



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0005014
(43) 공개일자 2017년01월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 68/02 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)
C07C 68/08 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07C 68/02 (2013.01)
B01J 31/0244 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7032195
(22) 출원일자(국제) 2015년05월05일
심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2016년11월17일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2015/059774
(87) 국제공개번호 WO 2015/169775
국제공개일자 2015년11월12일

(30) 우선권주장
14167764.1 2014년05월09일
유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
코베스트로 도이칠란트 아게
독일 51373 레버쿠젠 카이저-빌헬름-알리 60

(72) 발명자
켈러, 카를-하인츠
독일 52078 아헨 안 테어 운테르반 31
라이베리히, 리카르다
독일 63263 노이-이젠부르크 안 테어 아우에 15
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
양영준, 안철균

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **디아틸 카르보네이트의 제조 방법**

(57) 요약

본 발명은 촉매로서의 임의로 치환된 피리딘 또는 그의 히드로클로라이드 염의 존재 하에 모노페놀 및 포스겐 또는 클로로포름산 아틸 에스테르로부터 디아틸 카르보네이트를 제조하는 방법, 및 촉매의 회수 및 그 방법으로서의 촉매의 재주입에 관한 것이다. 이 방법은 추가의 용매의 이용 없이 적어도 부분적으로 액체 상에서 수행되고, 촉매가 결정화에 의해 분리되어 회수된다.

(52) CPC특허분류

C07C 68/08 (2013.01)

C07C 69/96 (2013.01)

Y02P 20/584 (2015.11)

(72) 발명자

할렌베르거, 카스파

독일 51375 레버쿠젠 데샹트-파인-슈트라쎬 24

크라머, 코르비니안

독일 50733 쾰른 슈베린슈트라쎬 25

림스키, 플로리안

독일 40882 라팅겐 페테어-크라프트-슈트라쎬 74

카니스, 헤닝

독일 50667 쾰른 지크프리트슈트라쎬 4

드네커, 가브리엘

벨기에 베-2920 칼름트호우트 핀켄란 18

판덴 에인데, 요한

벨기에 베-9052 즈비아나르데 헤케르스 81

숨흠, 위라차난

태국 53000 우타라딕 타사오 디스트릭트 엠.1

189/11

명세서

청구범위

청구항 1

축매로서의 유리 형태 및/또는 히드로클로라이드 염 형태의 적어도 하나의 임의로 치환된 피리딘의 존재 하에서의 모노페놀과 포스겐 및/또는 적어도 하나의 아릴 클로로포르메이트의 반응에 의해 디아릴 카르보네이트를 제조하는 방법이며,

- a) 반응을 반응기에서 1 - 50 bar의 압력 하에 수행하고,
- b) 반응 혼합물을 반응기로부터 현탁 결정화를 위한 적합한 장치에 전달하고,
- c) 상기 장치에서, 온도를 낮춤으로써 현탁 결정화를 도입하고,
- d) 결정을 나머지 축매-함유 모액으로부터 분리하고,
- e) 축매-함유 모액을 적어도 부분적으로 단계 a)의 반응기로 재순환시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 모노페놀로서 페놀을 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 임의로 치환된 피리딘의 10 mol% 이하, 바람직하게는 1 mol% 이하가 유리 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 축매로서 피리딘 히드로클로라이드를 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a) 내지 e) 중 어느 단계에서도 수용액을 이용하지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 생성된 염화수소를 중화시키지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)에서 생성된 염화수소를 증류에 의해 분리 제거하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 모노페놀 대 디아릴 카르보네이트의 비를 단계 c) 전에 열적 분리 방법에 의해 설정하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 모노페놀 대 디아릴 카르보네이트의 비가 적어도 0.5:1, 바람직하게는 적어도 1:1, 특히 바람직하게는 적어도 1.5:1인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 시드 결정을 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 c)에서 온도를 70℃ 미만, 바람직하게는 60℃ 미만으로 감소시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서 분리 제거된 결정을 모노페놀 또는 모노페놀/디아릴 카르보네이트 혼합물로 세척하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 결정이 모노페놀 및 디아릴 카르보네이트의 부가물을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, 부가물 결정으로부터 디아릴 카르보네이트 및 모노페놀을 얻는 것을 특징으로 하는 방법.

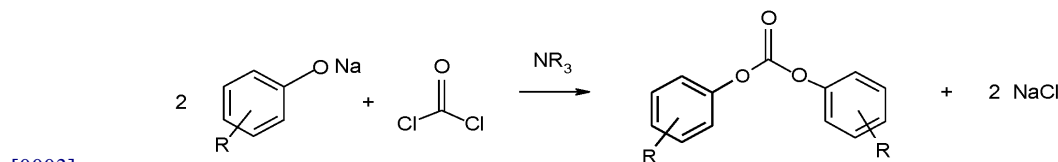
발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 촉매로서 적어도 하나의 임의로 치환된 피리딘 또는 그의 히드로클로라이드 염의 존재 하에 모노페놀 및 포스젠 또는 아릴 클로로포르메이트로부터 디아릴 카르보네이트 제조 방법, 및 촉매의 회수 및 그 방법으로서의 촉매의 재순환에 관한 것이다. 이 방법은 추가의 용매의 이용 없이 적어도 부분적으로 액체 상에서 수행되고, 촉매가 분리 제거되어 결정화에 의해 회수된다.

배경 기술

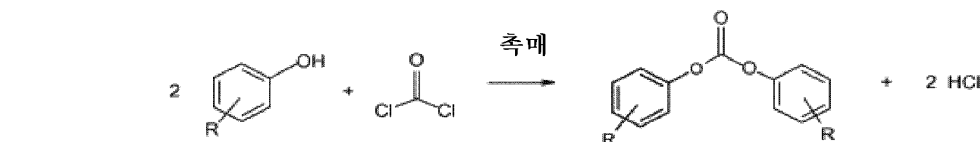
[0002] 모노페놀 및 포스젠으로부터 디아릴 카르보네이트를 제조하는 방법은 공지되어 있다. 보통, 디아릴 카르보네이트 (예를 들어, 디페닐 카르보네이트, "DPC") 제조는 포스젠 제조 및 뒤이어, 불활성 용매에서 알칼리 및 질소 촉매 존재 하에 계면에서 모노페놀 및 포스젠의 반응에 의해 연속 방법에 의해서 수행된다.



[0004] 예를 들어 상 계면 방법에 의한 디아릴 카르보네이트 제조는 원리적으로 문헌에서 서술되고, 예를 들어 [Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pp. 50/51]을 참조한다.

[0005] 상 계면 방법에서는 용매 및 물에 용해된 출발 물질들이 서로 반응한다. 이 방법의 불리한 점은 증류에 의해 용매로부터 디아릴 카르보네이트 분리 및 그의 재생 후처리, 및 또한, 오직 제한된 가능한 용도만 있고 매우 복잡한 후처리 단계를 요구할 수 있는 폐생성물인 염화나트륨-함유 수성 상이다.

[0006] 이 이유 때문에, 출발 물질인 포스젠 및 모노페놀이 알칼리 금속 수산화물 용액 존재 하에의 상 계면 방법이 아니라 촉매 존재 하에, 바람직하게는 추가의 용매의 이용 없이, 용융물에서 반응하여 디아릴 카르보네이트, 및 염화나트륨 대신 염화수소를 생성하는 모노페놀의 직접 포스젠화 방법이 개발되었다.



