

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C07C 68/02

C07C 69/96

## [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94116463.2

[45]授权公告日 2000年11月15日

[11]授权公告号 CN 1058481C

[22]申请日 1994.9.28 [24]颁证日 2000.8.12

[21]申请号 94116463.2

[30]优先权

[32]1993.9.28 [33]DE [31]P4332979.9

[73]专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 P·奥姆斯 N·舍恩

H·-J·布什

[56]参考文献

US-A-5239105 1993.8.24 C07C68/00

WO-A-9106526 1991.5.16 C07C68/02

审查员 赵霞

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 齐曾度

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 生产芳基碳酸酯的方法

[57]摘要

具有芳香酯基的碳酸酯可以通过芳香单羟基化合物与光气反应或与芳香单羟基化合物的氯甲酸酯反应来生产,该反应在 50~350℃ 温度范围及在有门捷列夫周期表中 IVB 组的金属氧化物多相催化剂存在下进行。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

## 权利要求书

---

1. 一种通过芳香族单羟基化合物与光气或与芳香族单羟基化合物的氯甲酸酯反应来生产芳基碳酸酯的方法，其特征在于该反应是在 $50 \sim 350$  °C温度范围和 $0.2 \sim 20$  巴压力下及在一种或多种门捷列夫周期表中IVB组金属的氧化物作为多相催化剂的存在下进行的。

2. 权利要求1的方法，其特征在于使用按BET方法测定其表面积为 $2 \sim 500$   $\text{m}^2/\text{g}$ 的一种或多种门捷列夫周期表中IVB组金属的氧化物作为催化剂，在不完全连续操作的情况下，所述催化剂的用量为一羟基化合物重量的 $0.5 \sim 100$  %。

3. 权利要求1或2的方法，其特征在于使用所述催化剂，使得在完全连续操作的情况下，每克所述催化剂每小时负载 $0.1 \sim 20$  g单羟基化合物。

# 说明书

---

## 生产芳基碳酸酯的方法

本发明涉及一种具有芳香酯基的碳酸酯的生产方法，该方法在有一种或多种门捷列夫周期表中IVB组的金属氧化物作为多相催化剂存在下通过芳香单羟基化合物与光气反应或与芳香单羟基化合物的氯甲酸酯反应，同时消除氯化氢。

具有芳香酯基的碳酸酯适用于用熔融酯化方法来生产聚碳酸酯和适用于生产尿烷，并且还是制备药物和植物保护活性物质的中间体。

已知芳基碳酸酯可通过芳香羟基化合物的相界面光气化作用（Schotten-Baumann反应）得到。在该方法中，使用溶剂和苛性碳酸钠溶液是不利的，因为部分光气或氯甲酸酯可能会发生皂化从而导致形成碱性水溶液。在任何情况下，都会得到大量食盐付产物。另外，还必须小心地回收溶剂。

为此，US-A-2837555建议了一种有氯化四甲基铵催化剂存在的没有共溶剂的缩合反应。但是，其所需的催化剂量相当大。为获得经济的反应收率，该方法通常须使用5~7%（重量）的催化剂（相对于苯酚的用量）来进行，并且180°C~215°C的反应温度伴随有热不稳定的氯化四甲基铵分解的危险，而且，随后还必须通过水洗除去催化剂，由此催化剂回收是相当复杂的。此外，所消耗的光气量也远比化学计算所需的量多得多。

据另一种方法（US-A-3,234,263），在大量碱（碱土）金属

化合物与叔氮碱催化剂存在下，通过加热氯甲酸苯酯得到二芳基碳酸酯。但是，该方法具有采用高温的缺点，并且仅为获得经济上大约合理的反应时间，催化剂如碱（碱土）金属化合物须部分溶解。在该方法中，在CO<sub>2</sub>形成中损失了一半起始量的光气。另外，还须在一个单独的方法步骤中合成氨基甲酸酯。

根据CA-A-2058 359 (US-P-5 167 946)，在铝化合物存在下，通过芳香羧基化合物的光气化作用可以得到二芳基碳酸酯，所述铝化合物在反应条件下至少是部分溶解的或者被转化成可溶的三氯化铝，且其作用方式明显地象多相催化剂（参见US-A-2 362 865第1栏第45至53行）。由于那一原因（溶解性），三氯化铝也是尤其优选的。尽管得到的收率很高，但要将催化剂从产物中分离是困难的。甚至在蒸馏期间必须考虑这类化合物的某些挥发性，及由于这些铝化合物产生的热分解，这些都会导致产生杂质，产物质量下降及收率的损失。类似的论述适用于US-A-2, 362, 865的方法，该文献也引证了钛、铁、锌和锡金属或它们的可溶盐，尤其是氯化物和酚盐的用途。

