



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106458836 B

(45)授权公告日 2019.07.19

(21)申请号 201580030900.3

K.哈伦贝格尔 K.克雷默

(22)申请日 2015.05.05

F.利普斯基 H.卡尼斯 G.德内克  
J.范登艾恩德 W.索姆霍姆

(65)同一申请的已公布的文献号

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

申请公布号 CN 106458836 A

代理人 张华 万雪松

(43)申请公布日 2017.02.22

(51)Int.CI.

C07C 68/02(2006.01)

(30)优先权数据

C07C 68/08(2006.01)

14167764.1 2014.05.09 EP

C07C 69/96(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2016.12.09

(56)对比文件

CN 1168881 A, 1997.12.31, 权利要求1、3、7, 实施例, .

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2015/059774 2015.05.05

CN 103635454 A, 2014.03.12, 权利要求1、8、9, 说明书第0030,0039段, .

(87)PCT国际申请的公布数据

W02015/169775 DE 2015.11.12

审查员 孙颖帼

(73)专利权人 科思创德国股份有限公司

地址 德国勒沃库森

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(72)发明人 K-H.克勒 R.莱贝里希

(54)发明名称

制备碳酸二芳基酯的方法

(57)摘要

本发明涉及在作为催化剂的至少一种任选取代的吡啶或其盐酸盐存在下由单酚和光气或氯甲酸芳基酯制备碳酸二芳基酯的方法,及其回收和再循环到该方法中。该方法至少部分地在液相中进行,而不使用另外的溶剂,其中通过结晶分离出催化剂并回收。

1. 制备碳酸二芳基酯的方法,所述方法通过在作为催化剂的至少一种以游离形式和/或以其盐酸盐形式的任选取代的吡啶存在下单酚与光气和/或至少一种氯甲酸芳基酯的反应进行,其特征在于,

- a) 所述反应在反应器中在1-50巴的压力下进行,
- b) 将反应混合物从反应器转移到适于悬浮结晶的装置中,
- c) 在该装置中,通过降低温度开始悬浮结晶,
- d) 将产生的晶体与残留的含催化剂的母液分离,
- e) 将含催化剂的母液至少部分地再循环到步骤a)的反应器中。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于使用苯酚作为单酚。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,最多10mol%的任选取代的吡啶以游离形式存在。

4. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于,最多1mol%的任选取代的吡啶以游离形式存在。

5. 根据权利要求3所述的方法,其特征在于使用吡啶盐酸盐作为催化剂。

6. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在步骤a)至e)中没有使用水溶液。

7. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,不中和步骤a)中形成的氯化氢。

8. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,蒸馏分离步骤a)中形成的氯化氢。

9. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在步骤c)之前,借助热分离方法调节单酚与碳酸二芳基酯的比例。

10. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在步骤c)中单酚与碳酸二芳基酯的比例为至少0.5:1。

11. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤c)中单酚与碳酸二芳基酯的比例为至少1:1。

12. 根据权利要求10所述的方法,其特征在于,在步骤c)中单酚与碳酸二芳基酯的比例为至少1.5:1。

13. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在步骤c)中使用晶种。

14. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在步骤c)中将温度降至低于70°C。

15. 根据权利要求14所述的方法,其特征在于,在步骤c)中将温度降至低于60°C。

16. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,用单酚或单酚/碳酸二芳基酯混合物洗涤在步骤d)中分离出的晶体。

17. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述晶体包含由单酚和碳酸二芳基酯构成的加合物。

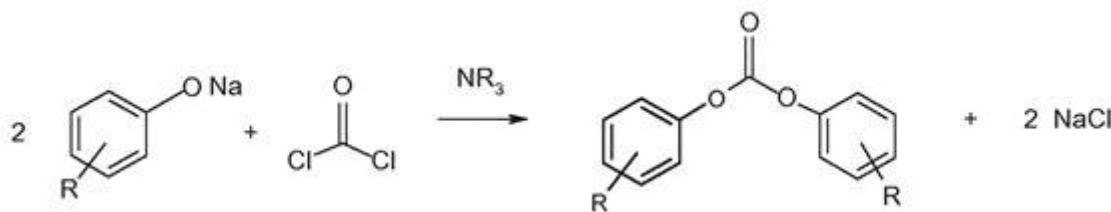
18. 根据权利要求17所述的方法,其特征在于,由所述加合物晶体获得碳酸二芳基酯和单酚。

## 制备碳酸二芳基酯的方法

[0001] 本发明涉及在作为催化剂的至少一种任选取代的吡啶或其盐酸盐存在下由单酚和光气或氯甲酸芳基酯制备碳酸二芳基酯的方法,及其回收和再循环到该方法中。该方法至少部分地在液相中进行,而不使用另外的溶剂,其中通过结晶分离出催化剂并回收。

[0002] 由单酚和光气制备碳酸二芳基酯的方法是已知的。碳酸二芳基酯(例如碳酸二苯酯,“DPC”)的制备通常通过连续方法,通过制备光气和随后在惰性溶剂中在碱和氮催化剂存在下使单酚和光气在界面处反应来进行。

[0003]

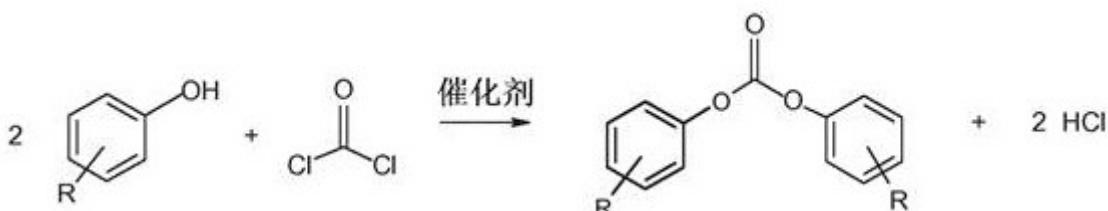


[0004] 原则上在文献中已描述例如通过相界面法制备碳酸二芳基酯,参见例如 Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H.Schnell, 第9卷, John Wiley and Sons, Inc. (1964), 第50/51页。