- [0008] 이리해서, 예를 들어 US 2,362,865 (A)는 Al 페녹사이드 또는 Ti 페녹사이드를 이용하여 170℃ 내지 250℃의 온도에서 모노페놀의 직접 포스겐화에 의해 디아릴 카르보네이트를 제조하는 방법을 서술하지만, 촉매의 재순환을 서술하지 않고 분리 방법도 서술하지 않는다.
- [0009] EP 2 371 806 A1 및 EP 2 371 807 A1 둘 모두도 마찬가지로 금속 할라이드 또는 금속 페녹사이드를 이용하여 20℃ 내지 240℃의 온도에서 모노페놀의 직접 포스겐화에 의해 디아릴 카르보네이트를 제조하는 방법을 서술한다. 마찬가지로, 그 방법으로의 촉매의 재순환을 서술하지 않는다.
- [0010] 마찬가지로, EP 1 234 845 A는 120℃ 내지 190℃의 온도의 용융물 중의 모노페놀과 특별히 순수한 포스겐의 반응을 서술한다. 이용되는 모노페놀을 기준으로 0.1 내지 10 mol%의 양의 질소-함유 화합물, 예를 들어 피리딘이 촉매로 이용된다. 이 공개도 또한 그 방법으로의 촉매의 재순환에 관한 지시를 제공하지 않는다. 피리딘은 염화수소와 상대적으로 비휘발성인 염 (비점: 222-224℃)을 생성하고, 이것은 쉽게 증류될 수 없다. 따라서, EP 1 234 845 A의 가르침에 따르면, 반응 혼합물을 처음에 수산화나트륨으로 중화시키고, 이렇게 해서 증류하여 물, 유리(free) 피리딘 및 과량의 페놀의 혼합물을 제거할 수 있다.
- [0011] 추가로, 균질하게 용해될 수 있는 질소-함유 촉매의 존재 하에 용융물 중의 모노페놀과 포스겐의 반응으로 디아릴 카르보네이트를 생성하는 것을 서술하는 많은 추가의 특허, 예컨대 WO 2008/114750 A1, JP 2008-231073 A, JP 2009-114195 A, JP 09-278714 A, JP 09-100256 A, JP 10-245366 A, JP 11-012230 A가 있다.
- [0012] JP 10-077250 A, JP 09-24278 A 및 EP 1 234 845 A는 촉매의 가능한 재순환을 언급하지만, 생성물로부터 촉매의 특수한 분리 및 촉매의 재순환을 목적으로 하는 촉매의 후처리 방법을 언급하지 않는다. 추가로, 반응 혼합물의 중화 및 세척 과정 동안에 수용액, 특히 물 및/또는 수산화나트륨 용액의 도입을 언급한다.
- [0013] US 5 239 106은 페놀과의 1:1 부가물의 결정화에 의한 촉매-함유 반응 용액으로부터 디페닐 카르보네이트의 분리를 가르친다. 그러나, 여기서는 촉매의 단리 및 재순환을 서술하지 않는다.
- [0014] 이 공개들 중 어느 것도 그 방법으로의 촉매, 예를 들어 피리딘의 재순환 방법에 관한 만족스러운 지시를 제공하지 않는다. 특히, 촉매는 수성 알칼리성 용액을 이용하여 중화 단계 후에 수성 상을 통해 분리 제거된다.
- [0015] 특히, 선행 기술은 위에서 서술된 불리한 점에 의해 지장을 받는 물-함유 첨가물에 의한 히드로클로라이드의 중화가 위에서 인용된 문헌에서처럼 수행되지 않는, 생성물-함유 스트림으로부터 촉매를 분리하는 방법의 구체적인 예를 전혀 제공하지 않는다.
- [0016] 이 공개들 중 어느 것도 물 및 폐수를 전적으로 함유하지 않는, 디아릴 카르보네이트 제조 방법을 서술하지 않는다.
- [0017] 따라서, 선행 기술로부터 알려진 방법들은 촉매 재순환에 관한 힘든 경제적 및 생태학적 요건을 만족시킬 수 없고, 추가로, 결국에는 추가의 화학 방법의 출발 물질인 생성물의 높은 순도를 보장할 수 없다.
- [0018] 그러나, 산업적 방법을 위해서는 경제적 측면이 고려되어야 한다. 촉매의 높은 정도의 또는 완전한 배출은 경제적 불리한 점을 의미하고 바람직하지 않은 환경 오염을 초래하기 때문에, 촉매의 재순환은 이 점에서 평가되는 중요한 측면에 속한다. 생성되는 폐수는 매우 높은 경비로 정제되어야 하고, 이것은 물 처리 작업의 난제를 나타낸다. 선행 기술의 방법에서는, 촉매의 재순환을 가능하게 하기 위해 높은 기술적 비용이 필요하거나 또는 촉매의 부분 또는 완전 배출이 제공된다. 두 경우 모두에서, 추가의 폐수 스트림이 제공된다.
- [0019] 직접 포스겐화 방법에서는, 촉매의 효율적 재순환의 제공이 가장 중요하다. 게다가, 반응 동안 뿐만 아니라 후처리에서도 가능한 어느 경우에서든 수용액의 이용을 피해야 한다. 이것은 처음에 유기 물질을 함유하는 폐수를 복잡한 방식으로 정제해야 하고 그 다음에 폐기해야 하기 때문이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0020] 따라서, 스트림의 배출(퍼지(purge))을 감소시킴으로써 경제적으로 작업되고 일정한 양질의 최종 생성물을 제공하는, 추가의 출발 물질, 예컨대 수산화나트륨 및 물을 생략하여 모노페놀의 용융물에서 직접 포스겐화 방법에 의해 디아릴 카르보네이트를 제조하는 방법을 개발하는 것이 기술적 목적이다.

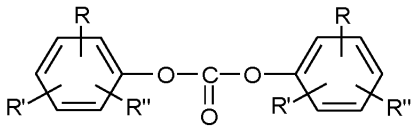
과제의 해결 수단

[0021] 이제, 임의로 치환된 피리딘 또는 그의 염이 촉매로 이용될 때, 생성된 히드로클로라이드 염, 염화수소 및 디페닐 카르보네이트를 증류 및 현탁 결정화의 조합에 의해 서로 분리할 수 있고 고순도의 디아틸 카르보네이트를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다. 바람직하게는, 반응 용액 또는 모액의 중화 및/또는 물 첨가가 생략된다. 이것은 결국 특히 경제적이고 생태학적인 방법에 이른다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 따라서, 본 발명은
- [0023] a) 반응을 반응기에서 1 - 50 bar (절대)의 압력 하에 수행하고,
- [0024] b) 반응 혼합물을 반응기로부터 현탁 결정화를 위한 적합한 장치에 전달하고,
- [0025] c) 상기 장치에서, 온도를 낮춤으로써 현탁 결정화를 개시하고,
- [0026] d) 결정을 나머지 촉매-함유 모액으로부터 분리하고,
- [0027] e) 촉매-함유 모액을 적어도 부분적으로 단계 a)의 반응기로 재순환시키는,
- [0028] 촉매로서의 유리 형태 및/또는 히드로클로라이드 염 형태의 적어도 하나의 임의로 치환된 피리딘의 존재 하에서의 모노페놀과 포스겐 및/또는 적어도 하나의 아릴 클로로포르메이트의 반응에 의해 디아틸 카르보네이트, 바람직하게는 디페닐 카르보네이트를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0029] 바람직하게는, 단계 a) 내지 e) 중 어느 단계에서도 수용액이 이용되지 않는다.
- [0030] 단계 a)의 반응은 바람직하게는 고체 형태의 결과적으로 얻는 디아틸 카르보네이트의 침전을 피하기 위해 80°C 초과 온도에서 수행된다. 출발 물질의 반응은 대기압에서 또는 약간 감소된 압력에서 또는 그 밖에 50 bar (절대) 이하의 승압에서 수행될 수 있다. 여기서는, 방법 조건에 의존해서, 포스겐이 응축된 상으로 존재할 수 있거나 또는 액체 상에 용해될 수 있다. 이 방법에 의해 제조된 디아틸 카르보네이트는 그의 높은 순도 때문에 용융 에스테르교환 방법에 의해 디아틸 카르보네이트 및 비스페놀로부터 고순도 폴리카르보네이트를 제조하는데 특히 적합하다.
- [0031] 반응에서 얻은 염화수소는 하나 이상의 정제 단계를 거칠 수 있고, 이렇게 해서 그것은 많은 추가의 가능한 용도에, 특히 염소를 생성하는 전기화학적 또는 열적 산화에 적합하다. 이 방식으로 얻은 이 염소를 일산화탄소와 반응시켜 포스겐을 생성할 수 있고; 얻은 포스겐은 본 발명의 방법에 이용될 수 있다.
- [0032] 반응 조건 하에서 액체인 최종 생성물은 단계 b) 내지 d)를 포함하는 복수의 분리 단계에서 부산물 및 촉매 또는 그의 HCl 부가물로부터 분리된다.
- [0033] 그래서, 최종 생성물은 95% 초과, 바람직하게는 99.0% 초과, 특히 바람직하게는 99.5% 초과 함량의 디아틸 카르보네이트 및 아마도, 페놀을 갖는다. 최종 생성물은 바람직하게는 대부분 디아틸 카르보네이트를 포함한다. 반응에서 이용된 촉매는 그것이 적어도 부분적으로 그 반응으로 재순환될 수 있는 방식으로 후처리된다 (단계 e).
- [0034] 본 발명의 방법은 3개의 방법 섹션으로 이루어진다:
- [0035] I. 방법 단계 a)를 포함하는 반응,
- [0036] II. 염화수소 후처리 (임의적임),
- [0037] III. 방법 단계 b) 내지 d)를 포함하는 현탁 결정화에 의한 생성물 정제 및 촉매 단리, 및 회수된 촉매의 적어도 일부의 섹션 I로의 재순환 (단계 e).
- [0038] 방법 섹션 I), 즉, 반응에서는, 용융된 모노페놀 중의 포스겐의 대체로 균질한 용액이 존재하도록 하는 방식으로 앞선 방법 단계에서 출발 물질이 서로 혼합되고; 임의로, 이것은 규정된 용융 온도에서 승압의 이용에 의해 달성될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 맥락에서 제조된 디아틸 카르보네이트는 바람직하게는 화학식 I의 디아틸 카르보네이트이다:

