特別優選是0.1-10bar(絕對)，非常特別優選是0.1-2bar(絕對)。

[0084] 上文中已經提到的用於第一反應柱的酯交換的酯交換催化劑可以用於在第二反應柱中進行的反應步驟。在一種優選的實施方案中，同樣的催化劑被用於第一和第二反應柱中。

[0085] 所述催化劑優選以溶解或懸浮形式與第一反應柱底部產物一起被引入到第二反應柱。或者，該催化劑還可以單獨的例如在對應於反應醇的醇中或者在合適的惰性溶劑中進行供給。當使用多相催化劑時，這些催化劑可以以與提到的散堆填料和/或結構性填料混合物的形式(處於代替散堆填料和/或結構性填料的合適的形式)來使用，或者作為在任何安裝的塔板上的散裝填充物來使用。

[0086] 第二反應柱中的反應所需的能量一方面可以通過內部或外部裝置例如諸如熱交換器、蒸發器和/或可加熱的塔板來獲得，和/或另一方面可以通過引入含有芳族羥基化合物(一種或多種)的液流來獲得。在反應區(一個或多個)區域的這種熱優選是全部或者部分的通過蒸發器來供給。

[0087] 第二反應柱可以後續有一個或多個另外的反應柱。上文提及的第二反應柱的條件和參數範圍同樣應用於這樣的另外的反應柱。但是，所述的另外的反應柱的條件和參數並不必須等同於第二反應柱的條件和參數，但是優選的是在上文提及的條件和參數的範圍內，其不同於第二反應柱的條件和參數。例如，相對於第二反應柱，另外的反應柱優選是在比第二反應柱低的壓力運行；回流比和底部溫度與第二反應柱相比同樣可以變化。在一種優選的實施方案中，本發明方法中的第一反應柱僅僅後續有唯一的一個另外的反應柱，也就是上文所述的第二反應柱。但是，該反應柱可以後續有用於淨化和分離已經被除去的流的組分的另外的柱。在本發明的範圍內，這樣的用於淨化和分離組分的柱不被理解為本發明範圍內的反應柱。

[0088] 根據本發明，在第二或者另外的反應柱(一個或多個)，優選第二反應柱的冷凝器(一個或多個)，優選頂部冷凝器(一個或多個)中通過冷凝而獲得全部或部分的凝聚熱被直接或間接的再次返回所述的方法中。在本發明的範圍內，直接將凝聚熱返回所述方法中被理解為凝聚熱被返回所述方法中，而沒有中間加熱媒介，例如在所述方法中用

於加熱一種或多種流或者用於加熱一個或多個柱部分。這
可以發生於例如熱交換器中。優選的，這樣的熱交換器是
與冷凝器(一個或多個)相結合的。在本發明的範圍內，間
接將凝聚熱返回所述方法中被理解為首先用所形成的凝聚
熱來產生加熱媒介，該加熱媒介被用來將凝聚熱供給回所
述方法中。依靠這樣的加熱媒介，在所述方法中例如加熱
一種或多種流或者一個或多個柱部分是可能的。合適的加
熱媒介是氣體、蒸汽或者液體，優選蒸汽或者液體技術載
熱媒介例如諸如水、基於礦物油的熱載體、或者合成的熱
載體(例如 DiphylTM，Marlotherm[®])。特別優選的加熱媒介
是水或者水蒸汽。

[0089] 根據本發明，在這裏第一反應柱裝備有一個或多個
中間冷凝器的情況，在中間冷凝器(一個或多個)中通過冷凝
所獲得的全部或部分的凝聚熱同樣被直接的或者間接的再
次返回所述的方法中。在本發明的範圍內，直接將凝聚熱
返回所述方法中被理解為凝聚熱被返回所述方法中，而沒
有中間加熱媒介，例如在所述方法中用於加熱一種或多種
流或者用於加熱一個或多個柱部分。這可以發生於例如熱
交換器中。優選的，這樣的熱交換器是與中間冷凝器相結
合的。在本發明的範圍內，間接將凝聚熱返回所述方法中
被理解為首先用所形成的凝聚熱來產生加熱媒介，該加熱
媒介被用來將凝聚熱供給回所述方法中。依靠這樣的加熱
媒介，在所述方法中例如加熱一種或多種流或者一個或多
個柱部分是可能的。合適的加熱媒介是氣體、蒸汽或者液

體，優選蒸汽或者液體技術載熱媒介例如諸如水、基於礦物油的熱載體、或者合成的熱載體(例如 Diphyl™，Marlotherm®)。特別優選的加熱媒介是水或者蒸汽。

[0090] 優選的，在另外的反應柱(一個或多個)，優選第二反應柱的冷凝器(一個或多個)中通過冷凝所獲得的全部或部分的凝聚熱被直接的或者間接的用於將所述反應中所用的碳酸二烷基酯從反應醇中進行分離。

[0091] 特別優選，在另外的反應柱(一個或多個)，優選第二反應柱的冷凝器(一個或多個)中，和/或在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)中通過冷凝所獲得的全部或部分的凝聚熱被直接的或者間接的用於將碳酸二烷基酯從反應過程中所形成的烷基醇中進行分離。

[0092] 同樣優選的，在另外的反應柱(一個或多個)，優選第二反應柱的冷凝器(一個或多個)中，和/或在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)中通過冷凝所獲得的凝聚熱被直接的或者間接的部分用於將碳酸二烷基酯從反應過程中所形成的烷基醇中進行分離以及部分用於蒸發被引入到第一反應柱中的碳酸二烷基酯。

[0093] 特別優選的，在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)中通過冷凝所獲得的全部或部分的凝聚熱被直接的或者間接的用於蒸發被引入到第一反應柱中的碳酸二烷基酯。

[0094] 在本發明方法的優選實施方案中，在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個)中通過冷凝所獲得的全部或部分

的凝聚熱被直接的或者間接的用於蒸發被引入到第一反應柱中的碳酸二烷基酯，並且在另外的反應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)中通過冷凝所獲得的全部或部分的凝聚熱被直接的或者間接的用於將碳酸二烷基酯從反應過程中所形成的烷基醇中進行分離。

[0095] 在根據本發明的方法中，在反應過程中所形成的烷基醇(反應醇)和未反應的碳酸二烷基酯或者在反應過程中所形成的碳酸二烷基酯的流是在第一酯交換柱和/或另外的反應柱(一個或多個)中的酯交換和/或歧化反應中獲得的，並且這些流優選以一種或多種混合物流而被除去。根據本發明，全部或部分的碳酸二烷基酯(其在反應柱中未發生反應或者其已經在反應過程中形成了)是在至少一種含有至少一個蒸餾柱的另外的加工步驟中與在反應過程中所形成的烷基醇(反應醇)進行分離的。優選的，至少一種含有未反應的碳酸二烷基酯或者在反應過程中所形成的碳酸二烷基酯的流和在反應過程中所形成的烷基醇是在第一反應柱的頭部被除去並供給到至少一種含有至少一個蒸餾柱的另外的加工步驟中來進行分離。

[0096] 優選的，在第一反應柱頂部冷凝之後，全部或部分的該在第一反應柱頂部所除去的蒸汽混合物(該蒸汽混合物包含在反應過程中所形成的碳酸二烷基酯和烷基醇)被供給到至少一種含有至少一個蒸餾柱的另外的加工步驟中來分離碳酸二烷基酯和烷基醇。

[0097] 分離碳酸二烷基酯和反應醇優選是在一個或多個蒸餾柱中或者是在組合的蒸餾和膜分離（此後稱作複合方法）中通過蒸餾來進行的。

[0098] 如果反應醇和碳酸二烷基酯形成了共沸混合物（例如甲醇和碳酸二甲基酯），則優選使用至少兩個階段方法，例如諸如雙壓力方法、萃取蒸餾、與低沸點共沸劑的非均相共沸蒸餾、或者複合方法。特別優選使用雙壓力方法或者複合方法。非常特別優選使用雙壓力方法。這樣的方法原則上是本領域技術人員已知的（參見例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007, 第7卷, 第6.4.和6.5.章；Chemie Ingenieur Technik(67)11 /95）。

[0099] 如果反應醇和碳酸二烷基酯不形成共沸混合物（例如乙醇和碳酸二乙酯），則分離優選是在單個蒸餾柱中進行。

[00100] 如果反應醇和碳酸二烷基酯形成共沸混合物，則用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇（反應醇）的加工步驟的第一蒸餾柱的蒸餾物優選表現出近乎共沸的組合物。在這種情況中，其優選以雙壓力的方法供給到至少一種另外的蒸餾柱，該另外的蒸餾柱以低於第一蒸餾柱的運行壓力來運行。由於運行壓力的差異，共沸混合物的組分移向更低含量的反應醇。這裏獲得了作為該第二或者另外的蒸餾柱（一個或多個）底部產物的反應醇（其具有基於被分離的底部產物總重量的90-100wt%的純度），和作為蒸餾物的近乎共沸的混合物。在非常特別優選的實施方案，在較低的運轉壓力下運轉的第二或者另外的蒸餾柱（一個或多個）優選是用

第一蒸餾柱的頭部冷凝器(一個或多個)的凝聚熱來運轉的。

[00101] 在雙壓力方法中,利用的是取決於雙組分混合物的共沸組合物的壓力。在反應醇(烷基醇)和碳酸二烷基酯的混合物例如諸如甲醇和碳酸二甲基酯的情況中,隨著壓力的增加,共沸混合物被轉變成更高的反應醇含量。如果這些雙組分的混合物被供給到柱(碳酸二烷基酯柱),則由於該柱的運行壓力,反應醇含量低於相應的共沸組合物,這裏獲得了作為蒸餾物的具有近乎共沸組合物的混合物和作為底部產物的近乎純淨的碳酸二烷基酯。將如此獲得的共沸混合物供給到另外的蒸餾柱(烷基醇柱)。該蒸餾柱運行在比碳酸二烷基酯柱更低的運行壓力。作為結果,共沸混合物的位置轉變到更低的反應醇含量。作為結果,分離進入近乎共沸組合物的蒸餾物中的在碳酸二烷基酯柱中獲得的共沸混合物和近乎純淨的反應醇是可能的。將烷基醇柱的蒸餾物重新供給到碳酸二烷基酯柱的合適位置。