[0005] 根据相界面法,溶解在溶剂和水中的原料彼此反应。这些方法的缺点在于碳酸二芳基酯与溶剂的蒸馏分离及其重新处理,以及作为废弃产物的含盐水相,其仅具有有限的应用可能性,并且其可能需要非常复杂的后处理步骤。

[0006] 因此,开发了用于一元酚的所谓的直接光气化的方法,其中原料光气和一元酚不是以相界面法在碱金属氢氧化物水溶液存在下,而是在熔体中在催化剂存在下,优选不使用另外的溶剂反应,生成碳酸二芳基酯和氯化氢,而不是氯化钠。

[0007]



[0008] 因此,例如在US 2,362,865 (A)中描述了一种制备碳酸二芳基酯的方法,其通过在170°C至250°C的温度下使用Al或Ti的酚盐直接光气化单酚来进行,但是在此没有描述催化剂的再循环,更不必说分离方法。

[0009] EP 2 371 806 A1中和EP 2 371 807 A1中同样描述了制备碳酸二芳基酯的方法,其通过在20°C至240°C的温度下使用金属卤化物或金属酚盐直接光气化单酚。同样没有描述将催化剂再循环到该方法中。

[0010] EP 1 234 845 A中同样描述了单酚在熔体中在120°C至190°C的温度下与特别纯的光气的反应。作为催化剂,使用了含氮化合物,例如吡啶,用量为基于所用单酚计0.1至10mol%。该出版物也没有给出启示要将催化剂再循环到该方法中。吡啶与氯化氢形成难挥

发的盐(沸点:222-224°C),其不能容易地蒸馏除去。因此,根据EP 1 234 845 A的教导,首先用氢氧化钠水溶液中和该反应混合物,从而可以蒸馏除去由水、游离吡啶和过量苯酚构成的混合物。

[0011] 此外,还有许多另外的专利,例如WO 2008/114750A1、JP 2008-231073 A、JP 2009-114195 A、JP 09-278714 A、JP 09-100256 A、JP 10-245366 A、JP 11-012230 A 其中描述了在均匀溶解的含氮催化剂存在下使单酚在熔体中与光气反应形成碳酸二芳基酯。

[0012] 在JP 10-077250A、JP 09-24278A和EP 1 234 845A中发现可能的再循环催化剂的指示,但没有探讨催化剂与产物的具体分离和对再循环的催化剂的后处理方法。此外,指明了在反应混合物的中和和洗涤过程中供入水溶液,特别是水和/或氢氧化钠水溶液。

[0013] US 5 239 106教导了通过与苯酚1:1的加合物的结晶来从含催化剂的反应溶液中分离碳酸二苯酯。然而,这里没有记载催化剂的分离和催化剂的再循环。

[0014] 这些出版物中都没有对用于将催化剂例如吡啶再循环到工艺中的方法给出令人满意的启示。特别地,在使用碱性水溶液的中和步骤之后,通过水相进行催化剂的分离。

[0015] 特别地,在现有技术中没有给出并未如上述引用的文献中那样用含水添加物中和盐酸从而由含产物的流中分离催化剂的方法的具体实例,用含水添加物中和盐酸具有上述的缺点。

[0016] 这些出版物都没有描述用于制备碳酸二芳基酯的完全不含水和无废水的方法。

[0017] 因此,由现有技术已知的方法不足以满足在经济和生态方面对催化剂再循环的高要求,并且此外不足以确保产物的高纯度,该产物又是进一步化学过程的原材料。

[0018] 然而,对于工业方法而言必须考虑经济方面。催化剂的再循环属于在这点上评价的重要方面之一,因为催化剂的高度排放或甚至完全排放意味着经济上的损失并且导致不希望的环境污染。所形成的废水必须以非常高的耗费进行净化,这对于净水站/厂来说意味着巨大的挑战。在根据现有技术的方法中需要高的技术费用,以能够实现催化剂再循环,或者设计将催化剂部分或完全排放。在这两种情况中均产生额外的废水流。

[0019] 在直接光气化方法中,提供催化剂的有效再循环具有最重要的意义。此外,应尽可能避免使用水溶液,不仅在反应期间而且在后处理时。因为含有有机物质的废水必须首先以复杂的方式净化,然后再除去。

[0020] 因此,技术目的是开发一种根据直接光气化法在单酚的熔体中省去额外的原料如氢氧化钠水溶液和水来制备碳酸二芳基酯的方法,该方法通过减少流的排出(清洗)经济地运行并保持了最终产物的好的品质。

[0021] 现已发现,当使用任选取代的吡啶或其盐作为催化剂时,所形成的盐酸盐、氯化氢和碳酸二苯酯可通过蒸馏和悬浮结晶的组合彼此分离,并且由此可获得高纯度的碳酸二芳基酯。优选省略反应溶液或母液的中和和/或水的添加。这产生特别经济和环保的方法。

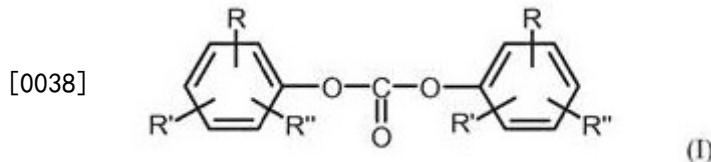
[0022] 因此,本发明的主题是通过在至少一种作为催化剂的任选取代的吡啶(以游离形式和/或以其盐酸盐形式)存在下使单酚与光气和/或至少一种氯甲酸芳基酯的反应制备碳酸二芳基酯,优选碳酸二苯酯的方法,其中