[0040] <화학식 I>



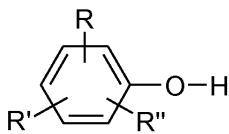
[0041]

[0042] 여기서, R, R' 및 R''은 각각 서로 독립적으로 수소, 할로젠 또는 분지형 또는 비분지형 C₁-C₉-알킬 라디칼 또는 분지형 또는 비분지형 C₁-C₉-알콕시카르보닐 라디칼일 수 있다. R, R' 및 R''은 바람직하게는 화학식 I의 양쪽에서 동일하다.

[0043] 디페닐 카르보네이트가 특히 바람직하다.

[0044] 본 발명의 목적에 적합한 모노페놀(들)은 바람직하게는 하기 화학식 II의 모노페놀이다:

[0045] <화학식 II>



[0046]

[0047] 여기서, R, R' 및 R''은 각각 서로 독립적으로 화학식 I에서와 동일한 의미를 가질 수 있다.

[0048] 본 발명의 목적을 위해, "C₁-C₄-알킬"은 예를 들어 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸이고; "C₁-C₆-알킬"은 추가로 예를 들어 n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, 시클로헥실, 시클로펜틸, n-헥실, 1,1-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1,2-디메틸프로필, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 4-메틸펜틸, 1,1-디메틸부틸, 1,2-디메틸부틸, 1,3-디메틸부틸, 2,2-디메틸부틸, 2,3-디메틸부틸, 3,3-디메틸부틸, 1-에틸부틸, 2-에틸부틸, 1,1,2-트리메틸프로필, 1,2,2-트리메틸프로필, 1-에틸-1-메틸프로필, 1-에틸-2-메틸프로필 또는 1-에틸-2-메틸프로필이고; "C₁-C₉-알킬"은 추가로 예를 들어 n-헵틸 또는 n-옥틸 또는 n-노닐이다. 알킬카르보닐 라디칼에서의 상응하는 알킬 라디칼에도 동일하게 적용된다.

[0049] 적합한 모노페놀은 예를 들어 페놀, 알킬페놀, 예컨대 크레졸, p-tert-부틸페놀, p-쿠밀페놀, p-n-옥틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-n-노닐페놀 및 p-이소노닐페놀, 할로페놀, 예컨대 p-클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, p-브로모페놀, 2,4,6-트리브로모페놀, 아니솔 및 메틸 또는 페닐 살리실레이트이다.

[0050] 특히 바람직한 것은 페놀이다.

[0051] 이용되는 모노페놀은 적어도 99.90 중량%의 순도를 가져야 한다.

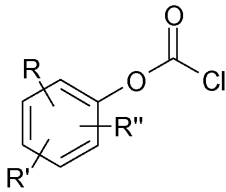
[0052] 물의 존재가 장치의 물질의 부식을 촉진하기 때문에, 출발 물질은 바람직하게는 부피 기준으로 300 ppm 미만의 물을 함유한다.

[0053] 여기에서 이용되는 모노페놀은 외부로부터 전체 방법에 도입된 페놀, 즉, 비축 탱크로부터 새 페놀, 뿐만 아니라 방법 단계 II) 및 III)으로부터의 응축물 스트림으로부터 또는 방법 단계 II)로부터의 세척액 스트림으로부터 재순환되는 모노페놀을 함유할 수 있다. 이 방식으로 재순환된 모노페놀은 그 방법으로부터의 부산물, 예를 들어 잔류량의 디아릴 카르보네이트, 염화수소, 또는 클로로탄산의 아릴 에스테르를 함유할 수 있고, 이것들은 반응에 악영향을 주지 않는다. 모노페놀은 바람직하게는 이용되는 출발 물질의 혼합물 중에 포스겐을 기준으로 화학량론적으로 요구되는 양보다 많은 양으로 존재한다. 모노페놀 대 포스겐의 몰 비는 1.5:1 내지 4:1의 범위에서 다양할 수 있고, 2:1 내지 3:1의 몰 비가 바람직하고, 2.5:1 내지 3:1의 몰 비가 특히 바람직하다.

[0054] 다음에서, "아릴 클로로포르메이트"라는 용어는 모노페놀 및 포스겐으로부터 디아릴 카르보네이트의 제조에서 중간체로서 생성되는 화합물을 나타내는 데 이용된다.

[0055] 본 발명의 목적을 위해 적합한 아릴 클로로포르메이트는 바람직하게는 화학식 III의 아릴 클로로포르메이트이다.

[0056] <화학식 III>



[0057]

[0058] 여기서, R, R' 및 R''은 각각 서로 독립적으로 화학식 I에 관해서 지시된 의미를 가질 수 있다.

[0059] 화학식 III의 아릴 클로로포르메이트가 화학식 II의 모노페놀과 반응할 때, R, R' 및 R''는 각각 바람직하게는 화학식 I 및 II에서와 동일한 의미를 갖는다.

[0060] 페닐 클로로포르메이트가 특히 바람직하다.

[0061] 제조 방법의 최종 생성물에서 바람직하지 않은 부산물을 피하기 위해서는, 이용되는 포스겐이 적어도 99.80 중량%, 바람직하게는 99.96 중량%의 순도를 가져야 하고; 사염화탄소의 함량이 부피 기준으로 50 ppm 미만, 바람직하게는 부피 기준으로 15 ppm 미만이어야 한다.

[0062] 본 발명에 따르면, 치환된 또는 비치환된 피리딘이 촉매로 이용된다. 이것은 유리 염기 형태로 존재할 수 있거나 또는 전부 또는 일부가 그의 히드로클로라이드 형태로 존재할 수 있다. 본 발명의 목적에서, "유리 염기 형태" 또는 "유리 형태"는 피리딘 고리의 질소가 양성자화된 형태로 존재하지 않는다는 것을 의미한다.