[00102] 烷基醇柱的運行壓力優選是這樣選擇的:即,所述的柱可以用碳酸二烷基酯柱的廢熱來運行。運行壓力是0.1-1bar,優選0.3-1bar。碳酸二烷基酯柱的運行壓力是1-50bar,優選2-20bar。

[00103] 圖3表示了通過雙壓力方法分離碳酸二烷基酯和反應醇的反應程序的一種實例。

[00104] 一種另外優選的用於分離反應醇和碳酸二烷基酯共沸混合物的方法是複合方法。在該複合方法中,雙組分

混合物的分離是通過蒸餾和膜方法的組合來進行的。利用的是這樣的事實：即，所述的組分可以依靠隔膜以它們的極性和它們不同的分子量為基礎進行至少部分的彼此分離。在反應醇和碳酸二烷基酯例如諸如甲醇和碳酸二甲基酯的混合物的情況中，使用合適的隔膜的全蒸發或者滲透蒸發產生了作為透過物的富含反應醇的混合物和作為保留物的反應醇少的混合物。如果這些雙組分混合物被供給到柱(碳酸二烷基酯柱)，則由於該柱的運行壓力，反應醇含量低於相應的共沸組合物，與進料流相比，獲得了作為蒸餾物的具有顯著增加的反應醇含量的混合物，並獲得了作為底部產物的近乎純淨的碳酸二烷基酯。

[00105] 在蒸餾和滲透蒸發的複合方法的情況中，蒸餾物以蒸汽形式從柱中除去。如此獲得的蒸汽混合物被供給來滲透蒸發，任選在過熱之後。該滲透蒸發是這樣進行的：主要的柱運行壓力設置在保留物側，並在透過物側設置較低的壓力。該柱運行壓力是1-50bar，優選1-20bar並特別優選2-10bar。透過物側的壓力是0.05-2bar。由此在透過物側獲得了一種富含反應醇的部分，其具有基於該部分總重量的至少70wt%，優選至少90wt%的反應醇含量。所述的保留物(與該柱蒸餾物相比，其具有降低的反應醇含量)任選被冷凝並重新供給到蒸餾柱。

[00106] 在蒸餾和全蒸發的複合方法的情況中，蒸餾物以液體形式從柱中除去。如此獲得的混合物被供給來全蒸發，任選在加熱之後。全蒸發是這樣進行的：在保留物側的運

行壓力等於或高於柱壓力，並在透過物側設置較低的壓力。該柱運行壓力是1-50bar，優選1-20bar並特別優選2-10bar。透過物側的壓力是0.05-2bar。由此在透過物側獲得了一種富含反應醇的蒸汽部分，其具有基於該部分總重量的至少70wt%，優選至少90wt%的反應醇含量。液體保留物(與該柱蒸餾物相比，其具有降低的反應醇含量)被重新供給到蒸餾柱。由於透過物的蒸發，因此需要熱，該熱可以在供給到全蒸發的供給流中以不足的程度存在。因此依靠全蒸發的膜分離可以任選地通過另外的熱交換器進行加熱，這些熱交換器被整合到或者任選的分佈在多個串聯連接的全蒸發步驟之間。

[00107] 在複合方法的情況中，碳酸二烷基酯和反應醇的分離特別優選是通過蒸餾和滲透蒸發的組合來進行的。

[00108] 圖4表示了一種根據依靠滲透蒸發的複合方法來分離碳酸二烷基酯和反應醇的示例性的實施方案。

[00109] 不考慮所選擇的用於分離碳酸二烷基酯和反應醇的方法，有利的是選擇加工條件(例如壓力和溫度)來有效的使用凝聚熱，該凝聚熱是在另外的反應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)中和/或在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)中通過冷凝來獲得的。

[00110] 為此目的，在用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的加工步驟中的蒸餾柱(一個或多個)的運行壓力和因此同樣的運行溫度可以被如此來調整：即該蒸餾柱(一個或多個)可以全部或者部分的用凝聚熱來運行，該凝聚熱是在另外的反

應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)中和/或在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)中的凝聚熱。為此目的，在用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的加工步驟中的蒸餾柱(一個或多個)的運行壓力優選是如此來調整：即在用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的加工步驟中的蒸餾柱(一個或多個)底部的蒸發溫度低於在另外的反應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)中和/或在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)中的冷凝溫度。

10 [00111] 分離反應醇和碳酸二烷基酯所需的熱是在100-300°C，優選100-230°C和特別優選120-200°C的溫度進行供給的。為了有效的與第一反應柱的中間冷凝器或者與第二反應柱冷凝器進行熱整合，在另外的反應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)中和/或在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)中的冷凝是在1-100°C，
15 優選2-50°C和特別優選5-40°C增加的溫度進行的。

[00112] 來自另外的反應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)和/或來自第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)的全部或部分的凝聚熱可以被用於例如預熱供給到蒸餾柱(一個或多個)的進料流和/或用於加熱一個或多個柱部分。在優選的實施方案中，來自另外的反應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)和/或來自第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)的凝聚熱被部分的用於預熱供給到用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的加工

步驟的蒸餾柱(一個或多個)的進料流(一種或多種)和部分的用於該蒸餾柱(一個或多個)底部的蒸發。在根據本發明方法一種非常優選的實施方案中，其中一種級聯的至少兩個，優選三個，頂部冷凝器被用於第二反應柱的頂部，來自這種級聯的第一冷凝器的凝聚熱被用來蒸發其或者用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的加工步驟的第一蒸餾柱的底部產物，並且來自這種級聯的第二冷凝器的凝聚熱被用來預熱供給到其或者供給到用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的加工步驟的第一蒸餾柱的進料流。

[00113] 所述蒸餾柱(一個或多個)優選具有用於濃縮反應醇的精餾段(其具有5-40個理論級)，和用於濃縮碳酸二烷基酯的汽提段(其具有5-40個理論級)。

[00114] 本發明方法優選是連續進行的。

[00115] 通過使用來自另外的反應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)和任選的來自第一反應柱的中間冷凝器的凝聚熱，從過量的碳酸二烷基酯中分離反應醇可以以顯著降低的能耗來進行。酯交換步驟的冷卻能力由此可以降低的相等的程度。因此，與現有技術的方法相比，本發明方法的一種實質性優點是製備碳酸二芳基酯或者碳酸烷基芳基酯的能耗的顯著降低。同時，該方法可以以簡單的設備費用來進行，這是因為由於使用柱裝置，因此不需要複雜的帶有多個分別串聯接觸的反應區的反應器裝置。

[00116] 參考圖1來解釋本發明部分的方法。圖1表示了一種根據本發明方法，其不具有任何的後續步驟例如在任何另外的柱中的另外的反應步驟或者另外的純化。

[00117] 圖1描述了第一酯交換步驟，該步驟在通常具有中間冷凝器的第一反應柱中使用反應性精餾；第二反應步驟，該步驟用於在第二反應柱中的碳酸烷基芳基酯的酯交換或者歧化反應；和分離混合物，該混合物是在含有至少一個蒸餾柱的另外的加工步驟中作為第一反應柱的底部產物而獲得的並包含碳酸二烷基酯和反應醇的混合物。

[00118] 圖2描述一種特別優選的第一反應柱(反應性精餾柱)的實施方案，該反應柱具有外部排列的中間冷凝器並與碳酸二烷基酯的蒸發相結合用於返回所產生的凝聚熱。

[00119] 圖3描述一種優選的通過雙壓力方法分離碳酸二烷基酯和反應醇的實施方案。

[00120] 圖4描述一種優選的通過複合方法分離碳酸二烷基酯和反應醇的實施方案。

[00121] 這些圖用於解釋本發明的目的是舉例而非限制。

[00122] 在圖1-4中，縮寫具有下面的含義：

K1 碳酸烷基芳基酯反應柱(AAC反應柱，第一反應柱)

K_1C_{1-N} AAC反應柱的冷凝器(一個或多個)1-N

K_1E_{1-N} AAC反應柱的蒸發器 1-N

K_1IC_{1-N} AAC反應柱的中間冷凝器(一個或多個)1-N

K_1VT_1 AAC反應柱的下部精餾段

K_1VT_N AAC反應柱的上部精餾段

	K_1W_1	用於含碳酸二烷基酯的流的預熱器/蒸發器/過熱器
	K_1W_2	用於具有芳族羥基化合物的原材料流的預熱器/蒸發器
	K_1RZ	AAC 反應柱的反應區
	$K_1E_RZ_{1-N}$	在 AAC 反應柱的反應區區域的中間蒸發器 1-N
5	K_2	碳酸二芳基酯反應柱(DAC 反應柱/第二反應柱)
	K_2C_{1-N}	DAC 反應柱的冷凝器(一個或多個)1-N
	K_2E_{1-N}	DAC 反應柱的蒸發器 1-N
	K_2VT	DAC 反應柱的精餾段
	K_2AT	DAC 反應柱的汽提段&反應區
10	$K_2E_AT_{1-N}$	在第二反應柱汽提部分的中間蒸發器
	K_5	碳酸二烷基酯蒸餾柱(DAK)
	K_5VT	DAK 的精餾段
	K_5AT	DAK 的汽提段
	K_5W_1	用於包含反應醇和碳酸二烷基酯的流的預熱器/蒸發器
15	K_5C_{1-N}	DAK 的冷凝器(一個或多個)1-N
	K_5E_{1-N}	DAK 的蒸發器 1-N
	$K_5E_AT_{1-N}$	在 DAK 汽提段的中間蒸發器
	K_6	反應醇蒸餾柱(RAK)
	K_6C_{1-N}	RAK 的冷凝器(一個或多個)1-N
20	K_6E_{1-N}	RAK 的蒸發器 1-N
	K_6VT	RAK 的精餾段
	K_6AT	RAK 的汽提部分
	M	膜分離(滲透蒸發或者全蒸發)
	MRC	用於膜分離後的保留物的冷凝器