[0023] a) 所述反应在反应器中在1-50巴(绝对)的压力下进行,

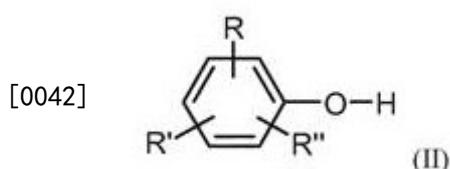
[0024] b) 将反应混合物从反应器转移到适于悬浮结晶的装置中,

[0025] c) 在该装置中,通过降低温度开始悬浮结晶,

- [0026] d) 将产生的晶体与剩余的含催化剂的母液分离，  
 [0027] e) 将含催化剂的母液至少部分地再循环到步骤a)的反应器中。  
 [0028] 优选在步骤a)至e)中的任一步骤中均不使用水溶液。  
 [0029] 步骤a)中的反应优选在高于80°C的温度下进行,以避免以固体形式形成的碳酸二芳基酯的沉淀。原料的反应可以在常压或轻微减压下进行,或者在最高50巴(绝对)的升高的压力下进行。在此,取决于工艺条件,光气可以存在于凝相中或溶解在液相中。根据该方法制备的碳酸二芳基酯由于其高纯度特别适合用于根据熔融酯交换法由碳酸二芳基酯和双酚制备高纯聚碳酸酯。  
 [0030] 在反应中获得的氯化氢可以经受一个或多个纯化步骤,以使其适用于许多其它应用可能性,特别是适用于电化学氧化或热氧化以形成氯。如此获得的氯可与一氧化碳一起用于制备光气;所获得的光气可以用于本发明的方法中。  
 [0031] 在包括步骤b)至d)的多个分离步骤中,将反应条件下为液体的最终产物与副产物和催化剂或其HCl加合物分离。此后,其优选具有大于95%,优选大于99.0%,特别优选大于99.5%的碳酸二芳基酯和任选的苯酚的含量。该最终产物优选主要包含碳酸二芳基酯。在此,如此后处理用于该反应中的催化剂,以使其可以至少部分地再循环到反应中(步骤e))。  
 [0032] 本发明的方法由三个工艺阶段组成:  
 [0033] I. 包括方法步骤a)的反应,  
 [0034] II. 氯化氢后处理(任选),  
 [0035] III. 通过包括方法步骤b)至d)的悬浮结晶进行产物纯化和催化剂分离,由此将回收的催化剂至少部分再循环至阶段I.(步骤e))。  
 [0036] 在工艺阶段I)中,反应,原料在前面的方法步骤中以此方式彼此混合,即存在大体上均匀的光气在熔融的单酚中的溶液;这可以任选地通过在规定的熔融温度下使用升高的压力来实现。  
 [0037] 在本发明范围内制备的碳酸二芳基酯优选是通式(I)的那些,



- [0039] 其中R、R'和R''可以彼此独立地是氢、卤素或者支链或非支链的C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub>–烷基或者支链或非支链的C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub>–烷氧基羰基。优选在式(I)的两侧的R、R'和R''是相同的。  
 [0040] 特别优选碳酸二苯酯。  
 [0041] 在本发明范围内合适的单酚优选是通式(II)的那些,



- [0043] 其中R、R'和R''可以彼此独立地具有通式(I)中提及的含义。  
 [0044] 在本发明范围,“C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>–烷基”表示例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、叔丁基;“C<sub>1</sub>–C<sub>6</sub>–烷基”此外表示例如正戊基、1–甲基丁基、2–甲基丁基、3–甲基丁基、新

戊基、1-乙基丙基、环己基、环戊基、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1-乙基-2-甲基丙基；‘‘C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-烷基’’此外表示例如正庚基和正辛基或正壬基。这同样适用于烷基羧基中的相应烷基。

[0045] 合适的单酚是，例如：苯酚，烷基酚如甲酚、对叔丁基苯酚、对枯基苯酚、对正辛基苯酚、对异辛基苯酚、对正壬基苯酚和对异壬基苯酚，卤代酚如对氯苯酚、2,4-二氯苯酚、对溴苯酚、2,4,6-三溴苯酚，苯甲醚和水杨酸甲酯或水杨酸苯基酯。

[0046] 特别优选苯酚。

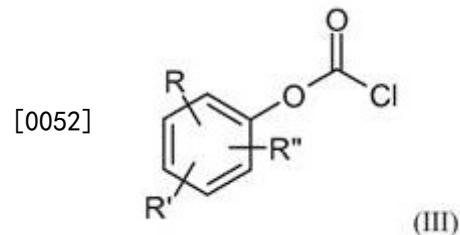
[0047] 所用单酚应具有至少99.90重量%的纯度。

[0048] 原料优选含有小于300体积ppm的水，因为水的存在有利于装置材料的腐蚀。

[0049] 这里使用的单酚除了从外部引入到整个工艺中的酚（来自储罐的所谓的新鲜酚）而外还可以包含来自工艺步骤II) 和III) 的冷凝物流或来自工艺步骤II) 的清洗液流的再循环单酚。这种再循环的单酚可含有来自该方法的不损害该反应的副产物，例如，残余量的碳酸二芳基酯、氯化氢或氯碳酸芳基酯。在所使用的原料的混合物中，单酚优选以基于光气计多于化学计量所需的量存在。单酚与光气的摩尔比可以在1.5:1至4:1的范围内变化，优选摩尔比为2:1至3:1，特别优选摩尔比为 2.5:1至3:1。

[0050] 在下文中，术语“氯甲酸芳基酯”用于指在由单酚和光气制备碳酸二芳基酯时作为中间体形成的化合物。

[0051] 在本发明范围内合适的氯甲酸芳基酯优选是通式(III)的那些，



[0053] 其中R、R'和R''可以彼此独立地具有通式(I)所提及的含义。

[0054] 当通式(III)的氯甲酸芳基酯与通式(II)的单酚反应时，优选R、R'和R''各自在式(I)和(II)中具有相同的含义。

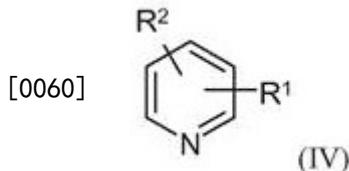
[0055] 特别优选氯甲酸苯基酯。

[0056] 为了避免该制备方法的最终产物中的不希望的副产物，所用光气应具有至少99.80重量%，优选99.96重量%的纯度；四氯化碳的含量应小于50体积ppm，优选小于15体积ppm。