[0063] 임의로 치환된 피리딘의 10 mol% 이하, 특히 바람직하게는 1 mol% 이하가 유리 형태로 존재하는 것이 바람직하다. 나머지는 히드로클로라이드 형태로 존재한다.

[0064] 본 발명에 따라서 촉매 역할을 하는 피리딘은 바람직하게는 화학식 IV의 피리딘이다.

[0065] <화학식 IV>



[0066]

[0067] 여기서, R¹ 및 R²는 각각 서로 독립적으로 H, 분지형 또는 비분지형 C₁-C₉-알킬, C₅- 또는 C₆-시클로알킬, OH, OR³, NHR³ 또는 NR³R⁴이고, 여기서, R³ 및 R⁴는 각각 서로 독립적으로 C₁-C₄-알킬이다. R¹ 및 R²가 H인 것이 특히 바람직하다.

[0068] 적합한 피리딘은 예를 들어, 피리딘, 2-피콜린, 3-피콜린, 4-피콜린, 2-에틸피리딘, 3-에틸피리딘, 4-에틸피리딘, 2-이소프로필피리딘, 3-이소프로필피리딘, 4-이소프로필피리딘, 2-부틸피리딘, 4-tert-부틸피리딘, 2,3-루티딘, 2,4-루티딘, 2,5-루티딘, 2,6-루티딘, 3,4-루티딘, 3,5-루티딘, 3,4-디에틸피리딘, 3,5-디에틸피리딘, 3-에틸-4-메틸피리딘, 2-(3-펜틸)피리딘, 4-(3-펜틸)피리딘, 2-디메틸아미노피리딘, 4-디메틸아미노피리딘, 2-메톡시피리딘, 2,6-디메톡시피리딘, 4-시클로헥실피리딘, 4-(5-노닐)피리딘, 4-페닐프로필피리딘 및 2-히드록시피리딘이다.

[0069] 피리딘이 특히 바람직하다.

[0070] 특히 바람직한 실시양태에서, 촉매는 피리딘 히드로클로라이드이다.

[0071] 본 발명에 따라서 이용되는 촉매는 존재하는 모노페놀을 기준으로 하여 0.001 mol% 내지 10 mol%의 양으로, 바람직하게는 0.01 mol% 내지 5 mol%의 양으로 이용될 수 있다.

[0072] 촉매는 용액으로서 모노페놀 용융물에 이용된다. 본 발명에 따르면, 그러한 용액은 방법 섹션 III)으로부터 별도의 촉매 후처리를 수행하거나 또는 수행하지 않고서 방법 섹션 I)의 반응으로 재순환되는 촉매의 적어도 일부 양을 함유한다. 따라서, 촉매 후처리는 절대적으로 필요하지는 않지만, 방법 섹션 I)로의 촉매의 재순환을 위해 상당히 가능하다.

- [0073] 혼합 동안에 출발 물질의 조기 반응 및 따라서, 부적합한 방법 섹션에서 염화수소의 조기 방출을 피하기 위해, 촉매 첨가는 빨라도 출발 물질의 완전 혼합 후에 바람직하게는 반응기에서 수행된다.
- [0074] 방법 섹션 III)으로부터의 촉매의 양의 재순환은 요망되는 대로 빈번하게 수행될 수 있고; 연속 방법에서는, 바람직하게는 촉매의 부분적 양이 연속으로 재순환될 수 있고, 한편, 촉매의 오염을 방지하거나 또는 아마도 촉매의 불활성화를 고려하기 위해 임의로 부분적 양은 방법 회로로부터 방출된다.
- [0075] 필요한 경우, 재순환되는 양의 촉매에 새 촉매가 첨가될 수 있다. 바람직한 실시양태에서는, 촉매의 적어도 25 중량%, 특히 바람직하게는 적어도 50 중량%, 매우 특히 바람직하게는 적어도 75 중량%, 특히, 적어도 85 중량%가 재순환된다. 그러나, 바람직한 실시양태에서는, 촉매의 99 중량% 이하, 바람직하게는 95 중량% 이하가 재순환된다.
- [0076] 출발 물질인 모노페놀 및 포스젠은 위에서 지시된 물 비로 또는 위에서 언급된 바람직한 물 비로 서로 혼합되고, 이 경우에 모노페놀은 항상 용융물로서 존재하고 포스젠은 우세한 압력에 의존해서 기체 또는 액체이다. 포스젠의 용해도가 모노페놀에서 온도 증가에 따라 감소하고 또한 디아틸 카르보네이트에서도 마찬가지로이기 때문에, 대기압 및 60°C 초과 온도에서는 대체로 2-상 기체/액체 혼합물이 존재한다.
- [0077] 이 이유 때문에, 상 계면의 만족스러운 보충에 의해 출발 물질의 충분한 반응을 보장하기 위해서는 용융된 모노페놀 및 포스젠의 혼합물을 매우 강하게 혼합해서 반응 상에 재분산시켜야 한다. 대안으로서, 포스젠과 페놀의 반응은 응축된 균질한 상에서 상당히 증가할 수 있다 (기체 포스젠 및 액체 페놀의 2-상 혼합물에 비해 페놀 중의 포스젠의 증가된 농도 때문임). 또한, 온도를 증가시키는 것은 반응 속도에 가속 효과를 미치고, 이렇게 해서 100°C 내지 250°C, 바람직하게는 110°C 내지 220°C의 범위의 승온이 유리할 수 있다. 그러나, 위에서 언급된 온도는 페놀에서의 포스젠의 용해도를 감소시키기 때문에, 초대기압 하에서 승온에서 반응을 수행하는 것이 특히 유리하다. 이 이유 때문에, 승온에서 대기압 하에서, 바람직하게는 50 bar (절대) 이하의 승압 하에서, 특히 바람직하게는 30 bar (절대) 이하의 승압에서, 매우 특히 바람직하게는 4 내지 25 bar (절대)의 압력에서 출발 물질을 서로 혼합하고 반응시킨다. 혼합 구역의 온도는 적어도 모노페놀의 용융점이어야 하지만, 100°C 내지 250°C의 범위의 반응 온도가 유리하다.
- [0078] 출발 물질이 대체로 완전히 혼합된 후, 바람직하게는 위에서 언급한 촉매 중 하나가 바람직하게는 모노페놀 중의 용액으로서 바람직한 양으로 혼합물에 첨가된다. 클로로탄산의 아틸 에스테르를 중간체로서 생성하는 모노페놀과 포스젠의 촉매된 반응이 위에서 언급한 온도 및 압력에서 기체 염화수소의 제거와 더불어 매우 빠르게 진행하기 때문에, 바람직하게는 반응은 복수의 스테이지로 수행될 수 있다. 반응이 아주 작은 반응 엔탈피를 갖기 때문에, 반응은 단일 조건 하에서 수행될 수 있다. 제1 스테이지, 즉, 주 반응기에서는, 특히 승압에서 및 바람직하게는 120°C 내지 230°C의 온도에서, 특히 바람직하게는 130°C 내지 210°C의 온도에서, 및 디페닐 카르보네이트 제조의 경우, 매우 특히 바람직하게는 170°C 내지 200°C의 온도에서 및 15 내지 120 분, 바람직하게는 45 내지 90 분의 반응기 액체 체류 시간에서 추가-반응되는 디아틸 카르보네이트 외에 주로 클로로탄산의 아틸 에스테르가 생성된다. 제2 스테이지에서는, 후-반응기(after-reactor)에서 바람직하게는 170°C 내지 250°C, 특히 바람직하게는 190°C 내지 230°C, 매우 특히 바람직하게는 200°C 내지 210°C의 약간 더 높은 온도에서, 15 내지 120 분, 바람직하게는 45 내지 90 분의 반응기 체류 시간에서 클로로탄산의 아틸 에스테르가 여전히 존재하는 모노페놀과 반응해서 디아틸 카르보네이트를 생성한다. 여기서, 또한, 후-반응기에서의 제2 스테이지의 압력이 2 내지 20 bar로 감소될 수 있다. 그러한 압력 강하는 유리하게는 플래시 스테이지에서 수행될 수 있고, 여기서는 주 반응기에서 생성된 염화수소 기체가 감소하는 압력의 결과로 반응 용융물로부터 특히 쉽게 분리 제거될 수 있다. 임의로, 잔류량의 염화수소를 분리 제거하는 플래시 스테이지는 후-반응기에서 제2 반응 스테이지의 하류에 존재할 수 있다.
- [0079] 지시된 반응 조건 하에서 출발 물질의 반응을 위한 반응기로는 바람직하게는 연속 반응기가 아주 적합하지만, 또한, 회분 반응기로서 교반식 용기의 이용도 가능하다. 특히 아주 적합한 연속 반응기는 예를 들어 교반식 용기의 캐스케이드, 버블 칼럼, 트레이 칼럼, 팩킹 함유 칼럼 또는 반응 매질을 혼합하기 위한 고정된 내부 장치를 갖는 칼럼 또는 반응 증류 칼럼이다.
- [0080] 또한, 그러한 칼럼은 서로 조합될 수 있고, 예를 들어, 중첩된 정류(rectification) 칼럼을 갖는 버블 칼럼일 수 있고, 이 경우 위에서 서술된 출발 물질의 혼합으로부터 벗어난 것으로서, 출발 물질이 칼럼 조합에 상이한 장소에서 개별적으로 도입될 수 있다. 이러해서, 예를 들어, 위에서 언급된 칼럼 조합의 경우에는 포스젠이 하부 버블 칼럼에 도입될 수 있고, 모노페놀이 촉매와 함께 약 10개의 이론 플레이트를 갖는 상부 정류 칼럼에 도