MPC 用於膜分離後的透過物的冷凝器

[00123] 圖 1-4 還提到了下面的材料流：

- 1 包含碳酸二烷基酯的原材料進料流
- 2 包含芳族羥基化合物的原材料進料流
- 3 第二反應柱的蒸餾物
- 4 第一反應柱的蒸餾物
- 5 包含碳酸二烷基酯和反應醇的流
- 6 第一反應柱的底部產物
- 7 中間鍋爐沖洗
- 8 第二反應柱的底部產物
- 9 包含碳酸烷基芳基酯和芳族羥基化合物的流
- 10 反應醇排出
- 11 含碳酸二烷基酯的流，來自碳酸二烷基酯蒸餾柱(K5)
- 12 反應醇蒸餾柱的蒸餾物
- 13 碳酸二烷基酯蒸餾柱的蒸餾物
- 14 包含碳酸二烷基酯和反應醇的流
- 15 含碳酸二烷基酯的流，供給到第一反應柱
- 16 包含芳族羥基化合物的流，供給到第一反應柱
- 17 蒸發之後含有碳酸二烷基酯的流
- 18 加熱之後具有芳族羥基化合物的流
- 19 在第一反應柱頭部的蒸汽流
- 20 從第一反應柱汽提段排出的液體
- 21 蒸汽/液體混合物，來自第一反應柱的底部蒸發器
- 22 蒸汽混合物，來自第一反應柱的下部精餾段

- 23 第一反應柱中間冷凝器(一個或多個)的冷凝物
- 24 第一反應柱的上部精餾段排放的液體混合物
- 25 第一反應柱回流
- 26 殘餘蒸汽混合物，來自第一反應柱的冷凝
- 5 27 在第二反應柱頂部的蒸汽流
- 28 從第二反應柱的反應區或者任選的汽提段排放的液體混合物
- 29 蒸汽/液體混合物，來自第二反應柱的底部蒸發器
- 30 第二反應柱回流
- 31 在蒸餾柱(K5)頂部的蒸汽流
- 10 32 蒸餾柱(K5)回流
- 33 供給到蒸餾柱(K5)的進料混合物
- 34 蒸餾柱到膜分離(M)的蒸餾物
- 35 膜分離(M)到冷凝器(MRC)的保留物
- 36 到蒸餾柱(K5)的液體保留物
- 15 37 膜分離(M)到冷凝器(MPC)的透過物。

[00124] 圖1和其他表示了第一反應柱 K1，向其中兩種原材料流，也就是說含有芳族羥基化合物的流16和含有碳酸二烷基酯的流15被逆流導入，在反應區RZ進行逆流酯化作用，並反應形成碳酸烷基芳基酯和少量碳酸二芳基酯。

- 20 [00125] 特別是在連續加工的情況下，除了該碳酸二烷基酯之外，含有碳酸二烷基酯的流15還可以包含在反應(反應醇)中獲得的芳族羥基化合物、脂肪族羥基化合物 R^1 -OH和/或 R^2 -OH部分、在酯交換中獲得的非常少量的碳酸烷基芳基酯和/或碳酸二芳基酯、和在反應中形成的不期望的副產物。

含有碳酸二烷基酯的流15可以包含例如0-5wt%、優選0.05-3wt%和特別優選0.05-2wt%的反應醇，0-40wt%、優選0-10wt%、特別優選0-5wt%的芳族羥基化合物，0-5wt%碳酸烷基芳基酯，0-5wt%碳酸二芳基酯和0-5wt%反應形成的其他副產物(例如烷基芳基醚)或者已經包含於原材料中的雜質，每種情況下都是基於該含有碳酸二烷基酯的流的總重量。含有碳酸二烷基酯的流15優選包含基於該含有碳酸二烷基酯的流總重量的50-100wt%的碳酸二烷基酯，上述單個組分的總和是100wt%。特別是在連續加工中，除了該芳族羥基化合物之外，含有芳族羥基化合物的流16還可以包含在酯交換中所形成的碳酸二烷基酯、碳酸烷基芳基酯和/或碳酸二芳基酯部分、非常少量的反應醇和在反應中獲得的不期望的副產物。例如，碳酸二烷基酯的含量可以是0-50wt%，反應醇的含量是0-10wt%，優選0-5wt%，碳酸烷基芳基酯和碳酸二芳基酯各自含量是0-10wt%，優選0-5wt%，和不期望的副產物的含量是0-5wt%，優選0-1wt%，每種情況下都是基於該含有芳族羥基化合物的流的總重量。催化劑可以另外的和含有芳族羥基化合物的流16一起供給到反應柱。在這種情況中，催化劑的含量優選是基於該含有芳族羥基化合物的流總重量的0-5wt%。優選的，含有芳族羥基化合物的流16包含基於該含有芳族羥基化合物的流總重量的50-100wt%芳族羥基化合物，上述單個組分的總和是100wt%。

[00126] 在其被引入到柱 K1之前，含有碳酸二烷基酯的流15是部分的或者完全蒸汽化的並任選是過熱的。含有芳族羥基化合物的流16在它被引入到柱 K1之前被加熱並由此任選是部分蒸汽化的。分別在蒸發和任選過熱之後以及加熱之後，原材料流17和18被彼此逆流的導入到反應區RZ，也就是說，含有芳族羥基化合物的流18以受熱的、主要為液體的形式被供給到反應區RZ的頂端，而含有碳酸二烷基酯的流17以主要為氣態或者任選的輕微過熱的形式被供給到反應區的底端。在反應中獲得的脂肪族羥基化合物 R^1 -OH和/或 R^2 -OH以蒸汽形式(19)在所述柱的頭部與未反應的碳酸二烷基酯一起被抽去，並且較不易揮發的碳酸烷基芳基酯在柱 K1(6)的底部以液流形式與未反應量的芳族羥基化合物、碳酸二芳基酯和任選更不易揮發的化合物一起被除去。建立期望的溫度曲線所需的能量可以通過一個或多個蒸發器 K_1E_{1-N} 在柱底部和其他因素一起來完成。為此目的，由汽提段 K_1AT 流出的（或者如果不存在汽提段時，來自反應區 K_1RZ 的）液體混合物(20)是部分蒸汽化的。取決於蒸發器的設計，在該蒸發器的出口僅僅獲得了蒸汽或者獲得了蒸汽/液體混合物(流21)。包含於流21中的蒸汽被從下面供給到汽提段(K_1AT)，或者如果不存在汽提段，則其被從下面供給到反應區 K_1RZ 。熱可以通過另外的中間蒸發器 K_1E_{RZ1-N} 供給到反應區區域。在位於反應區 K_1RZ 和蒸發器 K_1E_{1-N} 之間的汽提段 K_1AT ，進行所形成的碳酸烷基芳基酯和碳酸二芳基酯的濃縮，由於碳酸二烷基

酯的耗盡，在柱 K_1 的這個部分，碳酸烷基芳基酯到碳酸二芳基酯的歧化反應已經開始到一種提高的程度。

[00127] 在反應(反應醇)中所形成的脂肪族羥基化合物和過量的碳酸二烷基酯的濃縮發生在一個或多個精餾段(一個或多個)中，該精餾段位於冷凝器(一個或多個) K_1C_{1-N} 和反應區 K_1RZ 之間。在這種濃縮過程中，形成了在蒸餾物4中的含量為0-40wt%，優選0-10wt%，特別優選0-5wt%的芳族羥基化合物(一種或多種)，基於蒸餾物4的總重量。所述精餾段被分為至少兩部分，上部和下部精餾段，一個或多個中間冷凝器 K_1IC_{1-N} ，優選至少一個中間冷凝器 K_1IC_1 位於上部精餾段 K_1VT_N 和下部精餾段 K_1VT_1 之間。中間冷凝器(一個或多個) K_1IC_{1-N} 或者中間冷凝器 K_1IC_1 冷凝了從下部精餾段 K_1VT_1 升上來的一部分蒸汽22。進入到中間冷凝器(一個或多個) K_1IC_{1-N} ，優選進入到至少一個中間冷凝器 K_1IC_1 的蒸汽混合物22優選含有10-80wt%芳族羥基化合物。由於比較大量的芳族羥基化合物，因此中間冷凝器(一個或多個) K_1IC_{1-N} 的冷凝溫度因此明顯高於頂部冷凝器 K_1C_{1-N} 的冷凝溫度(N：冷凝器任選是多級的)。取決於運行壓力和濃度分佈曲線的位置，中間冷凝器(一個或多個)的冷凝溫度可以優選是100-300°C，特別優選120-250°C，最特別優選150-240°C，並且在頂部冷凝器中優選是0-250°C，特別優選40-200°C。在中間冷凝器(一個或多個) K_1IC_{1-N} 中形成的冷凝物23和在位於中間冷凝器上的上部精餾段 K_1VT_N 中形成的液體24 被導入下部精餾段