[0057] 根据本发明，使用取代或未取代的吡啶作为催化剂。其可以以游离碱的形式或者完全或部分以其盐酸盐的形式存在。在本发明范围内，“以游离碱的形式”或“以游离形式”意味着吡啶环上的氮不以质子化形式存在。

[0058] 优选最多10摩尔%，特别优选最多1摩尔%的任选取代的吡啶以游离形式存在。其余部分以盐酸盐的形式存在。

[0059] 根据本发明充当催化剂的吡啶优选是通式 (IV) 的那些,



[0061] 其中R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup>可以彼此独立地为H、支链或非支链的C<sub>1</sub>–C<sub>9</sub>–烷基、C<sub>5</sub>–或C<sub>6</sub>–环烷基、OH、OR<sup>3</sup>、NHR<sup>3</sup>或NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup>, 其中R<sup>3</sup>和R<sup>4</sup>彼此独立地表示C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub>–烷基。特别优选R<sup>1</sup>和R<sup>2</sup> 表示H。

[0062] 合适的吡啶类化合物是, 例如吡啶、2-甲基吡啶、3-甲基吡啶、4-甲基吡啶、2-乙基吡啶、3-乙基吡啶、4-乙基吡啶、2-异丙基吡啶、3-异丙基吡啶、4-异丙基吡啶、2-丁基吡啶、4-叔丁基吡啶、2,3-二甲基吡啶、2,4-二甲基吡啶、2,5-二甲基吡啶、2,6-二甲基吡啶、3,4-二甲基吡啶、3,5-二甲基吡啶、3,4-二乙基吡啶、3,5-二乙基吡啶、3-乙基-4-甲基吡啶、2-(3-戊基)吡啶、4-(3-戊基)吡啶、2-二甲基氨基吡啶、4-二甲基氨基吡啶、2-甲氧基吡啶、2,6-二甲氧基吡啶、4-环己基吡啶、4-(5-壬基)吡啶、4-苯基丙基吡啶和2-羟基吡啶.

[0063] 特别优选吡啶。

[0064] 在一种特别优选的实施方式中, 所述催化剂是吡啶盐酸盐。

[0065] 根据本发明待使用的催化剂可以以基于存在的单酚计0.001mol%至10mol%的量, 优选以0.01mol%至5mol%的量来使用。

[0066] 催化剂用作单酚熔体中的溶液。根据本发明, 这样的溶液含有至少部分量的从工艺阶段III), 有或没有单独的催化剂后处理, 再循环到作为工艺阶段I)的反应中的催化剂。因此, 对于将催化剂再循环到工艺阶段I)中而言, 催化剂后处理不是绝对必要的, 但完全可能。

[0067] 催化剂的添加最早在原料完全混合之后, 优选在反应器中进行, 以避免混合期间原料过早反应并因此在不合适的工艺阶段中过早产生氯化氢。

[0068] 来自工艺阶段III)的催化剂量的再循环可以任意地频繁进行; 在连续方法中, 可以优选将部分量的催化剂连续再循环, 而任选地将部分量排放出工艺回路, 以预防催化剂的污染或考虑可能的催化剂的失活。在需要时, 可以将新鲜的催化剂加入到再循环的催化剂量中。在一个优选的实施方案中, 至少25重量%的催化剂, 特别优选至少50重量%, 非常特别优选至少75重量%, 尤其非常特别优选至少85重量%的催化剂被再循环。然而, 在一个优选的实施方案中, 最多99重量%的催化剂, 优选最多95重量%的催化剂被再循环。

[0069] 原料单酚和光气以上述摩尔比或上述优选摩尔比彼此混合, 其中单酚总是作为熔体存在, 光气根据占主导的压力为气态或液态。在常压和高于60°C的温度下, 主要存在两相的气/液混合物, 因为光气在单酚中的溶解度也如在碳酸二芳基酯中一样, 随着温度的升高而降低。

[0070] 因此, 在反应相中的熔融单酚和光气的混合物必须非常强烈地混合再分散, 以通过相界面的足够的更新来确保原料的充分反应。作为替代方案, 光气与苯酚的反应可以在均匀的凝相中得以明显提高(由于与气态光气和液态酚的两相混合物相比, 酚中光气的浓度增加)。温度提高还对反应速率具有加速作用, 因此在100°C至250°C, 优选110°C至220°C范围内的升高的温度可能是有利的。然而, 由于这样的温度, 如上所述, 对光气在苯酚中的溶解度起相反作用, 因此在压力下在升高的温度下进行反应是特别有利的。

[0071] 因此,将原料在升高的温度下在常压下,优选在最高50巴(绝对)的升高的压力下,特别优选在最高30巴(绝对)的升高的压力下,非常特别优选在压力为4-25巴(绝对)的压力下彼此混合并反应。混合区中的温度应该至少为单酚的熔点,但是反应温度在100°C至250°C的范围内是有利的。