입될 수 있다. 생성된 디아릴 카르보네이트는 버블 칼럼으로부터 배출된다.

- [0081] 또한, 그러한 출발 물질의 개별적 도입은 반응 증류 칼럼에서 포스겐을 칼럼의 중앙에 도입하고 모노페놀을 촉매와 함께 칼럼의 상부에 도입함으로써 달성될 수 있다. 반응 혼합물은 칼럼의 하부로부터 배출된다. 그러한 칼럼은 적어도 5개, 바람직하게는 약 20개의 플레이트를 가질 수 있다.
- [0082] 반응기의 추가의 임의적 실시양태에서는, 출발 물질이 주 반응기에서 1 내지 25 bar (절대)의 압력에서 충분히 높은, 임의로 더 오랜, 체류 시간에서, 하지만 반응기의 하부 부분에서는 바람직하게는 120°C 내지 190°C, 특히 바람직하게는 160°C 내지 180°C의 더 낮은 온도에서 완전히 반응할 수 있다. 반응기의 상부 부분에서는 거기에서 250°C 이하, 바람직하게는 230°C 이하의 약간 더 높은 온도를 달성하기 위해 추가의 가열이 필요하다. 그 다음, 반응 혼합물의 실질적 탈기체 및 저비점 물질의 제거가 플래시 증발 또는 또 다른 탈기체 기술에 의해 수행될 수 있다.
- [0083] 위에서 서술된 출발 물질 혼합물이 하부로부터 위쪽으로 통과하는 버블 칼럼이 특히 바람직하다. 여기서는, 기체 염화수소가 버블 칼럼의 상부에서 배출되고, 반응 혼합물이 칼럼의 샤프트의 상부 말단에서 배출된다. 이것은 후-반응기로서 기능을 하는 그 다음 버블 칼럼에 칼럼의 하부를 통해 공급된다. 완전히 반응된 반응 혼합물이 마지막 버블 칼럼으로부터 체류 반응기의 말단에서 배출되어 그 다음 방법 섹션 III)인 현탁 결정화에 의한 생성물 정제 및 촉매 제거에 공급된다. 버블 칼럼의 상부에서 각 경우에서 배출된 염화수소 기체는 그 다음 방법 섹션 II)인 염화수소 후처리에서 정제된다. 또한, 개개의 스테이지 사이에서 플래시 용기의 탈압력 및 뒤이은 압력 증가에 의해 염화수소의 추가 제거가 가능하다.
- [0084] 장치 물질은 고온에서 염화수소 및 포스겐에 대한 내성에 관한 힘든 요건을 충족시켜야 하고, 바람직하게는 블랙 스틸, 스테인리스 스틸, 스틸 합금, 니켈-기재 합금 (예를 들어, 하스텔로이 C), 세라믹, 흑연, 에나멜-피복된 물질, PTFE-클래딩된 물질의 물질 군으로부터 선택된다.
- [0085] 임의적 방법 섹션 II), 즉, 염화수소 후처리의 목적은 부산물인 염화수소의 단리 및 정제이다. 이 목적을 위해, 반응 A)에서 생성된 기체 상을 수집하고, 염화수소 기체를 다른 성분들로부터 분리하고, 임의로, 이 다른 성분들은 디아릴 카르보네이트를 생성하는 추가의 반응을 위해 재순환될 수 있다. 염화수소 부산물은 순도를 증가시키기 위해 증류될 수 있다. 게다가, 방법 섹션 III)으로부터의 기체 부분스트림이 첨가될 수 있다.
- [0086] 이 방법 섹션 II)에서는, 방법 섹션 I)로부터의 HCl-함유 스트림이 조합되고 공동으로 정제된다. 바람직하게는, 염화수소를 증화시키지 않는다. 저비점 성분 중에서 주 생성물은 94 중량% 이상의 비율의 염화수소 기체이고; 부산물은 3 중량% 초과로 과량으로 이용된 모노페놀 및 미량의 클로로탄산의 아릴 에스테르, 디아릴 카르보네이트 및 포스겐, 및 포스겐으로부터의 부산물로서 미량의 일산화탄소 및 사염화탄소이다. 부산물은 다양한 단계에 의해 주 생성물인 염화수소로부터 대체로 분리될 수 있고, 이렇게 해서 99.0 부피% 초과, 바람직하게는 99.8 부피% 초과로 순도를 갖는 염화수소 기체, 및 부피 기준으로 1000 ppm 미만, 바람직하게는 부피 기준으로 500 ppm 미만의 잔류 함량의 포스겐 및/또는 클로로탄산 에스테르가 얻어진다. 마찬가지로, 염화수소 중의 유기 화합물의 함량은 부피 기준으로 1000 ppm 미만, 바람직하게는 부피 기준으로 50 ppm 미만이어야 하고, 특히, 염소-함유 탄화수소의 함량은 부피 기준으로 50 ppm 미만이어야 한다.
- [0087] 이 목적은 아래에서 서술되는 하나 이상의 단계에 의해 달성된다. 이 목적은 바람직하게는 멀티스테이지 방법에 의해 달성된다. 염화수소는 바람직하게는 증류에 의해 분리 제거된다. 제1 응축 스테이지에서는, 염화수소의 비점보다 높은 비점을 갖는 부산물이 적합한 온도에서 응축된다. 여기서, 특히, 상대적으로 높은 농도로 존재하는 상대적으로 고비점 성분, 예를 들어 모노페놀 및 디아릴 카르보네이트가 염화수소 기체로부터 대체로 제거되고, 반응으로 재순환될 수 있다. 이 분리는 상대적으로 낮은 온도 외에 또한 임의로 승압이 이용될 때 특히 성공적이다. 제1 응축 스테이지에서 바람직한 온도는 적어도 80°C, 및 디페닐 카르보네이트 제조의 경우, 특히 바람직하게는 90°C이다. 압력은 바람직하게는 8 내지 25 bar (절대)의 범위로 설정되고, 디페닐 카르보네이트 제조의 경우, 특히 바람직한 압력은 12 bar (절대)이다. 임의로, 또한, 염화수소 기체 스트림으로부터 부산물의 응축이 복수의 스테이지에서 다양한 온도 및/또는 압력에서 수행될 수 있다.
- [0088] 충분히 낮은 온도 또는 충분히 높은 압력을 달성하는 것이 기술적으로 불가능하거나 또는 어려운 경우에는, 용융된 디아릴 카르보네이트를 이용해서 적합한 장치에서 그 다음 HCl 스크러빙 스테이지에서 염화수소 스트림으로부터 부산물을 스크러빙하기 위해 이 제1 응축 스테이지를 우회할 수 있다. 이 HCl 스크러빙 스테이지가 염화수소의 제1 정제 스테이지이어서 제1 응축 스테이지를 우회하는 경우, 이 HCl 스크러빙 스테이지는 또한 복수의 스테이지를 포함할 수 있고, 스크러빙의 효율을 증가시키기 위해 다양한 감소하는 온도 수준에서 가동될 수 있다.