K_1VT_1 。中間冷凝器(一個或多個)蒸汽混合物下游進入上部精餾段 K_1VT_N 。來自上部精餾段 K_1VT_N 的蒸汽19在冷凝器(一個或多個) K_1C_{1-N} 中被冷凝到最大可能的程度，部分的該冷凝物被作為回流(25)再次返回上部精餾段 K_1VT_N ，並且部分作為蒸餾物流4被除去。蒸餾物流4基本包含過量使用的碳酸二烷基酯和相應的在反應(反應醇)中形成的烷基醇 R^1-OH 和/或 R^2-OH ，以及任選的少量的芳族羥基化合物。來自冷凝器(一個或多個) K_1C_{1-N} 的殘留的蒸汽混合物被作為蒸汽流26除去。

[00128] 如上所述的本發明的方法(圖1未示出)，從中間冷凝器(一個或多個) K_1IC_{1-N} ，優選從至少中間冷凝器 K_1IC_1 中釋放的凝聚熱可以直接的或者間接的再次返回所述方法。

[00129] 在根據本發明方法的一種優選的實施方案中，從中間冷凝器(一個或多個) K_1IC_{1-N} ，優選從至少中間冷凝器 K_1IC_1 所獲得的凝聚熱被用於加熱載熱媒介。該載熱媒介依次用於在反應柱 K_1 的逆流酯化中所用的含有碳酸二烷基酯的流15的蒸汽化和過熱。該優選的實施方案是間接使用凝聚熱。

[00130] 圖2表示了在至少一個中間冷凝器存在下第一反應柱酯交換的另外一種優選的實施方案。這裏中間冷凝器(一個或多個)排列在第一反應柱外面。含有碳酸二烷基酯的流15的加熱、蒸發和任選的過熱同樣發生在中間冷凝器中。下部精餾段 K_1VT_1 的蒸汽混合物22被導入中間冷凝器(一

個或多個) K_1IC_{1-N} ，優選被導入到至少一個中間冷凝器 K_1IC_1 ，在這裏它部分的冷凝。將由此獲得的冷凝物23再次供給到下部精餾段 K_1VT_1 ，並將未冷凝的蒸汽導入上部精餾段 K_1VT_N 。圖2所示的方法的其他部分對應於圖1所示的方法。因此上文中給出的對圖1的解釋類似的適用於圖2。

[00131] 根據圖1，第一反應柱 $K1$ 底部產物6被供給到第二反應柱 $K2$ 。該產物可以包含0-60wt%碳酸二芳基酯、5-80wt%碳酸烷基芳基酯、5-95wt%的芳族羥基化合物、1-80wt%碳酸二烷基酯、0-5wt%催化劑和0-5wt%在反應中形成的其他副產物(例如烷基芳基醚)或者已經包含於原材料中的雜質，每種情況都基於底部產物流6的總重量。百分比基於底部產物流6的總重量，上述的單個組分的量的總和為100wt%。

[00132] 除了第一反應柱的底部產物之外，至少一種另外的含碳酸烷基芳基酯的流9也可以被供給到第二反應柱。這種流9可以來自例如另外的用於純化碳酸二芳基酯的精餾步驟例如諸如蒸餾柱。

[00133] 它可以包含0-10wt%碳酸二芳基酯、10-100wt%碳酸烷基芳基酯、0-90wt%芳族羥基化合物、0-20wt%碳酸二烷基酯和0-20wt%在反應中形成的其他副產物(例如烷基芳基醚)或者已經包含於原材料中的雜質，每種情況下都基於該含有碳酸二烷基酯的流的總重量。百分比基於流9的總重量，上述的單個組分的量的總和為100wt%。

[00134] 流6和9被供給到第二反應柱的反應區 K_2AT 。

[00135] 在酯交換中所獲得的反應醇 R^1 -OH和/或 R^2 -OH以蒸汽形式在柱 K2(27)頂部與未反應的碳酸二烷基酯或者歧化反應所釋放的碳酸二烷基酯，以及未反應的芳族羥基化合物一起被除去，並且較不易揮發的碳酸二芳基酯在第二反應柱 K2(8)底部以液流形式與未反應量的芳族羥基化合物、碳酸烷基芳基酯和任選的更不易揮發的化合物一起被除去。

[00136] 建立期望的溫度曲線所需的能量可以通過一個或多個蒸發器 K_2E_{1-N} 在柱底部和其他因素一起來完成。為此目的，由反應區流出的液體混合物(28)是部分蒸汽化的。取決於蒸發器的設計，在該蒸發器的出口僅僅獲得了蒸汽或者蒸汽/液體混合物(流29)。包含於流29中的蒸汽被從下面供給到汽提段(K_2AT)，其在同時也充當了反應區並由多個部分組成。熱可以通過另外的中間蒸發器 K_2E_{AT1-N} 供給到反應區區域。所述的反應(酯交換和/或優選歧化反應)和分離所形成的低沸點反應產物(反應醇和碳酸二烷基酯)和芳族羥基化合物都發生在反應區 K_2AT 和蒸發器 K_2E_{1-N} 中。

[00137] 在位於冷凝器(一個或多個) K_2C_{1-N} 和反應區 K_2AT 之間的精餾段 K_2VT 中，高沸點化合物例如諸如碳酸烷基芳基酯或者碳酸二芳基酯的含量減少。由此優選形成在蒸餾物3中的含量基於蒸餾物3總重量為0-20wt%，優選0-5wt%，特別優選0-2wt%的碳酸烷基芳基酯。所述精餾段可以類似於具有一個或多個中間冷凝器的第一反應柱來構

造。但是，在圖2所示的優選的實施方案中，K2的精餾段被構造成不具有中間冷凝器(一個或多個)。

[00138] 在一種非常特別優選的實施方案中，位於K2頭部的冷凝器(一個或多個，一種級聯的冷凝器)K₂C_{1-N}冷凝了從精餾段 K₂VT升起的一部分蒸汽27。進入冷凝器(一個或多個)K₂C_{1-N}的蒸汽混合物27優選包含10-90wt%芳族羥基化合物。因此由於比較大量的芳族羥基化合物，冷凝器(一個或多個)K₂C_{1-N}的冷凝溫度高。取決於運行壓力和蒸汽混合物27的組成，冷凝器(一個或多個)的冷凝溫度優選可以是100-300°C，特別優選120-250°C，非常特別優選150-240°C。將冷凝物部分作為回流30再次供給到精餾段K₂VT並部分作為蒸餾物流3而除去。

[00139] 蒸餾物流3主要包含芳族羥基化合物和少量反應醇，該反應醇優選是0-5wt%。

[00140] 第一反應柱(4)的蒸餾物，任選與含有反應醇和碳酸二烷基酯的另外的流(5和/或12)一起，任選在加熱和/或部分蒸發之後，被供給到蒸餾柱 K5(碳酸二烷基酯蒸餾柱)來分離已經形成的碳酸二烷基酯和反應醇，所形成的含有碳酸二烷基酯的流11被再次供給到第一反應柱的含有碳酸二烷基酯的進料流15中，並將分離出來的反應醇從過程(10)中排放。流5可以來自例如進一步的純化或者副產物分離步驟。

[00141] 如果反應醇和碳酸二烷基酯形成了一種共沸混合物，則一種近似的共沸混合物優選是作為蒸餾柱 K5的蒸餾

物(13)來獲得的。因此需要至少一種進一步分離步驟來完全分離反應醇和碳酸二烷基酯。

[00142] 如果反應醇和碳酸二烷基酯不形成共沸混合物，則這裏優選反應醇作為蒸餾物獲得，其含量是95-100wt%。

5 [00143] 將含有碳酸二烷基酯的混合物（具有小於5wt%的反應醇）作為蒸餾柱 K5底部產物而除去。

[00144] 碳酸二烷基酯蒸餾柱 K5具有用於濃縮反應醇的優選5-40 理論級的精餾段，和用於濃縮碳酸二烷基酯的優選5-40 理論級的汽提段。

10 [00145] 用於碳酸二烷基酯蒸餾柱中的蒸餾所需的能量可以通過一個或多個蒸發器 K_5E_{1-N} 在該柱底部和其他因素一起來實現。熱可以通過另外的中間蒸發器 K_5E_{AT1-N} 在汽提段 K_5AT 供給。

15 [00146] 冷凝器(一個或多個) K_5C_{1-N} 冷凝了從精餾段 K_5VT 升起來的蒸汽31。該冷凝物部分作為回流32被再次供給到精餾段 K_5VT ，並且部分的作為蒸餾物流13而除去。

[00147] 蒸餾物流13包含在近乎共沸組合物中的反應醇和碳酸二烷基酯。如果反應醇和碳酸二烷基酯不形成共沸混合物，則獲得作為蒸餾物的近乎純淨的反應醇。

20 [00148] 碳酸二烷基酯蒸餾柱(K5)的運行壓力被這樣調整：即，該柱可以用來自酯交換加工的廢熱來運轉。來自第一反應柱的中間冷凝器和/或來自第二反應柱的冷凝器(一個或多個)的凝聚熱優選被用於這個目的。柱 K5的運行壓力優選被這樣調整：即，柱 K5底部的蒸發溫度低於

第一反應柱的中間冷凝器的冷凝溫度和/或第二反應柱的冷凝器(一個或多個)的冷凝溫度。

5 [00149] 如果反應醇和碳酸二烷基酯在蒸餾柱 K5的條件形成共沸混合物，則該混合物可以依靠共沸劑或者萃取精餾、依靠雙壓力方法或者依靠精餾和膜分離的組合來進行分離。特別優選的用於分離反應醇和碳酸二烷基酯的是雙壓力方法，並且這可以用圖1和3的實例來解釋。