[0072] 在原料基本上完全混合之后,优选将上述催化剂之一,优选以优选量作为单酚中的溶液加入到混合物中。由于在上述温度和压力下单酚与光气的催化反应生成作为中间体的氯碳酸芳基酯进行得非常快,裂出解气态氯化氢,因此该反应可以优选以多个阶段进行。该反应可以在绝热条件下进行,因为其仅具有轻微的热效应。在第一阶段中,所谓的主反应器,特别是在升高的压力下和优选在120°C至230°C的温度下,特别优选在130°C至210°C的温度下,对于制备碳酸二苯基酯而言非常特别优选在170°C至200°C的温度下,和在反应器液体停留时间为15至120分钟,优选45至90分钟的情况下,除了已经进一步反应的碳酸二芳基酯之外,主要产生氯碳酸芳基酯。在第二阶段中,在所谓的后续反应器中,氯碳酸芳基酯在优选为170°C-250°C的稍高的温度下,特别优选190°C-230°C,非常特别优选200°C-210°C,在反应器停留时间为15至120分钟,优选45至90分钟的情况下,与尚存的单酚反应,生成碳酸二芳基酯。这里,在所谓的后续反应器中的第二阶段中的压力也可以降到2至20巴。这种压力的降低可有利地以所谓的闪蒸阶段提供,其中,作为压力降低的结果,在主反应器中形成的氯化氢气体可以从反应熔体中特别好地分离出来。在后续反应器中的第二反应阶段之后也可任选进行一个用于分离出残余量的氯化氢的闪蒸阶段。

[0073] 优选连续反应器非常适合作为用于原料在所示反应条件下反应的反应器,但是也可以使用搅拌釜作为间歇反应器。特别好适合的连续反应器是例如搅拌釜级联、泡塔、塔板塔、填料塔或具有用于混合反应介质的固定内部构件的塔或反应蒸馏塔。

[0074] 这些塔也可以彼此组合,例如具有叠加的精馏塔的泡塔,在这种情况下,与上述的原料的混合物不同,原料可以在塔组合的不同位置分别引入。因此,例如,在上述塔组合的情况下,可以将光气引入下部的泡塔中,而将单酚与催化剂一起引入上部的具有约十个理论塔板的精馏塔中。形成的碳酸二芳基酯从泡塔中取出。

[0075] 原料的相应分别计量加入也可以在反应蒸馏塔中如此进行,以将光气在塔的中部引入,单酚与催化剂一起在塔的顶部引入。反应混合物从塔底取出。这种塔可具有至少5个,优选约20个塔板。

[0076] 在反应器的另一个任选的实施方案中,原料可以在主反应器中在1至25巴(绝对)的压力下在足够高,任选较长的停留时间但是较低的温度下在优选120°C至190°C,特别优选160°C至180°C的反应器的下部中完全反应。在反应器的上部中需要另外的加热,以便在那里实现稍微较高的至250°C,优选至230°C的温度。随后可以通过闪蒸或另外的脱气技术使反应混合物基本上脱气并分离低沸物。

[0077] 特别优选的是如上所述的原料混合物从底部向上通流过其中的泡塔。这里,气态氯化氢在泡塔的塔顶取出,并且反应混合物在塔身(Kolonnen-Schafft)的上端取出。将其通过塔的底部加入到用作后续反应器的下一个泡塔中。从最后的泡塔中将完全反应的反应混合物在停留反应器的末端取出,并进料到随后的工艺阶段III)中,通过悬浮结晶进行产物纯化和催化剂分离。在每种情况下在泡塔的顶部取出的氯化氢气体在随后的工艺阶段II),氯化氢后处理中纯化。氯化氢的进一步的分离也可通过在闪蒸器中减压和随后增压,在各

个阶段之间进行。

[0078] 装置材料必须符合在高温下对氯化氢和光气的耐受性的高要求,并且优选选自下述材料:黑钢、不锈钢、钢合金、镍基合金(例如Hastelloy C)、陶瓷、石墨、涂覆有搪瓷的材料、PTFE-覆层材料。

[0079] 可选工艺阶段II),氯化氢后处理的目的是分离和纯化副产物氯化氢。为此,收集在反应A)中产生的气相,并将氯化氢气体与其它组分分离,所述其它组分可任选地再循环用于形成碳酸二芳基酯的进一步反应。可将副产物氯化氢蒸馏,以提高纯度。此外,可以混入来自工艺阶段III)的气态子流。

[0080] 在工艺阶段II)中,将来自工艺阶段I)的含HCl的料流合并并一起纯化。在此优选不中和氯化氢。低沸点组分中的主要产物是94重量%或更多的氯化氢气体;副产物是过量使用的单酚,多于3重量%,以及痕量的氯碳酸芳基酯、碳酸二芳基酯和光气,以及作为光气的副产物的痕量的一氧化碳和四氯化碳。副产物可以通过不同的步骤与主要产物氯化氢基本上分离,由此得到具有大于99.0体积%,优选大于99.8体积%的纯度和光气和/或氯碳酸酯的残余含量小于1000体积ppm,优选小于500体积ppm的氯化氢气体。氯化氢中有机化合物的含量同样应小于1000体积ppm,优选小于50体积ppm;特别地,含氯的烃的含量应小于50体积ppm。

[0081] 该目的通过下面描述的一个或多个步骤来实现。该目的优选通过多级工艺来实现。氯化氢的分离优选通过蒸馏进行。

[0082] 在所谓的第一冷凝阶段,将沸点高于氯化氢的副产物在合适的温度下冷凝出来。在此,尤其将以较高浓度存在的较高沸点的组分,如单酚和碳酸二芳基酯从氯化氢气体中基本上除去,其可以再循环到反应中。当在较低的温度之外任选还使用升高的压力时,这种分离特别好地成功。在第一冷凝阶段中的优选温度为至少80°C,对于制备碳酸二苯基酯而言,特别优选90°C。压力优选设定在8至25巴(绝对)的范围内,并且对于制备碳酸二苯基酯而言特别优选的压力为12巴(绝对)。来自氯化氢气流的副产物的冷凝也可以任选地在不同温度和/或压力下多级进行。