다. 여기서, 특히 모노페놀이 디아릴 카르보네이트에 매우 쉽게 용해될 수 있다. 또한, 스크럽에 이용되는 디아릴 카르보네이트가 예를 들어 그 다음 방법 섹션 III), 즉, 디아릴 카르보네이트 후처리에서 적합한 장소에서 배출될 때 이 방법 단계에서 미량의 클로로탄산 에스테르 및 포스겐이 반응하여 디아릴 카르보네이트를 생성할 수 있다. 원리적으로, 이 방법 섹션에서부터 증류된 디아릴 카르보네이트까지 임의의 디아릴 카르보네이트 스트림이 HCl 스크러빙 스테이지에 적합하고, 단시간에 염화수소 기체에 여전히 존재하는 유기 염소 화합물을 반응시킬 수 있기 위해, 위에서 언급된 유기 염소 화합물의 반응이 방법 섹션 III)으로부터 HCl 스크러빙 스테이지를 위한 촉매- 및 페놀-함유 디아릴 카르보네이트 스트림을 배출하는 것이 유리할 수 있다.

[0089] 그러한 적합한 디아릴 카르보네이트는 방법 섹션 I) (반응)을 떠나서 추가의 후처리를 위해 방법 섹션 III)의 제1 스테이지 (디아릴 카르보네이트 후처리)로 공급되는 조 디아릴 카르보네이트이다. 이 디아릴 카르보네이트에는 충분한 양의 촉매 및 모노페놀이 존재한다. 대안으로서, DPC에서 스크러빙되는 부산물의 물리적 용해도가 충분히 높기 때문에, 증류된 디아릴 카르보네이트는 HCl 스크러빙 스테이지에 어떠한 방식으로든 이용될 수 있다. 그러나, 바람직하게는, 순수한 증류된 디아릴 카르보네이트가 HCl 스크러빙 스테이지에 이용된다. HCl 스크러빙 스테이지에서 유기 염소 화합물을 반응시키기 위해서는, 또한, 모노페놀에서 스크러빙될 부산물의 물리적 용해도가 충분히 높기 때문에 스크러빙 매질로서 디아릴 카르보네이트 대신 모노페놀을 이용하는 것이 가능하다. 이 모노페놀은 예를 들어 모노페놀 공급물 스트림의 부분스트림일 수 있다. 디아릴 카르보네이트를 생성하는 클로로 에스테르 또는 포스겐의 반응이 요망되는 경우, 스크럽에 이용되는 모노페놀은 어떠한 방식으로든 촉매를 함유할 수 있다. 바람직하게는, 디아릴 카르보네이트를 이용하거나 또는 모노페놀을 이용하는 HCl 스크럽은 디아릴 카르보네이트의 용융점보다 높은 온도에서 수행되고; 디페닐 카르보네이트 제조에서는, 80-95°C의 용융 온도가 특히 바람직하다. HCl 스크럽은 대기압에서 또는 8 내지 25 bar (절대)의 승압에서 수행될 수 있고; 디페닐 카르보네이트 제조에서는, 12 bar (절대)가 특히 바람직하다.

[0090] 그러한 스크럽에서, 99.8 중량% 초과와 순도를 갖는 염화수소 기체를 얻을 수 있다. 포스겐의 비율이 바람직하게는 부피 기준으로 500 ppm 미만이고, 클로로포름산 에스테르의 비율이 바람직하게는 검출 한계 미만으로 감소되고, 페놀 함량이 바람직하게는 부피 기준으로 10 ppm 미만으로 감소된다.

[0091] 이 HCl 스크러빙 스테이지는 절대적으로 필요하지는 않고, 또한, 다른 방법 단계들 서로 간의 임의의 조합의 경우에는 우회할 수 있다.

[0092] 염화수소 증류는 염화수소 기체의 고순도를 달성하는 데 특히 아주 적합하다. 그러한 증류를 에너지-효율적 방식으로 수행할 수 있기 위해, 정제될 염화수소를 앞선 제2 응축 스테이지에서 상대적으로 낮은 온도로 사전 냉각하는 것이 유용하지만, 절대적으로 필요하지는 않다. 이 스테이지가 생략되면, 그 다음의 염화수소 증류에서는 낮은 온도에서 상응하게 더 많은 양의 에너지가 필요하다. 또한 임의적으로 많은 상이한 온도 및/또는 압력 수준에서 가동될 수 있는 이 제2 응축 스테이지에서, 특히 8 내지 25 bar (절대)의 범위의 상대적으로 높은 압력, 디페닐 카르보네이트의 경우에는 바람직하게는 12 bar (절대)가 이용될 때, 염화수소 기체에 여전히 존재하는 미량의 상대적으로 고비점 부산물이 분리된다. 온도는 +25°C 내지 -50°C의 매우 넓은 범위에서 기술적 상황의 함수로서 다양할 수 있다. 이 방식으로 HCl 기체 스트림에 존재하는 모노페놀의 농도가 상당히 감소될 수 있고 이리해서 HCl 증류에서 부하가 감소되기 때문에, 특히, 이 제2 응축 스테이지는 HCl 스크러빙 스테이지에서의 스크럽이 모노페놀을 이용해서 수행되었을 때 매우 권할만하다. 만일 이 제2 응축 스테이지가 생략되면, HCl 증류에서 에너지 요건이 상응하게 매우 훨씬 더 높다. 마찬가지로, 응축물은 제1 응축 스테이지에서처럼 반응에 공급될 수 있다.

[0093] 방법 섹션 II)에서 염화수소 후처리의 마지막 스테이지인 네번째 스테이지로서, 특히 바람직한 실시양태에서, 염화수소의 증류는 고순도 염화수소의 제조에 특히 아주 적합하다. 바람직하게는, 그것은 승압에서 수행되어야 하고, 그 이유는 그렇지 않으면 대안적으로 요구될 충분히 낮은 온도를 설정하기 위한 에너지 소모가 불균형적으로 높을 것이기 때문이다. 만일 앞선 정제 스테이지들이 대기압 하에서 수행되었다면, 늦어도 이 정제 스테이지에서는 염화수소 스트림을 8 내지 25 bar (절대)의 상대적으로 높은 압력으로 압축하는 것이 매우 권할만하고; 디페닐 카르보네이트 제조의 경우, 12 bar (절대)가 특히 바람직하다. 이 조건 하에서는 99.95 중량%의 순도를 갖는 염화수소 기체를 얻을 수 있다.

[0094] 방법 섹션 II)에서 염화수소 정제의 위에서 언급한 4개의 스테이지 모두가 서술된 순서로 본 발명에 따라서 고순도 염화수소 기체의 제조에 특히 아주 적합하다. 특정 순서의 고수 또는 모든 방법 스테이지의 실시가 절대적으로 필요하지는 않고, 대신, 반응으로부터 분리 제거되는 염화수소의 오염 정도 및 최종 생성물로서의 염화수소 기체의 요망되는 순도에 의존한다. 이리해서, HCl 증류의 예에 관해 아래에서 예시하는 바와 같이, 개개

의 정제 스테이지들 또는 단일의 정제 스테이지를 이용해서 요망되는 결과를 달성하는 것이 상당히 가능할 수 있다.