10 [00150] 如果蒸餾柱 K5的蒸餾物具有共沸組合物，則將它供給到另外的柱(反應醇蒸餾柱(RAK)；在圖1和3中的K6)，其運行在低於蒸餾柱 K5的運行壓力。由於不同的運行壓力，共沸混合物移向更低含量的反應醇的位置。具有90-100wt%純度的反應醇是作為蒸餾柱K6的底部產物10來獲得的，一種近乎共沸混合物是作為柱 K6的蒸餾物來獲得的。在一種特別優選的實施方案中，柱 K6(其運行在更低的運行壓力)是用柱 K5的頭部冷凝器(一個或多個)的凝聚熱來運行的。

15 [00151] 反應醇蒸餾柱(RAK)K6具有用於濃縮反應醇的5-40 理論級的精餾段 K_6VT ，和用於濃縮碳酸二烷基酯的5-40理論級的汽提段 K_6AT 。

20 [00152] 同樣優選的，反應醇和碳酸二烷基酯的共沸混合物還可以依靠精餾和膜分離相組合的複合方法來分離(參見圖4)。在這種方法中，將K5的蒸餾物供給到膜分離M，其不同的形式已經在上文中進行了描述。在透過物側獲得了餾分37並將其於在冷凝器MPC中進行冷凝，餾分37富含反應醇

並具有至少 70wt%，優選至少 90wt% 的反應醇含量，基於該餾分的總重量。將保留物 35 在冷凝器 MRC 中進行冷凝並優選再次供給到蒸餾柱 K5(36)，保留物 35 具有與柱 K5 的蒸餾物相比降低的反應醇含量。

[00153] 本發明現在將參考下面的非限定的實施例進行更詳細的描述。

【實施方式】

實施例

實施例 1(根據本發明)：

[00154] 在第一反應柱中，將 400kg/h 的混合物供給到反應區的頂端，該第一反應柱包含：

- 上部精餾段(K_1VT_2)，具有 4 個理論級，
- 中間冷凝器(K_1IC_1)，
- 下部精餾段(K_1VT_1)，具有 4 個理論級，
- 反應區(K_1RZ)，具有 30 個反應板(滯留量：12 l)，3 個裝備有加熱元件的板($K_1E_RZ_{1-3}$)，和
- 汽提段 K_1AT ，具有 6 個板(滯留量：12 l)，

並且所述的 400kg/h 混合物包含 85.4wt% 苯酚、9.2wt% 碳酸二甲基酯、3.2wt% 碳酸二苯基酯、1.5wt% 四酚化鈦、0.3wt% 苯甲醚、0.3wt% 碳酸甲基苯基酯和 0.1wt% 甲醇。在該反應區的底端，供給入 539.6kg/h 的過熱 5°C 的蒸汽混合物，該混合物包括 98.8wt% 碳酸二甲基酯、0.9wt% 苯酚、0.2wt% 苯甲醚和 0.1wt% 甲醇。

[00155] 在所述的柱的底部獲得456.9kg/h的一種產物混合物，其由51wt%苯酚、27.3wt%MPC(124.7kg/h)、11.9wt%DPC(54.3kg/h)、8.1wt%DMC、0.4wt%苯甲醚和1.3wt%四酚化鈦組成。

[00156] 第一反應柱是在3.6bar的頂壓力(在 K_1VT_2 之上)和1.15的回流比運行的。在該柱底部建立230°C的溫度，並在反應區建立215°C的平均反應溫度。反應區中的底部蒸發器 K_1E_1 和中間蒸發器 $K_1E_{RZ_1} - K_1E_{RZ_3}$ 是用35bar蒸汽壓的熱蒸汽來運行的，一種熱虹吸式重沸器被用作底部蒸發器 K_1E_1 ，並且一種與反應板整合為一體的加熱元件(蒸汽)被用作中間蒸發器。中間冷凝器的入口溫度是205°C，出口溫度是193°C，冷卻能力是57kW。在中間冷凝中所形成的凝聚熱可以被用於產生熱蒸汽，該熱蒸汽具有8bar的蒸汽壓(露點：170.4°C)。蒸發含碳酸二甲基酯的流所需的加熱能力是52kW。碳酸二甲基酯的蒸發和過熱是在135-152°C的溫度進行的，在中間冷凝器中所用的蒸汽可以容易的用於這樣的目的。

[00157] 將第一反應柱底部產物供給到第二反應柱，第二反應柱包含：

- 精餾段(K_2VT)，具有 10 個理論級，
- 位於反應區頂端的汽提段，其包括具有 22 個理論級的反應區(K_2AT)。

[00158] 另外，將81.9kg/h的混合物供給到汽提段(K_2AT)的下半段，所述混合物由69.9wt%碳酸甲基苯基酯、

28.3wt% 苯酚、1.2wt% 碳酸二甲基酯、0.5wt% 二苯醚和 0.1wt% 碳酸二苯基酯組成。

[00159] 由此在第二反應柱底部獲得 236.6kg/h 的一種產物混合物，該混合物包含 62.8wt% 碳酸二苯基酯、24.2wt% 碳酸甲基苯基酯、9.8wt% 苯酚、0.4wt% DMC、2.6wt% 四酚化鈦和 0.2wt% 二苯醚。

[00160] 另外，除去 238.2kg/h 的液體蒸餾物，該蒸餾物包含 83.5wt% 苯酚、15.5wt% 碳酸二甲基酯、0.6wt% 碳酸甲基苯基酯、0.3wt% 苯甲醚和 0.1wt% 甲醇。

[00161] 將來自第二反應柱的蒸汽混合物僅僅部分的冷凝，使得出於排放中沸點副產物，特別是苯甲醚目的的冷凝之後同樣除去 59.5kg/h 的蒸汽產物流。這種蒸汽產物流包含 59.8wt% 碳酸二甲基酯、38.2wt% 苯酚、1.6wt% 甲醇、0.3wt% 苯甲醚和 0.1wt% 碳酸甲基苯基酯。

[00162] 第二反應柱是在 1bar 的頂壓力(在 K_2VT 之上)和 0.65 的回流比運行的。由於在精餾和汽提段中使用了結構性填料，因此該柱的壓力損失小於 50 毫巴。離開反應區的混合物具有 198°C 的溫度並被供給來兩段蒸發。第一蒸發階段之後的出口溫度是 209°C，第二蒸發階段的溫度是 230°C。第一階段所用的蒸發器是一種熱虹吸式重沸爐，第二階段是鍋型蒸發器。總的蒸發器能力是 66.4kW。

[00163] 在第二反應柱頂部被除去的蒸汽混合物的冷凝以三個階段進行：174-165°C 的第一階段(46kW)，165-155°C 的第二階段(17kW)和 155-154°C 的第三階段(1kW)。第一和

第二階段的凝聚熱被用於分離碳酸二甲基酯和甲醇的混合物。

[00164] 第一反應柱的蒸餾物(486.6kg/h)包含90.6wt%碳酸二甲基酯、8.2wt%甲醇、1wt%苯酚和0.2wt%苯甲醚並與一種另外的流(36.6kg/h)一起供給到由兩個蒸餾柱組成的精餾步驟，目的是將甲醇與碳酸二甲基酯進行分離，所述的另外的流含有97.3wt%碳酸二甲基酯和2.7wt%甲醇。

[00165] 作為所述的甲醇分離的產物，這裏獲得了482kg/h的碳酸二甲基酯餾分和41kg/h的甲醇餾分，所述的碳酸二甲基酯餾分含有98.75wt%碳酸二甲基酯、1wt%苯酚、0.2wt%苯甲醚和0.05wt%甲醇，所述的甲醇餾分含有99.5wt%甲醇和0.5wt%碳酸二甲基酯。

[00166] 因為甲醇和碳酸二甲基酯形成了一種共沸混合物，因此該混合物的分離是使用雙壓力方法來進行的。在這種方法中，所述的混合物首先在預熱器中加熱到137°C，並由此同樣部分的蒸汽化；然後，在第一蒸餾柱(K5)（其也被稱作碳酸二甲基酯蒸餾柱）中，它首先分解為作為底部產物的上述碳酸二甲基酯餾分和作為蒸餾物的一種具有近乎共沸組合物的餾分(113.4kg/h)，該餾分含有76.1wt%甲醇和23.9wt%碳酸二甲基酯。

[00167] 碳酸二甲基酯蒸餾柱在5.5bar的頂壓力和1.2的回流比下運轉，並且具有有著16個理論級的精餾段和有著7個理論級的汽提段。

[00168] 由此在所述柱的底部獲得 154.2°C 的溫度。蒸發所需的熱是 59kW 。底部產物的蒸發發生在兩個熱虹吸式重沸爐中，主要的熱(46kW)在熱虹吸式重沸爐中進行交換，該重沸爐同時充當第二反應柱的第一冷凝器。蒸發所需的其餘的熱在第二再迴圈蒸發器中依靠蒸汽來提供。

[00169] 用於預熱碳酸二甲基酯蒸餾柱的進料流的熱交換器同時充當第二反應柱的第二冷凝器，傳熱量是 17kW 。

[00170] 在第二蒸餾柱(K6)(其也被稱作甲醇蒸餾柱，其在 700 毫巴的頂壓力和 2.3 回流比下運行)中，甲醇作為底部產物(41kg/h ； $\text{MeOH/DMC}99.5/0.5\text{wt}\%$)而分離。將含有 $62.4\text{wt}\%$ 甲醇和 $37.6\text{wt}\%$ 碳酸二甲基酯的蒸餾物(72.3kg/h)重新供給到碳酸二甲基酯蒸餾柱。

[00171] 所述的甲醇蒸餾柱具有 30 個理論級的分離能力，其在精餾段和汽提段之間被等分。

[00172] 甲醇蒸餾柱的蒸發器中所需的熱(49kW)是通過來自碳酸二甲基酯蒸餾柱的蒸汽的冷凝來提供的。該碳酸二甲基酯蒸餾柱的冷凝器因此在同時充當了甲醇蒸餾柱的蒸發器。