因此，使用多相不溶性催化剂是有理由的，即可大大简化反应混合物的后处理。对其已提出了建议。由此，据EP-A-516 355的教导，尤其推荐三氯化铝，它可任意地用于载体如硅铝酸盐。然而，由于氟或氢氟酸的处理，使氟化铝的合成非常复杂且昂贵。另外，WO 91/06526 中描述了多孔性载体上的金属盐作为催化剂用于本发明反应。因为从实施例中可明显看出，用此类催化剂，仅在气相下，苯酚的完全连续光气化作用是可能的，但这伴随着相当高的反应温度及敏感的氯甲酸酯分解的危险。很明显，苯酚的光气化作用不能使用这些催化剂在液相下进行，因为热的液态酸能浸出活性催化剂组份。

因此，本发明的目的在于开发简单的、易于接受的、活性的多相催化剂。

现已发现门捷列夫周期表中IVB组金属氧化物是光气或氯甲酸酯与芳香族羟基化合物反应的优异催化剂。这是特别令人惊奇和意想不到的，因为根据WO 91/06526的先有教导，已知这类化合物是惰性的。其中没有提及用于本发明目的的催化活性。相反，提及了氧化钛和氧化锆优选作为抵抗剂或惰性支持材料。

因此，本发明提供了一种通过芳香族单羟基化合物与光气或与芳香族单羟基化合物的氯甲酸酯反应生产芳基碳酸酯的方法，其特征在于该反应是在50~350°C温度范围下，任意地在0.2~20巴压力下及在存在有门捷列夫周期表中IVB组的金属氧化物为多相催化剂的条件下进行的。

本发明的方法具有极大的优点，即该催化剂可被简单地分离出来，没有杂质残留在粗反应产物中。结果，大大地简化了后处理。

用于本发明方法的芳香族单羟基化合物是下式(I)的化合物：



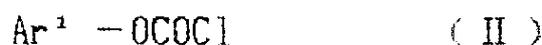
其中Ar<sup>1</sup>表示苯基、萘基、蒽基、菲基、2,3-二氢茛基、四氢萘基、或具有1或2个选自N、O和S杂原子的5-或6-元芳香杂环化合物的基团；其中所述的碳环或杂环基团可被1或2个取代基例如直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷基、直链或支链的C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>烷氧基所取代，所述取代基又可被苯基、氰基或卤素例如F、Cl、Br取代；并且其中所述的杂环基团可与另一稠合的苯环相连。

式 ( I ) 的芳香族单羟基化合物的例子是：苯酚；邻、间或对甲基苯酚；邻、间或对异丙基苯酚；相应的卤代或烷氧基酚，例如对氯苯酚或对甲氧基苯酚；萘、蒽和菲的单羟基化合物；及 4 - 羟基吡啶和羟基喹啉。优选使用取代或未取代的酚，特别是苯酚本身。

本发明方法可以使用光气或芳香族单羟基化合物的氯甲酸酯来进行。在使用光气的情况下，首先形成该氯甲酸酯，该生成的氯甲酸酯再被反应混合物中另外的芳香族单羟基化合物转化成二芳基碳酸酯。

如果一个反应是以氯甲酸酯和一种芳香族单羟基化合物开始的，则可获得对称的或非对称的碳酸酯。

因此，适用于本发明方法的芳香氯甲酸酯是下式 ( II ) 的化合物



其中  $\text{Ar}^1$  的定义与式 ( I ) 中的定义相同。

适用于本发明目的的金属氧化物是钛、锆和铪的氧化物。在各种情况下，它们可以以晶体形式存在于各种改良中。它们可以是完全或部分无定形态的。

此类金属氧化物和其来源，及此类化合物的生产方法被描述于下列文献中：Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Edition, volume 17, p. 801 ff, volume 23, p. 137 ff, volume 24, p. 882 ff, volume 12, p. 77 ff, New York 1978 和 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, volume 17 ff, p. 430, Weinheim 1985。

不仅可考虑天然来源，即来源于各种矿物如钛铁矿的金属氧化物，还可考虑从其它中间体得到的金属氧化物例如金属盐和金属烷氧化物。

本发明方法中使用的金属氧化优选四价钛氧化物，它也可包括较低氧化状态的钛氧化物和四价锆和铪氧化物，例如：二氧化钛，源于如锐钛矿、板钛矿或金红石；以单斜晶、四方晶、正交或立方晶形式的二氧化锆及各种二氧化铪，所述单斜晶形式的二氧化锆是二氧化锆矿和锆土。