- [0095] 방법 섹션 I) (반응)으로부터의 공급물 스트림이 사전 정제 없이 바로 염화수소 증류에 공급되는 경우, 마찬가지로 동일한 온도 및 압력 조건 하에서 99.95 중량%의 순도를 갖는 염화수소 기체를 얻을 수 있다.
- [0096] 아마도 특정 순도를 달성하기 위해 위에서 언급한 열거와 상관없이 특정 순서로 정제 스테이지의 조합이 수행될 수 있을 것이다.
- [0097] 제1 및 제2 응축 스테이지를 수행하기 위한 장치로서, 방법 조건을 위한 충분히 높은 열 전달 표면적을 갖는 고전적 저온 트랩 및 응축물을 반응에 공급하기 위한 장치가 적합하다. 또한, 그러한 저온 트랩은 복수의 스테이지로 구성될 수 있고, 임의로, 상이한 온도로 유지될 수 있다. 특히, HCl 스크러빙 스테이지를 위한 적합한 장치는 연속으로 가동되는 장치, 예컨대 버블 칼럼, 버블 캡 트레이 칼럼, 랜덤 팩킹을 함유하는 칼럼, 질서정연한 팩킹을 함유하는 칼럼, 올라가는 염화수소 기체와 역류로 위로부터 스크러빙 액체를 운반할 수 있는 고정된 내부 장치를 갖는 칼럼이다. 원리적으로는, 또한, 연속으로 가동되는 교반식 장치, 예를 들어 혼합침강기, 또는 그 밖에, 불연속으로 가동되는 교반식 장치가 적합하다.
- [0098] 염화수소 증류는 적합한 칼럼 내부장치를 갖는 통상적인 증류 또는 정류 칼럼에서 수행될 수 있다.
- [0099] 위에서 언급한 장치를 위한 물질은 고온에서 염화수소에 대한 내성에 관한 힘든 요건을 충족시켜야 하고, 바람직하게는 블랙 스틸, 스테인리스 스틸, 스틸 합금, 니켈-기재 합금 (예를 들어, 하스텔로이 C), 세라믹, 흑연, 에나멜-피복된 물질, PTFE-클래딩된 물질의 군으로부터 선택된다.
- [0100] 방법 섹션 III), 즉, 생성물 정제 및 촉매 제거에서는, 반응 I)에서 생성된 상대적으로 고비점 성분을 모아서 분리하고, 촉매를 유리 염기 형태로 또는 히드로클로라이드 형태로 반응으로 재순환시킨다. 이러해서, 주 생성물이 99.0 중량% 초과, 바람직하게는 99.8 중량% 초과, 특히 바람직하게는 99.95 중량% 초과 순도를 갖는 디아릴 카르보네이트를 얻는 정도로 정제된다.
- [0101] 반응 혼합물로부터의 촉매의 분리 및 재순환은 현탁 결정화 단계에 의해 가능하다는 것을 발견하였다. 열적 분리 단계, 특히 바람직하게는 증류 분리 단계와 현탁 결정화 단계의 조합이 바람직하게는 결정화 전에 삽입된다. 증류 분리 단계는 그 다음의 현탁 결정화 (단계 c)를 위한 모노페놀 대 디아릴 카르보네이트의 비를 설정하는 것을 가능하게 한다.
- [0102] 단계 c)에서 이용되는 용액 중의 모노페놀 대 디아릴 카르보네이트의 비는 바람직하게는 적어도 0.5:1, 특히 바람직하게는 적어도 1:1, 매우 특히 바람직하게는 적어도 1.5:1이다.
- [0103] 바람직한 실시양태에서, 단계 a)에서 얻은 용액 중의 모노페놀 대 디아릴 카르보네이트의 비는 적어도 0.5:1, 특히 바람직하게는 적어도 1:1, 매우 특히 바람직하게는 적어도 1.5:1이다.
- [0104] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 모노페놀 대 디아릴 카르보네이트의 비는 단계 c) 전에 열적 분리 방법에 의해 적어도 0.5:1, 특히 바람직하게는 적어도 1:1, 매우 특히 바람직하게는 적어도 1.5:1로 설정된다.
- [0105] 본 발명에 따르면, 단계 c)의 현탁 결정화는 온도를 낮춤으로써 개시된다. 바람직하게는, 온도가 70°C 미만, 바람직하게는 60°C 미만으로 감소된다.
- [0106] 이 방법 섹션의 그림을 이용한 개요를 도 1에 나타낸다.
- [0107] 액체 반응 혼합물의 제1 분리 단계에서는, 용해된 염화수소가 탈기체 스테이지에서 대체로 분리 제거된다. 이것은 플래시 용기 (도 1의 (A)), 증류 칼럼, 이 장치들의 조합 또는 추가의 통상적인 탈기체 기술 (예를 들어, 스트리핑)에 의해 달성될 수 있다.
- [0108] 용해된 염화수소를 압력을 낮춤으로써 제거하는 플래시 스테이지 (A)를 이용하는 것이 바람직하다. 여기서는 20 mbar 내지 1 bar (절대)의 압력 및 140°C - 205°C의 온도, 바람직하게는 0.1 bar 내지 1 bar (절대)의 압력 및 165 - 205°C의 온도, 특히 바람직하게는 0.3 - 0.7 bar(절대)의 압력 및 180 - 200°C의 온도가 선택된다.
- [0109] 대안으로서, 염화수소 제거는 200 mbar 내지 2 bar (절대), 바람직하게는 0.5 bar 내지 1 bar (절대), 특히 바람직하게는 0.8 - 1.0 bar (절대)의 압력에서 가동되는 증류 칼럼을 이용해서 수행될 수 있다.
- [0110] 염화수소, 모노페놀 및 유리 형태의 임의로 치환된 피리딘의 혼합물이 플래시 용기의 증기 상에서 또는 증류 칼럼의 상부에서 얻어진다. 이 혼합물은 바람직하게는 방법 섹션 II)에서 기체 후처리를 위한 주 기체 스트림에

첨가된다.