[00173] 該實施例清楚的表明通過有效的熱整合，製備碳酸二苯基酯的能耗可以顯著的降低。

[00174] 因此，在第一反應柱中，通過使用中間冷凝器，所需的熱(包括原材料的加熱和蒸發、該柱底部的蒸發和反應區的加熱)被從 183.3kW 降低到 131.3kW ，即降低了

28.4%。同時，冷卻劑的消耗從183.2kW降低到126.2kW，因此降低了31.1%。

[00175] 通過將第二反應柱和甲醇/碳酸二甲基酯混合物的分離進行熱整合，分離甲醇和碳酸二甲基酯所需的加熱劑從76kW降低到13kW，即降低了83%。同時，第二反應柱的冷卻劑從64kW降低到1kW，即降低了98.4%。

實施例 2(根據本發明)：

[00176] 在另外的與實施例1同樣的條件下，第一反應柱是沒有中間冷凝器而運行的。

[00177] 通過將第二反應柱和甲醇/碳酸二甲基酯混合物的分離進行熱整合，分離甲醇和碳酸二甲基酯所需的加熱劑同樣可以從76kW降低到13kW，即降低了83%。同時，第二反應柱的冷卻劑從64kW降低到1kW，即降低了98.4%。

[00178] 因此，使用本發明的方法來相當大的節約能量是可能的。

[00179] 本領域那些技術人員將能夠理解可以對上述的實施方案進行改變而不脫離本發明寬的創造性的理念。因此，應當理解本發明不限於所公開的具體的實施方案，相反，其目的是涵蓋本發明通過附加的申請專利範圍所定義的主旨和範圍內的改變。

【圖式簡單說明】

[0017] 當結合附圖來閱讀時，可以更好的理解本發明前面的概述以及下面的本發明的詳細說明。出於幫助解釋本發明的目的，在附圖中表示出了代表性的實施方案，該方案被認為是例舉性的。但是，應當理解本發明決不以任何方式限於所示的精確的裝置和手段。

[0018] 在附圖中：

[0019] 圖1是根據本發明方法的一種實施方案的圖示；

[0020] 圖2是一種適用於本發明不同實施方案中的第一反應柱的實施方案的圖示；

[0021] 圖3是一種適用於本發明不同實施方案中的分離碳酸二烷基酯和反應醇的實施方案的圖示；和

[0022] 圖4是適用於本發明不同實施方案中的分離碳酸二烷基酯和反應醇的另外一種實施方案的圖示。

【主要元件符號說明】

K1 碳酸烷基芳基酯反應柱(AAC 反應柱，第一反應柱)

K1C1-N AAC 反應柱的冷凝器(一個或多個)1-N

K1E1-N AAC 反應柱的蒸發器 1-N

K1IC1-N AAC 反應柱的中間冷凝器(一個或多個)1-N

K1VT1 AAC 反應柱的下部精餾段

K1VTN AAC 反應柱的上部精餾段

K1W1 用於含碳酸二烷基酯的流的預熱器/蒸發器/過熱器

K1W2 用於具有芳族羥基化合物的原材料流的預熱器/蒸發器

K1RZ AAC 反應柱的反應區

K1E_RZ1-N 在 AAC 反應柱的反應區區域的中間蒸發器 1-N

K2 碳酸二芳基酯反應柱(DAC 反應柱/第二反應柱)

K2C1-N DAC 反應柱的冷凝器(一個或多個)1-N

5 K2E1-N DAC 反應柱的蒸發器 1-N

K2VT DAC 反應柱的精餾段

K2AT DAC 反應柱的汽提段&反應區

K2E_AT1-N 在第二反應柱汽提部分的中間蒸發器

K5 碳酸二烷基酯蒸餾柱(DAK)

10 K5VT DAK 的精餾段

K5AT DAK 的汽提段

K5W1 用於包含反應醇和碳酸二烷基酯的流的預熱器/蒸發器

K5C1-N DAK 的冷凝器(一個或多個)1-N

K5E1-N DAK 的蒸發器 1-N

15 K5E_AT1-N 在 DAK 汽提段的中間蒸發器

K6 反應醇蒸餾柱(RAK)

K6C1-N RAK 的冷凝器(一個或多個)1-N

K6E1-N RAK 的蒸發器 1-N

K6VT RAK 的精餾段

20 K6AT RAK 的汽提部分

M 膜分離(滲透蒸發或者全蒸發)

MRC 用於膜分離後的保留物的冷凝器

MPC 用於膜分離後的透過物的冷凝器

1 包含碳酸二烷基酯的原材料進料流

- 2 包含芳族羥基化合物的原材料進料流
- 3 第二反應柱的蒸餾物
- 4 第一反應柱的蒸餾物
- 5 包含碳酸二烷基酯和反應醇的流
- 5 6 第一反應柱的底部產物
- 7 中間鍋爐沖洗
- 8 第二反應柱的底部產物
- 9 包含碳酸烷基芳基酯和芳族羥基化合物的流
- 10 反應醇排出
- 10 11 含碳酸二烷基酯的流，來自碳酸二烷基酯蒸餾柱(K5)
- 12 反應醇蒸餾柱的蒸餾物
- 13 碳酸二烷基酯蒸餾柱的蒸餾物
- 14 包含碳酸二烷基酯和反應醇的流
- 15 15 含碳酸二烷基酯的流，供給到第一反應柱
- 16 包含芳族羥基化合物的流，供給到第一反應柱
- 17 蒸發之後含有碳酸二烷基酯的流
- 18 加熱之後具有芳族羥基化合物的流
- 19 在第一反應柱頭部的蒸汽流
- 20 20 從第一反應柱汽提段排出的液體
- 21 蒸汽/液體混合物，來自第一反應柱的底部蒸發器
- 22 蒸汽混合物，來自第一反應柱的下部精餾段
- 23 第一反應柱中間冷凝器(一個或多個)的冷凝物
- 24 第一反應柱的上部精餾段排放的液體混合物
- 25 第一反應柱回流

26 殘餘蒸汽混合物，來自第一反應柱的冷凝

27 在第二反應柱頂部的蒸汽流

28 從第二反應柱的反應區或者任選的汽提段排放的液體混合物

5 29 蒸汽/液體混合物，來自第二反應柱的底部蒸發器

30 第二反應柱回流

31 在蒸餾柱(K5)頂部的蒸汽流

32 蒸餾柱(K5)回流

33 供給到蒸餾柱(K5)的進料混合物

10 34 蒸餾柱到膜分離(M)的蒸餾物

35 膜分離(M)到冷凝器(MRC)的保留物

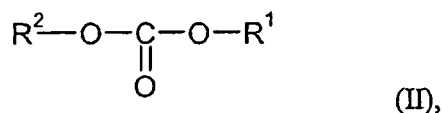
36 到蒸餾柱(K5)的液體保留物

37 膜分離(M)到冷凝器(MPC)的透過物

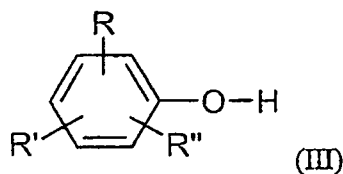
七、申請專利範圍：

1. 一種方法，其包括：

將通式(II)之碳酸二烷基酯和通式(III)之芳族羥基化合物在酯交換催化劑存在下在第一反應柱中進行反應，該第一反應柱含有頂段、底段、位於該柱上部的精餾段和在精餾段下面的反應區；



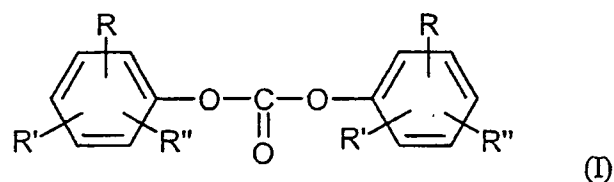
其中 R^1 和 R^2 彼此獨立的表示直鏈或者支化的、任選取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ -烷基；



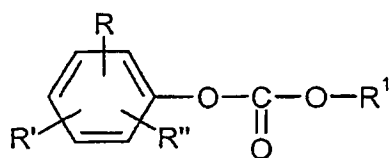
其中 R 、 R' 和 R'' 彼此獨立的表示 H ，直鏈或者支化的、任選取代的 $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ -烷基， $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ -烷氧基， $\text{C}_5\text{-C}_{34}$ -環烷基， $\text{C}_7\text{-C}_{34}$ -烷基芳基， $\text{C}_6\text{-C}_{34}$ -芳基或者鹵素基團，並且在式(I)兩邊的 R 、 R' 和 R'' 可以相同或不同； R 亦可表示 $-\text{COO}-\text{R}'''$ ，其中 R''' 可以是 H ，線性或支化的 $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ -烷基， $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ -烷氧基， $\text{C}_5\text{-C}_{34}$ -環烷基， $\text{C}_7\text{-C}_{34}$ -烷基芳基或者 $\text{C}_6\text{-C}_{34}$ -芳基；

將第一反應柱的底部產物供給到第二反應柱；該底部產物包含通式(I)之碳酸二芳基酯、通式(IV)之碳

酸烷基芳基酯、或者二者、以及殘留的未反應的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物；該第二反應柱含有頂段、位於該柱上部的精餾段和在精餾段下面的反應區；並將殘留的未反應的碳酸二烷基酯和芳族羥基化合物在該第二反應柱中進行反應；



其中 R、R'和 R''彼此獨立的可以具有在通式(III)中給出的含義；



其中 R、R'和 R''可以具有通式(III)中給出的含義，並且 R¹可以具有通式(II)中給出的含義；

將一種程序流供給到蒸餾柱，目的是將該未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離，該程序流含有未反應的碳酸二烷基酯和一種或多種引自第一反應柱的、第二反應柱的或者二者的反應產物醇的混合物；和