针对本发明的目的，可使用干燥的、部分干燥的金属氧化物或其水合物。

于80至高于1200℃温度下，对金属氢氧化物和金属含羟基氧化物（oxidehydroxides）进行连续脱水（煅烧），首先形成的是部分脱水的金属氧化物，它仍含有可观的羟基，将其继续进行脱水即可变成无水金属氧化物。根据起始氢氧化物或含羟基氧化物的性质，可进行金属氧化物的上述各种改良。

可使用的金属氧化物，优选的是那些天然产生的，但它们也可含有其它元素，如少量碱金属和碱土金属，铬、钒、镁、锌、铁或硅。优选使用的产品中杂质含量 $< 2\%$ （重量），更优选 $< 1\%$ 。合成的金属氧化物是特别纯的。优选的金属氧化物的BET表面为 $2 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选为 $4 \sim 500\text{m}^2/\text{g}$ ，特别优选为 $5 \sim 400\text{m}^2/\text{g}$ 。酸性、中性和碱性氧化物均可以使用。

催化剂可以使用粉状或其它成型体，反应后，例如通过过滤、沉淀或离心可将它们分离出来。在固定床设置情况下，金属氧化物优选使用成型体状的，例如球状、筒柱状、棒状、空筒状、环状等。

在使用悬浮催化剂的操作中，于搅拌的容器或泡罩塔中使用的金属氧化物催化剂的量，相对于所用单羟基化合物的重量为 $0.5 \sim 100\%$ （重量），优选为 $5 \sim 100\%$ ，尤其优选为 $5 \sim 50\%$ 。

对固定床催化剂，在逆流或并流或者滴流相的连续操作方式下，

使用的催化剂为每小时每克催化剂负载0.1~20 g 芳香族羟基化合物，优选负载0.2~10 g · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>，尤其优选0.2~5 g · g<sup>-1</sup> · h<sup>-1</sup>。

在使用同一进料时在非连续实验中使用的金属氧化物可重复使用，而不需清洗。在改变进料的情况下，金属氧化物用惰性溶剂例如下面实施例中所所述的反应媒介，或用醇类如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇，或用乙酸的酯或酰胺可方便地萃洗，或者用过热的蒸汽或空气进行简单的处理清洗。

在连续操作期间，使用的催化剂可长时间存留在反应器中。可以通过在150~800℃下通过过热蒸汽，可任意地加入少量空气，约相对于所用蒸洗重量的0.1~20%，或在200~800℃下通过稀释气体例如氮气或二氧化碳，含有0.01~20%氧气或仅是二氧化碳，来进行再生。优选的再生温度为150~700℃，特别是200~600℃。

本发明的方法在50~350℃温度范围下进行，优选在100~300℃下进行，尤其是在100~250℃下进行。在本发明方法实施过程中，该温度可以在上述范围内改变，优选升高的温度。

该方法实施的压力为0.2~20巴。优选1~5巴。

本发明方法可在溶剂参与下进行，所述溶剂包括：例如脂肪族或芳香族烃，如戊烷、己烷、辛烷、苯、二甲苯各异构体、二乙基苯、烷基萘、联苯；和卤代烃，如二氯甲烷、三氯乙烷等。

该方法优选在熔融下进行，例如通过将光气或式(II)的氯甲酸酯导入金属氧化物和熔融的式(I)芳香族单羟基化合物的悬浮液，反应完成后，即通过过滤或离心分离出催化剂。

该合成法的另一个优选实施方案是将光气或光气-氯化氢混合物或将式(II)的氯甲酸酯充气入在连续泡罩塔或级联泡罩塔中的熔融

的芳香族单羟基化合物和悬浮于其中的金属氧化物的熔融物中。

另一个优选的实施方案是并流方法，其中，式（I）的芳香族羟基化合物和光气或式（II）的氯甲酸酯被并流引入（如从上端）安置于管中的催化床中，氯化氢和光气化产品从下方的管的脚端排出。

结果极好的本发明反应的另一个优选的实施方案是在滴流相中进行，其中将式（I）的芳香族单羟基化合物作为熔融物或以溶液形式从上端引入金属氧化物床，而光气或氯甲酸酯流却被从下端反向导入这种液流中。该实施方案在竖直管状反应器中简便易行，该反应器也可包括中间平板，来改善气流和液流的分布。