[0083] 如果足够低的温度或足够高的压力在技术上不能实现或难以实现,也可以跳过第一冷凝阶段,以便在后续的所谓的HCl洗涤阶段中在合适的装置中将副产物与熔融的碳酸二苯基酯一起从氯化氢流中洗出。如果该HCl洗涤阶段是用于跳过第一冷凝阶段的氯化氢的第一纯化阶段,则该HCl洗涤阶段也可以多个阶段构成并且在不同的降低的温度水平下运行,以提高洗涤的效率。在此,特别是单酚非常好地溶解在碳酸二芳基酯中。当用于洗涤的碳酸二芳基酯例如在随后的工艺阶段III),碳酸二芳基酯后处理中的合适的位置取出时,痕量的氯碳酸酯和光气也可以在该方法步骤中反应形成碳酸二芳基酯。原则上,该工艺阶段的每个碳酸二芳基酯流直至蒸馏过的碳酸二芳基酯均适用于HCl洗涤阶段,对于所提及的有机氯化合物的反应而言可能有利的是,从工艺阶段 III)中取出含催化剂和苯酚的碳酸二芳基酯流用于HCl洗涤阶段,以便能够在短时间内使仍然存在于氯化氢气体中的有机氯化合物反应。

[0084] 一种这样的合适的碳酸二芳基酯是离开工艺阶段I)(反应)的粗制的碳酸二芳基酯,将其引入到工艺阶段III)(碳酸二芳基酯后处理)的第一阶段以进一步后处理。在该碳酸二芳基酯中存在足够量的催化剂和单酚。作为替代方案,可以将蒸馏过的碳酸二芳基酯

以任意方式用于HCl洗涤阶段,因为待洗出的副产物在DPC中的物理溶解度足够高。然而,优选使用纯的蒸馏过的碳酸二芳基酯用于HCl洗涤阶段。为了在HCl洗涤阶段中使有机氯化合物反应,同样也可以使用单酚替代碳酸二芳基酯作为洗涤介质,因为待洗出的副产物在单酚中的物理溶解度也足够高。所述单酚可以是例如单酚原料流的子流。如果希望的是氯酯或光气生成碳酸二芳基酯的反应,则用于洗涤的单酚可以以任意方式含有催化剂。用碳酸二芳基酯或用单酚进行的HCl洗涤优选在高于碳酸二芳基酯的熔点的温度下进行;在制备碳酸二苯基酯时,特别优选80-95°C的熔融温度。HCl洗涤可以在常压下或在8至25巴(绝对)升高的压力下进行;在制备碳酸二苯基酯时,特别优选12巴(绝对)。

[0085] 在这种洗涤中,可以获得纯度大于99.8重量%的氯化氢气体。光气的比例优选低于500体积ppm,氯甲酸酯的比例低于检测限,并且酚含量降至低于10体积ppm。

[0086] 该HCl洗涤阶段不是绝对必要的,并且也可以在其它工艺步骤彼此任意组合的情况下被跳过。

[0087] 氯化氢蒸馏特别好地适合用于获得高纯度的氯化氢气体。为了能够能量有效地进行这种蒸馏,在前置的第二冷凝阶段中将待纯化的氯化氢先冷却至较低的温度是合适的,但不是绝对必要的。如果省略该阶段,则在随后的氯化氢蒸馏中在低温下需要相应更高的能量。在该第二冷凝阶段中,其还可以任选地在多个不同的温度和/或压力水平下操作,仍然包含在氯化氢气体中的痕量的较高沸点的副产物被分离出来,特别是在使用范围为8至25巴(绝对)的较高压力的情况下,在碳酸二苯基酯的情况下优选12巴(绝对)。取决于技术情况,温度可以在+25°C至负50°C的非常宽的范围内变化。如果在HCl洗涤阶段中用单酚进行洗涤,则第二冷凝阶段是非常特别值得推荐的,因为以这种方式可以明显降低HCl气流中存在的单酚的浓度,并因此减轻HCl蒸馏的负担。如果省略第二冷凝阶段,则在HCl蒸馏中对能量需求的要求相应地就高许多。冷凝物同样可以,如在第一冷凝阶段中那样,进料到反应中。

[0088] 作为工艺阶段II)中氯化氢后处理的第四和最后阶段,在一种特别优选的实施方式中,氯化氢蒸馏特别好地适用于制备高纯度氯化氢。它应该优选在升高的压力下进行,因为否则用于设定替代所需的足够低的温度的能量消耗将会不成比例地高。如果前面的纯化阶段要在常压下进行,则非常值得推荐的是最迟在此纯化阶段将氯化氢流压缩至8至25巴(绝对)的较高的压力;对于制备碳酸二苯基酯而言,特别优选12巴(绝对)。在这些条件下可以得到纯度为99.95重量%的氯化氢气体。

[0089] 工艺阶段II)中的氯化氢纯化的所有四个上述阶段,以所述的顺序,根据本发明特别好地适合用于制备高纯度氯化氢气体。遵守特定顺序或实施所有的工艺阶段并非是绝对必要的,而是取决于从反应中分离出的氯化氢的污染程度和作为最终产物的氯化氢气体的所需纯度。因此,任选完全可以用个别的纯化阶段或单个纯化阶段获得所需的结果,如下文中在HCl蒸馏的实施例中所述。

[0090] 如果来自工艺阶段I)(反应)的进料流没有预先纯化地直接进料到氯化氢蒸馏,则在相同的温度和压力条件下同样可以获得具有99.95重量%的纯度的氯化氢气体。

[0091] 纯化阶段的组合完全可以以特定的,但独立于上述列举的顺序进行,以获得特定的纯度。

[0092] 作为用于进行第一和第二冷凝阶段的装置,合适的是具有对于工艺条件而言足够

高的热交换表面积的经典冷阱和用于将冷凝物进料到反应中的装置。这种冷阱还可以被建成多级并且可以任选调节成不同的温度。合适的用于HCl洗涤阶段的装置尤其是连续运行的装置,如泡塔、钟罩形托盘板蒸馏塔、含有无规填料的塔(Füllkörper-Kolonnen),含有有序填料的塔(Packungs-Kolonnen),具有固定内部装置的塔,其中洗涤液体从上逆着上升的氯化氢气体输送。连续运行的搅拌装置,例如混合沉降器,或者不连续运行的搅拌装置原则上也是合适的。