- [0111] 플래시 용기 또는 칼럼으로부터의 하부에 있는 물질은 대체로 염화수소가 없고, 바람직한 변이형에서는 모노페놀이 낮다. 이리해서, 하부에 있는 물질은 디아릴 카르보네이트, 모노페놀, 유리 형태 및 히드로클로라이드 형태의 임의로 치환된 피리딘, 및 부산물로 이루어진다.
- [0112] 추가의 변이형에서는, 염화수소를 분리 제거하기 위해 플래시 스테이지 및 증류 칼럼이 조합될 수 있거나 또는 추가의 탈기제 기술 (예를 들어, 스트리핑)이 이용될 수 있다. 대안으로서, 또한, 제1 분리 단계가 생략될 수 있다. 그러나, 이것은 바람직하지 않고, 그 이유는 이 방식으로는 제2 분리 단계를 위한 더 큰 방법 스트림이 얻어지고 추가의 분리 스테이지로 운반된 염화수소가 부식 문제를 야기할 수 있기 때문이다.
- [0113] 제2 분리 단계에서는, 염화수소를 없앤 디아릴 카르보네이트-함유 반응 용액으로부터 현탁 결정화에 의해 촉매를 회수하여, 결정, 및 촉매 시스템을 함유하는 모액을 제공한다. 모액은 적어도 부분적으로 디아릴 카르보네이트 제조를 위해 반응기로 재순환될 수 있거나 또는 추가로 후처리될 수 있다. 바람직하게는 모액의 적어도 일부가 처리되고, 이 처리된 모액이 적어도 부분적으로 디아릴 카르보네이트 제조를 위해 반응기로 재순환된다. 결정을 후처리하여 순수한 디아릴 카르보네이트 및 순수한 모노페놀을 제공할 수 있다.
- [0114] 본 발명의 방법에서, 반응 경로 I)로부터 반응 용액을 배출하고, 반응 생성물의 현탁 결정화에서, 임의로 반응 용액을 디아릴 카르보네이트-모노페놀 부가물 결정으로 시딩(seeding)함으로써, 촉매-함유 모액을 얻는다. 물이 없는 세척 용액, 바람직하게는 디아릴 카르보네이트 및 방향족 히드록실 화합물의 혼합물에 의해 결정으로부터 촉매의 임의의 잔류물을 세척할 수 있다. 디아릴 카르보네이트 및 방향족 히드록실 화합물의 혼합물로 이루어진, 이 방식으로 촉매 시스템 및 다른 불순물을 없앤 결정은 결정화 또는 증류에 의해 손실 없이 후처리되어 고순도 디아릴 카르보네이트를 제공할 수 있고, 촉매 시스템을 함유하는 반응 용액은 반응기로 재순환될 수 있다. 그 다음, 세척 용액은 추가의 처리 없이 방향족 히드록실 화합물의 공급물 보충물로서 반응에 공급될 수 있다.
- [0115] 놀랍게도, 디아릴 카르보네이트/모노페놀 시스템의 경우에 결정의 조성이 반응 용액의 디아릴 카르보네이트 함량의 함수로서 변하고, 1:1 부가물은 매우 좁은 농도 범위에서만 존재한다는 것을 발견하였다.
- [0116] 반응에 의해 새로이 생성되고 결정을 세척하는 데 필요한 양의 디아릴 카르보네이트만 반응 용액으로부터 분리 제거되는 것이 바람직하다.
- [0117] 디아릴 카르보네이트의 나머지 함량은 모액의 다른 구성성분들과 함께 반응기로 다시 공급된다. 촉매 시스템의 열적 손상이 일어나지 않고, 이것은 촉매 불활성화를 최소한으로 감소시킨다.
- [0118] 본 발명의 방법을 위해, 예를 들어 [Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) 91 ff]에서 포괄적으로 서술된 결정화 기술을 이용하는 것이 가능하다. 빈번하게 이용되는 교반식 탱크 결정화기 [Chem.-Ing.-Techn. 57 (1985) p.95 참조]를 [Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, Vol B 2, Unit Operations I (1988), Chapter 25: Stirring]에서의 방법 및 권장에 따라서 특정 치수로 만들 수 있다. 이 방법들은 회분식으로 또는 연속으로 수행된다. 모든 장치는 열 교환 표면 및 냉각제 회로를 가지고; 아래에 지시된 온도가 열 교환 표면으로부터 되돌아가는 냉각제의 온도이다.
- [0119] 도 1은 본 발명의 방법의 특히 바람직한 실시양태를 나타낸다. 도 1에서 글자는 다음 의미를 갖는다:
- [0120] A: 플래시 스테이지
- [0121] B: 재순환 칠러(chiller)
- [0122] C: 결정화기
- [0123] D: 회전 드럼 여과 장치
- [0124] E: 용융기
- [0125] 숫자 1 - 14는 다음 의미를 갖는다:
- [0126] 1: 반응 혼합물
- [0127] 2: 플래시 스테이지로부터의 증기
- [0128] 3: 플래시 스테이지로부터의 하부에 있는 물질

[0129] 4: 대류 냉각기로부터 펌핑된 결정-함유 순환 물질.

[0130] 5: 대류 냉각기로부터 펌핑된 결정-함유 순환 물질

[0131] 6: 여과 장치로 가는 고체 + 모액

[0132] 9: 세척 매질

[0133] 10: 모액 + 세척액 재순환

[0134] 11: 고체 (생성물)

[0135] 12: 퍼징하여 이차 성분 방출

[0136] 13: 반응으로 재순환

[0137] 14: 생성물

[0138] 다음 예는 본 발명을 추가로 설명하는 역할을 하고, 어떠한 제한도 암시하는 것으로 간주하지 않아야 한다.

[0139] 실시예:

[0140] 디페닐 카르보네이트 (DPC), 페놀, 피리딘 히드로클로라이드 (피리디늄 클로라이드, 이하에서는 또한 "피리딘·HCl" 또는 "PyHCl"이라고도 부름) 및 살롤(Salol) (페닐 살리실레이트, 페놀의 직접 포스겐화의 부산물)의 다양한 혼합물을 이중 벽에 의해 온도가 조절되는 교반식 결정화기에 도입하였다. 용액을 결정화가 개시될 때까지 55℃로 서서히 냉각시켰다. 그 다음, 온도를 결정화가 중단될 때까지 일정하게 유지시켰다. 혼합물을 온도-조절 흡인 필터 상에서 여과하였다. 얻은 결정을 50℃에서 순수한 페놀과 혼합하였고, 그 다음, 여과하여 제거하였다. 이 세척 작업을 반복하였다. 얻은 결정의 조성을 기체 크로마토그래피로 결정하였다.

[0141] 실시예 1: 페놀/DPC 비 1:1, 1.8 중량%의 피리딘 HCl

	질량 [g]	공급물의 조성 [중량%]	두 번째 세척 후 결정의 조성 [중량%]
페놀	140.48	29.9	31.5
PyHCl	8.64	1.8	0.39
DPC	319.6	68.0	68.1
살롤	1.28	0.3	0.0
총	470		

[0142]

[0143] 1:1의 페놀/DPC 비를 이용할 때, 실질적으로 예상대로 약 70/30의 질량비를 갖는 DPC:페놀 부가물이 결정화되었다. 이 실험에서 촉매 PyHCl을 상당히 고갈시킬 수 있었다.

[0144] 실시예 2: 페놀/DPC 비 0.68:1, 4 중량%의 피리딘 HCl

	질량 [g]	공급물의 조성 [중량%]	두 번째 세척 후 결정의 조성 [중량%]
페놀	105	22.0	19.2
PyHCl	19.2	4.0	0.72
DPC	351.6	73.7	80.0
살롤	1.2	0.3	0.0
총	477		

[0145]

[0146] 0.68:1의 페놀/DPC 비가 이용될 때, 주로 순수한 DPC가 결정화되었고 - DPC/페놀의 질량비는 약 80/20이었다. 이 실험에서 촉매 PyHCl을 마찬가지로 상당히 고갈시킬 수 있었다.

[0147] 실시예 3: 페놀/DPC 비 1.68:1, 4 중량%의 피리딘·HCl

	질량 [g]	공급물의 조성 [중량%]	두 번째 세척 후 결정의 조성 [중량%]
페놀	260	41.1	34.0
PyHcl	19.2	3.0	0.02
DPC	351.6	55.6	66.0
살لول	1.2	0.2	0.0
총	632		

[0148]

[0149] 1.68:1의 페놀/DPC 비가 이용될 때, 주로 DPC/페놀 부가물이 결정화되었고 - DPC/페놀의 질량비는 약 80/20이었다. 이 실험에서 촉매 Py·HCl을 마찬가지로 상당히 고갈시킬 수 있었다.

[0150] 실시예들은, 이용된 페놀/DPC 비에 관계없이 DPC 또는 페놀/DPC 부가물이 결정화될 수 있고; 심지어 실험실 규모에서도, 결정에서의 촉매의 실질적으로 완전한 고갈 및 그에 따른 모액의 풍부화가 가능함을 보여주었다.

[0151] 그러므로, 이 현탁 결정화 방법은 피리딘-HCl 촉매를 반응 용액으로부터 분리하고 이를 방법 섹션 I)로 재순환시키는 목적을 달성하는 데 이용될 수 있다.

도면

도면1