所述反应物的摩尔比，式（I）的芳香族单羟基化合物比光气，是0.5~8 : 1，优选1.5-3 : 1。在这种情况下的等当量摩尔比是2 : 1。

通过多相催化得到的芳香碳酸酯粗品通常已是较纯的，在将残留的氯化氢或其它挥发性物质脱去后，该粗产物已经可用于多种目的了。更高的应用，该碳酸酯可进一步纯化，即选择性地通过蒸馏或结晶。

## 实施例

### 实施例 1

在一装有扰流器、一个气体一分散搅拌器和回流冷凝器的平板接合缸中，在14.1g（相对于苯酚用量的10%）粉状二氧化钛（从Riedel de Haen公司得到）存在下，于140℃下将光气以0.75mol/h连续通入141g苯酚中。反应时间约2小时后，苯酚转化率为12.5%，因此生成0.7g氯甲酸苯酯和19.5g二苯基碳酸酯。对碳酸酯的选择性>99%。

## 实施例 2

于140℃下，用14.1 g 粒状（直径4~5mm）二氧化钛，Calsicat 20503（从Calsicat公司得到）重复实施例 1。反应 2 小时后，苯酚转化率为7.2%，生成0.8 g 氯甲酸苯酯和11.0g二苯基碳酸酯。对碳酸酯的选择性 > 99%。

## 实施例 3

于140℃下，用14.1 g 粉状二氧化锆（从Aldrich公司得到）重复实施例 1。反应 2 小时后，苯酚转化率为6.3%，其中生成3.2g氯甲酸苯酯和7.8 g 二苯基碳酸酯。对碳酸酯的选择性大于 99%。

## 实施例 4

于140℃下，用14.1 g 粉状二氧化铪（从Aldrich公司得到）重复实施例 1。反应 2 小时后，苯酚转化率为3.7%，其中生成了3.5 g 氯甲酸苯酯和3.3 g 二苯基碳酸酯。对碳酸酯的选择性大于 97%。（ca. 97%）。

## 实施例 5（用于比较）

于140℃下，不加入金属氧化物重复实施例 1。反应 2 小时后，苯酚转化率小于0.2%。

## 实施例 6

在带有温度计和回流冷凝器的三颈瓶中，在0.94 g（相对于苯酚的 10%）粉状二氧化钛（从Fluka公司得到）存在下，于100℃加热 9.4g（0.10 mole）苯酚和15.7g（0.10 mole）氯甲酸苯酯的混合物。反应 5 小时后，发现2.1%的苯酚转化为二苯基碳酸酯。该碳酸酯选择性 > 99%。

### 实施例 7

用相同的催化剂，于120℃下重复实施例 6。反应 3 h后，转化为二苯基碳酸酯的苯酚为22.3%。该碳酸酯选择性 > 99%。

### 实施例 8

用相同的催化剂，于140℃下重复实施例 6。反应 5 h后，转化为二苯基碳酸酯的苯酚为83.8%。该碳酸酯的选择性 > 99%。

### 实施例 9

用相同的催化剂，于160℃下重复实施例 6。反应 1 h后，转化为二苯基碳酸酯的苯酚为 99%。该碳酸酯的选择性 > 99%。

### 实施例 10

用0.94g粉状二氧化钛（金红石）（从Bayer公司得到），于160℃重复实施例 6。反应 1 小时后，转化为二苯基碳酸酯的苯酚为100%。该碳酸酯的选择性 > 99%。

### 实施例 11

用0.94g粒状二氧化钛（4~5 mm直径），Calsicat 20503（从Calsicact公司得到），于160℃重复实施例 6。反应 1 h后，转化为二苯基碳酸酯的苯酚为63.2%。该碳酸酯的选择性 > 99%。

### 实施例 12

用0.94g粉状二氧化钛（锐钛矿）（从Bayer公司得到），于160℃重复实施例 6。反应 1 小时后，转化为二苯基碳酸酯的苯酚为77.3%。该碳酸酯的选择性 > 99%。

### 实施例 13

用0.94g粉状二氧化锆（从Aldrich公司得到），于160℃重复实施例 6。转化为二苯基碳酸酯的苯酚为86.5%。该碳酸酯的选择性 >

99%。

#### 实施例 14

用0.94g粉状二氧化铪（从Aldrich公司得到），于160℃重复实施例6。转化为二苯基碳酸酯的苯酚为63.1%。该碳酸酯的选择性>99%。