[0093] 氯化氢蒸馏可以在具有合适的塔内部装置的常规蒸馏塔或精馏塔中进行。

[0094] 用于上述装置的材料必须符合在高温下对氯化氢的耐受性的高要求,并且优选选自下述材料:黑钢、不锈钢、钢合金、镍基合金(例如Hastelloy C)、陶瓷、石墨、涂覆有搪瓷的材料、PTFE-覆层材料。

[0095] 在工艺阶段III),产物纯化和催化剂分离中,收集在反应I)中形成的较高沸点的组分,分离并将催化剂,以游离碱的形式或以盐酸盐的形式,再循环到反应中。在此,主要产物被纯化到如此程度,以至于获得纯度大于99.0重量%,优选大于99.8重量%,特别优选大于99.95重量%的碳酸二芳基酯。

[0096] 已经发现,可以借助悬浮结晶步骤从反应混合物中分离和再循环催化剂。优选在结晶之前插入热分离步骤,特别优选蒸馏分离步骤与悬浮结晶步骤的组合。借助蒸馏分离步骤可以调节用于随后的悬浮结晶(步骤c)的单酚与碳酸二芳基酯的比例。

[0097] 在步骤c)中使用的溶液中单酚与碳酸二芳基酯的比例优选为至少0.5:1,特别优选至少1:1,非常特别优选至少1.5:1。

[0098] 在一种优选的实施方式中,在步骤a)中获得的溶液中单酚与碳酸二芳基酯的比例为至少0.5:1,特别优选至少1:1,非常特别优选至少1.5:1。

[0099] 在另一种优选的实施方式中,在步骤c)之前借助热分离方法将单酚与碳酸二芳基酯的比例调节到至少0.5:1,特别优选至少1:1,非常特别优选至少1.5:1。

[0100] 根据本发明,通过降低温度开始步骤c)中的悬浮结晶。在此优选将温度降至低于70°C,优选低于60°C。

[0101] 图1给出了该工艺阶段的图形总览。

[0102] 在液体反应混合物的第一分离步骤中,在脱气阶段中将溶解的氯化氢基本上分离。这可以用闪蒸器(图1中的A)、蒸馏塔、这些装置的组合或另外的常规脱气技术(例如汽提)来实现。

[0103] 优选使用闪蒸阶段(A),其中通过压降使溶解的氯化氢脱气。在此,选择20毫巴至1巴(绝对)的压力和140°-205°C的温度,优选0.1巴至1巴(绝对)的压力和165-205°C的温度,特别优选0.3-0.7巴(绝对)的压力和180-200°C的温度。

[0104] 或者,可以使用在200毫巴至2巴(绝对),优选0.5巴至1巴(绝对),特别优选0.8-1.0巴(绝对)的压力下运行的蒸馏塔用于氯化氢的分离。

[0105] 在闪蒸器的蒸气相中或在蒸馏塔的顶部获得氯化氢、单酚和游离的任选取代的吡啶的混合物。该混合物优选在工艺阶段II中加入到用于气体后处理的主气流中。

[0106] 闪蒸器或塔的塔底物基本上不含氯化氢,并且在该优选变型中,单酚含量低。因此,塔底物由碳酸二芳基酯、单酚、任选取代的吡啶,以游离形式和以盐酸盐的形式,和副产物组成。

[0107] 在另外的变型中,可以将闪蒸阶段和蒸馏塔组合用于分离氯化氢,或者可以使用另外的脱气技术(例如汽提)。作为替代,也可以省略第一分离步骤。然而,这不是优选的,因为由此产生对于第二分离步骤而言较大的工艺流,并且运送到另外的分离阶段中的氯化氢会造成腐蚀问题。

[0108] 在第二分离步骤中,通过悬浮结晶从清除了氯化氢的含碳酸二芳基酯的反应溶液中回收催化剂,由此得到含有催化剂体系的母液和晶体。可将该母液至少部分地再循环到用于制备碳酸二芳基酯的反应器中或者进一步后处理。优选至少部分地后处理该母液,并将后处理过的母液至少部分地再循环到用于制备碳酸二芳基酯的反应器中。可以将晶体后处理成纯的碳酸二芳基酯和纯的单酚。

[0109] 在本发明的方法中,取出来自反应部分I)的反应溶液,并且以反应产物的悬浮结晶,任选地通过用碳酸二芳基酯-单酚-加合物晶体给反应溶液接种,获得含催化剂的母液。可能的残余催化剂可以从晶体中用无水洗涤溶液,优选碳酸二芳基酯和芳族羟基化合物的混合物洗涤。如此除去催化剂体系和其它杂质的晶体(其由碳酸二芳基酯和芳族羟基化合物的混合物构成)可以通过结晶或蒸馏而没有损失地后处理成高纯度的碳酸二芳基酯,并且可以将含有催化剂体系的反应溶液再循环到反应器中。随后可将洗涤溶液不经进一步处理地进料至反应中,作为芳族羟基化合物的进料补充。

[0110] 令人惊奇地发现,在碳酸二芳基酯/单酚体系的情况下,晶体的组成取决于反应溶液的碳酸二芳基酯含量而改变,并且仅在非常窄的浓度范围内产生1:1的加合物。

[0111] 优选从反应溶液中通过结晶仅分离出通过反应新形成的并且是洗涤晶体所需的量的碳酸二芳基酯。

[0112] 将剩余量的碳酸二芳基酯与母液的其它成分一起送回反应器中。没有发生对催化剂体系的热损害,这将催化剂失活减至最小。

[0113] 对于本发明的方法,可以使用结晶技术,其详细描述在例如Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) 91页及其以后几页中。常用的搅拌釜结晶器,参见Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) 第95页,可以根据Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,卷B 2,Unit Operations I (1988),第25章:Stirring中的方法和建议来确定尺寸。这些方法间歇或连续进行。所有装置具有热交换表面和冷却剂回路;下面给出的温度是从热交换表面回流的冷却剂的温度。