將所分離的、未反應的碳酸二烷基酯再迴圈到第一反應柱；

其中該第二反應柱包含一個或多個冷凝器，並將來自該一個或多個冷凝器的凝聚熱返回所述的方法中；且

在用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的加工步驟中的蒸餾柱(一個或多個)的運行壓力係經調整以使：在用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的加工步驟中的蒸餾柱(一個或多個)底部的蒸發溫度低於在第二反應柱(一個或多個)的冷凝器(一個或多個)中和/或在第一反應柱的中間冷凝器(一個或多個，其是任選存在的)中的冷凝溫度。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其進一步包括從第一反應柱頂段除去蒸汽，並且其中進行蒸餾的程序流包含至少一部分的該蒸汽。
3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其進一步包括從第一反應柱頂段除去蒸汽並在冷凝器中冷凝至少一部分的該蒸汽來形成冷凝物，並且其中進行蒸餾的程序流包含至少一部分的該冷凝物。
4. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一反應柱的精餾段包含中間冷凝器，並且其中將來自該中間冷凝器的凝聚熱返回所述的方法中。
5. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一反應柱精餾段包含下部精餾段、上部精餾段和中間冷凝器，其中該中間冷凝器被佈置在下部精餾段和上部精餾段之間。

6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一反應柱精餾段包含下部精餾段、上部精餾段和中間冷凝器，其中該中間冷凝器被佈置在下部精餾段和上部精餾段之間，並且其中將來自該中間冷凝器的凝聚熱返回所述的方法中。
7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中該第二反應柱的一個或多個冷凝器被佈置在該第二反應柱的頂段。
8. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中來自該第二反應柱的一個或多個冷凝器的至少一部分的凝聚熱提供了用於將未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離的熱。
9. 根據申請專利範圍第 4 項的方法，其中來自該第二反應柱的一個或多個冷凝器以及來自第一反應柱的中間冷凝器的至少一部分的凝聚熱提供了用於將未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離的熱。
10. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中來自該第二反應柱的一個或多個冷凝器的至少一部分的凝聚熱提供了用於預熱被引入到第一反應柱的碳酸二烷基酯的熱。
11. 根據申請專利範圍第 4 項的方法，其中來自該第二反應柱的一個或多個冷凝器以及來自第一反應柱的中間冷凝器的至少一部分的凝聚熱提供了用於預熱被引入到第一反應柱的碳酸二烷基酯的熱。

12. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中來自該第二反應柱的一個或多個冷凝器的至少一部分的凝聚熱提供了用於將未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離的熱以及用於預熱被引入到第一反應柱的碳酸二烷基酯的熱。
13. 根據申請專利範圍第 4 項的方法，其中來自該第二反應柱以及來自第一反應柱的中間冷凝器的至少一部分的凝聚熱提供了用於將未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離的熱以及用於預熱被引入到第一反應柱的碳酸二烷基酯的熱。
14. 根據申請專利範圍第 4 項的方法，其中來自該第二反應柱的一個或多個冷凝器的至少一部分的凝聚熱提供了用於將未反應的碳酸二烷基酯與一種或多種反應產物醇進行分離的熱，並且其中來自第一反應柱的中間冷凝器的至少一部分的凝聚熱提供了用於預熱被引入到第一反應柱的碳酸二烷基酯的熱。
15. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一反應柱的反應區具有 100-300°C 的溫度和 0.5-20bar 的壓力，並且其中該第二反應柱的反應區具有 100-300°C 的溫度和 0.05-20bar 的壓力。
16. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一反應柱的反應區具有 120-250°C 的溫度和 0.8-15bar 的壓力，並且其中該第二反應柱的反應區具有 120-270°C 的溫度和 0.1-10bar 的壓力。

17. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一反應柱的反應區具有 150-240°C 的溫度和 0.9-10bar 的壓力，並且其中該第二反應柱的反應區具有 180-250°C 的溫度和 0.2-5bar 的壓力。
18. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中碳酸二烷基酯包括碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯或者它們的混合物，其中芳族羥基化合物包括苯酚，並且其中碳酸二芳基酯包括碳酸二苯基酯。