[0114] 图1显示了本发明方法的一个特别优选的实施方式。图1中的字母具有以下含义:

[0115] A:闪蒸阶段

[0116] B:循环冷却器

[0117] C:结晶器

[0118] D:转鼓式过滤机

[0119] E:熔化器

[0120] 数字1-14具有以下含义:

[0121] 1:反应混合物

[0122] 2:闪蒸阶段的蒸汽

[0123] 3:闪蒸阶段的塔底物

[0124] 4:结晶器-泵送出循环冷却器

- [0125] 5:结晶器-泵送入循环冷却器
- [0126] 6:固体+母液至过滤
- [0127] 9:洗涤剂
- [0128] 10:母液+洗涤液再循环
- [0129] 11:固体(产物)
- [0130] 12:清洗以排出副组分
- [0131] 13:再循环到反应中
- [0132] 14:产物。

[0133] 下面的实施例用来进一步解释本发明,而不应被视为任何限制。

[0134] 实施例:

[0135] 将碳酸二苯基酯(DPC)、苯酚、吡啶盐酸盐(氯化吡啶鎓,在后文中也称为“吡啶·HCl”或“Py·HCl”)和Salol(水杨酸苯基酯,苯酚的直接光气化的副产物)的不同的混合物引入借助夹套调温的搅拌器结晶器中。将该溶液缓慢冷却到55°C直至结晶开始。随后保持温度恒定,直到结晶停止。将混合物在调节过温度的抽滤器上过滤。获得的晶体在50°C下与纯苯酚混合,随后滤出。重复该洗涤过程。通过气相色谱法确定所获得的晶体的组成。

[0136] 实施例 1: 苯酚/DPC比例 1:1, 1.8重量%的吡啶·HCL:

	质量 [g]	进料组成 [重量%]	第2次洗涤后晶体的组成
			[重量%]
苯酚	140.48	29.9	31.5
PyHCl	8.64	1.8	0.39
DPC	319.6	68.0	68.1
Salol	1.28	0.3	0.0
合计	470		

[0138] 在使用1:1的苯酚/ DPC比时,如预期的那样,基本上结晶出具有约70/30的质量比的DPC /苯酚加合物。在该实验中,可显著贫化催化剂PyHCL。

[0139] 实施例 2: 苯酚/DPC比例 0.68:1, 4重量%的吡啶 HCL:

	质量 [g]	进料组成 [重量%]	第2次洗涤后晶体的组成
			[重量%]
苯酚	105	22.0	19.2
PyHCl	19.2	4.0	0.72
DPC	351.6	73.7	80.0
Salol	1.2	0.3	0.0
合计	477		

[0141] 在使用0.68:1的苯酚/ DPC比时,基本上结晶出纯的DPC - DPC /苯酚的质量比为约80/20。在该实验中,同样可以显著贫化催化剂PyHCl。

[0142] 实施例 3: 荚酚/DPC比例 1.68:1, 4重量%的吡啶 HCl:

[0143]	质量	进料组成	第2次洗涤后晶体的组成
	[g]	[重量%]	[重量%]
苯酚	260	41.1	34.0
PyHCl	19.2	3.0	0.02
DPC	351.6	55.6	66.0
Salol	1.2	0.2	0.0
合计	632		

[0144] 在使用1.68:1的苯酚/ DPC比时,基本上结晶出DPC /苯酚加合物 – DPC /苯酚的质量比为约80/20。在该实验中,同样可以显著贫化催化剂PyHCl。

[0145] 这些实施例表明,不依赖于所使用的苯酚/ DPC比,可结晶出DPC或DPC /苯酚加合物,其中甚至以实验室规模可以几乎完全贫化晶体中的催化剂,并从而贫化母液中的。

[0146] 因此,为此可使用悬浮结晶法,其达成了将吡啶-HCl催化剂从反应溶液中分离及其再循环至工艺阶段I)的目的。

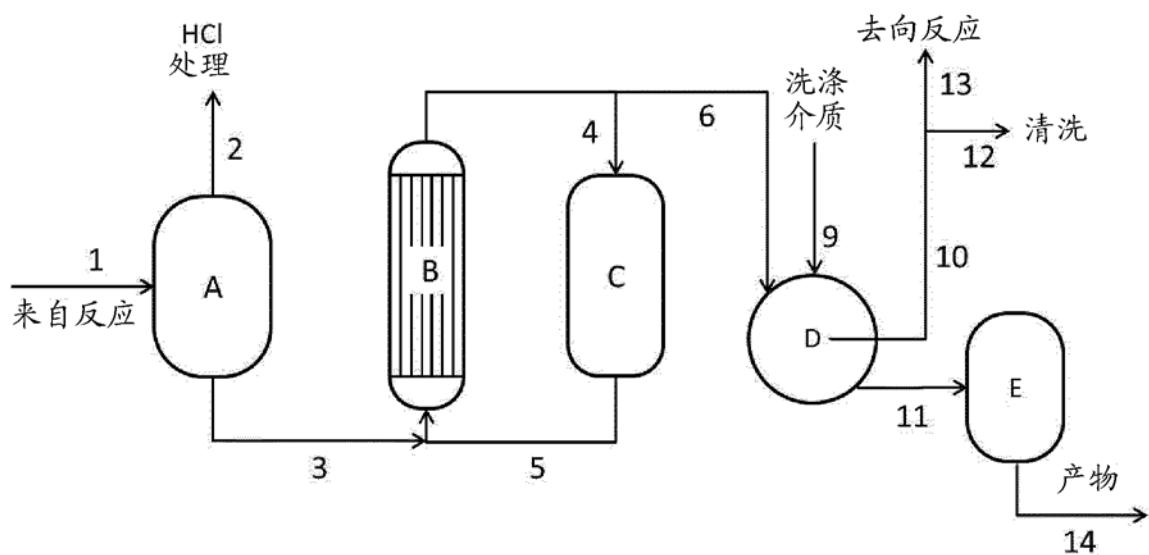


图 1