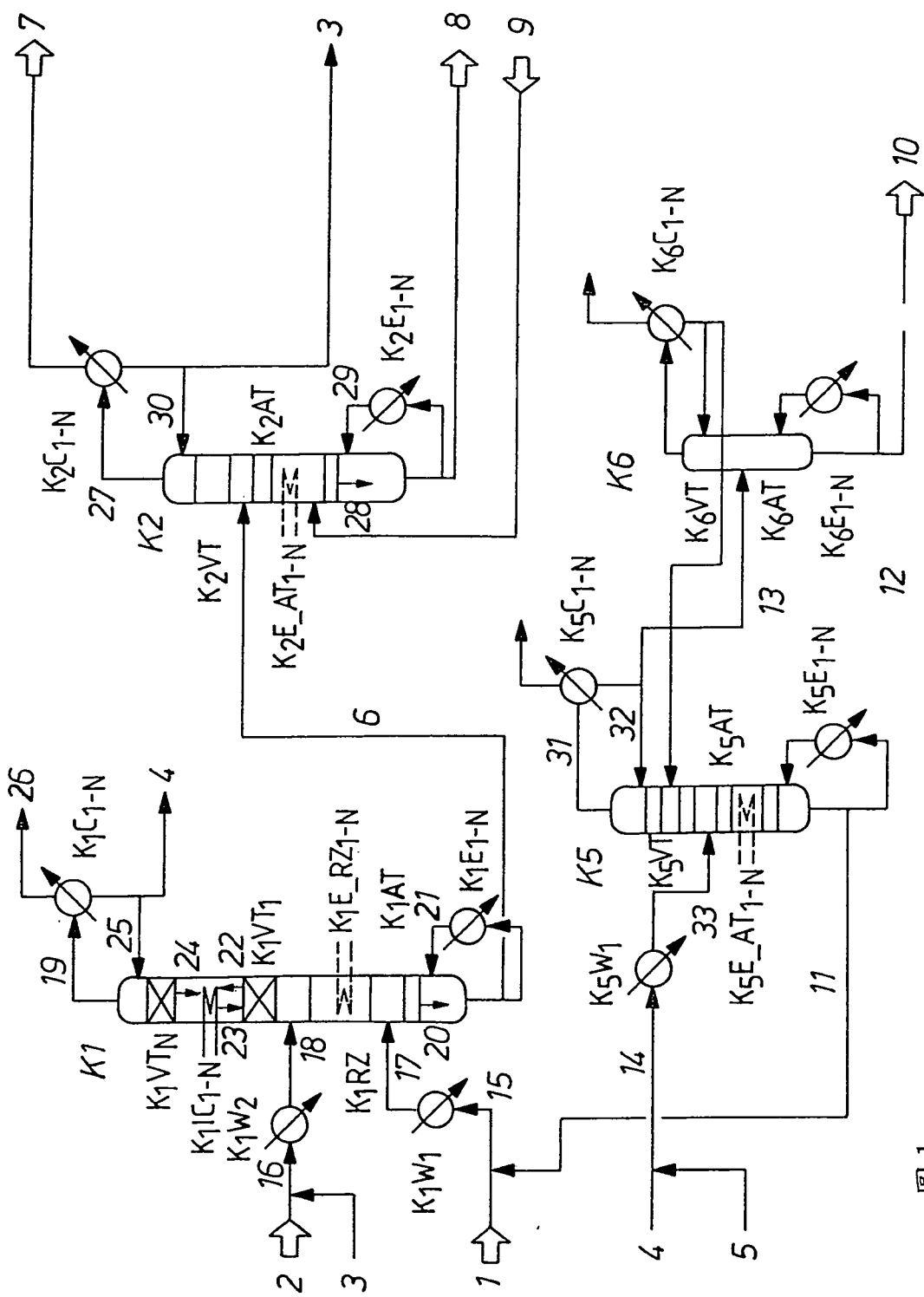


圖 1

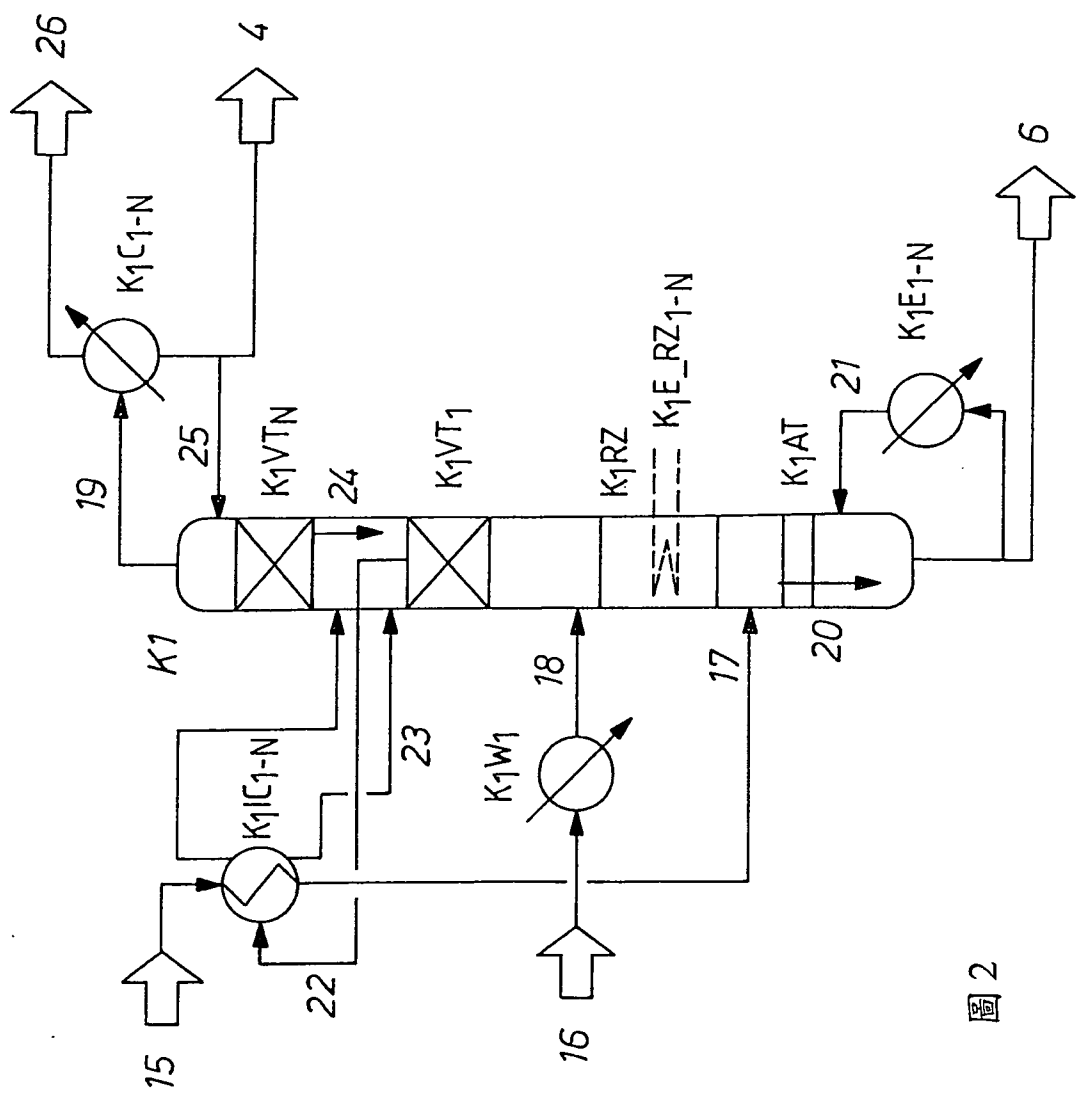


圖 2

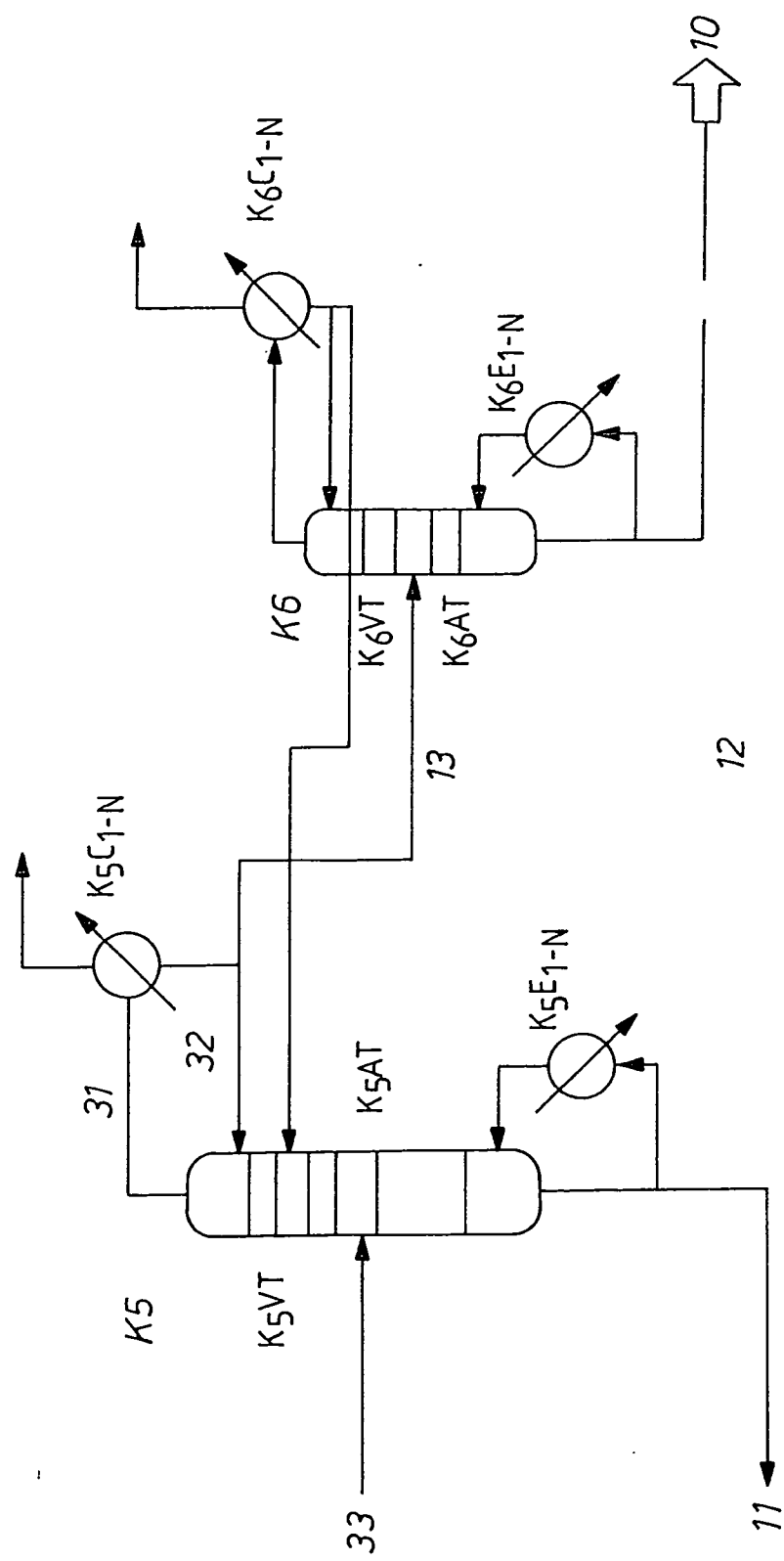


圖 3

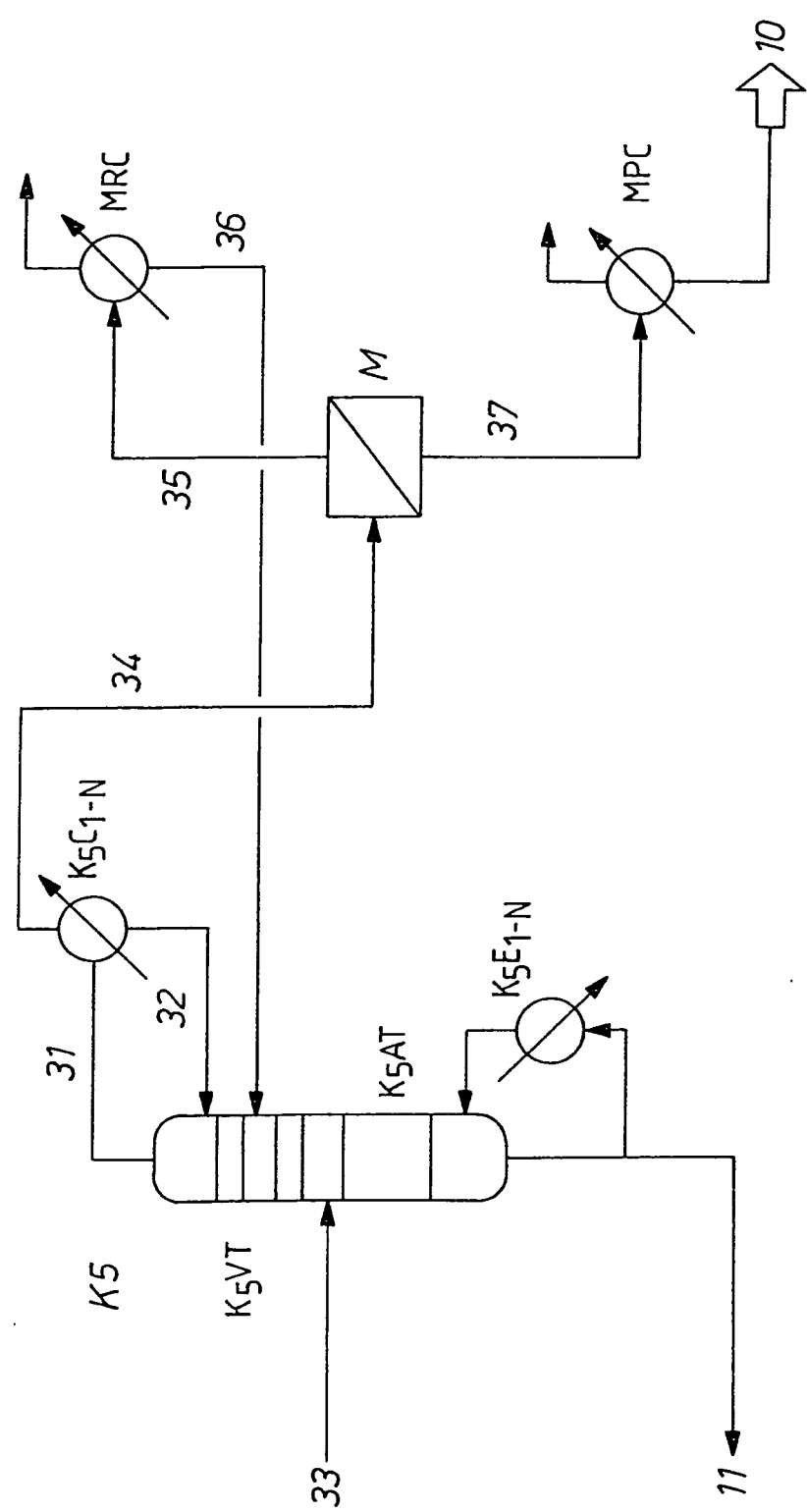


圖 4