



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101717337 A

(43) 申请公布日 2010.06.02

(21) 申请号 200910179562.6

B01J 23/14 (2006.01)

(22) 申请日 2009.09.29

(30) 优先权数据

102008050828.4 2008.10.08 DE

(71) 申请人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 P·乌姆斯

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 林毅斌 李连涛

(51) Int. Cl.

C07C 69/96 (2006.01)

C07C 68/02 (2006.01)

C07C 68/00 (2006.01)

B01J 27/236 (2006.01)

B01J 23/02 (2006.01)

B01J 27/053 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

B01J 23/755 (2006.01)

B01J 21/10 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

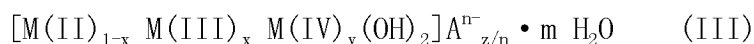
(54) 发明名称

制备碳酸二芳基酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及制备碳酸二芳基酯的方法,所述方法包括在作为多相催化剂的周期表第 2-14 族元素(IUPAC,新)的混合氢氧化物存在下,使一元酚与光气或氯甲酸芳基酯反应,消除氯化氢。

1. 一种制备碳酸二芳基酯的方法,所述方法包括使一元酚与光气或氯甲酸芳基酯反应,其中所述反应在作为多相催化剂的通式(III)的化合物存在下进行



其中

M(II) 为二价金属阳离子;

M(III) 为三价金属阳离子;

M(IV) 为四价金属阳离子;

x 为 0.1 至 0.5 的数;

y 为 0 至 0.5 的数;

z 为 1+y;

m 为 0 至 32 的整数;

A 为阴离子;并且

n 为 1 或 2。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述阴离子选自 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CrO_4^{2-} 和 Cl^- 。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述反应在 50 至 450℃温度和 0.05 至 20bar 压力进行。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述多相催化剂具有由 BET 法测定的 0.1 至 400m²/g 的面积,并且以不完全连续方式基于所述一元酚的量 0.5 至 100%重量的量使用,或者以完全连续方式 0.1 至 20g 一元酚 /g 催化剂小时的空间速率使用。

5. 权利要求 1 的方法,其中所述二价金属阳离子 M(II) 为 Mg、Ni 或 Zn,所述三价金属阳离子 M(III) 为 Al,所述四价金属阳离子 M(IV) 为 Ti 或 Zr。

6. 权利要求 1 的方法,其中所述碳酸二芳基酯连续制备。

7. 权利要求 1 的方法,其中所述方法在 100 至 350℃温度和 0.05 至 20bar 压力进行。

8. 权利要求 1 的方法,其中所述反应在气相中进行。

9. 权利要求 1 的方法,其中所述反应在滴流相逆流进行。

10. 权利要求 1 的方法,其中所述多相催化剂由通式(III)化合物的负载活性相组成。

11. 一种碳酸二芳基酯,所述碳酸二芳基酯通过权利要求 1 的方法获得。

制备碳酸二芳基酯的方法

[0001] 本申请要求于 2008 年 10 月 8 日提交的德国专利申请 10 2008 050828.4 的权益, 所述申请出于所有有用的目的全文通过引用结合到本文中。

技术领域

[0002] 本发明涉及制备碳酸二芳基酯的方法, 所述方法包括在作为多相催化剂的周期表第 2-14 族元素 (IUPAC, 新) 的混合氢氧化物存在下, 使芳族单羟基化合物与光气或氯甲酸芳基酯反应, 消除氯化氢。

背景技术

[0003] 碳酸二芳基酯适用于通过熔融酯交换法制备聚碳酸酯 (参见例如 Chemistry and Physics of Polycarbonates (聚碳酸酯物理和化学), Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)) 或制备苯基氨基甲酸酯 (phenylurethanes), 或者为药剂和作物保护领域活性成分的前体。

[0004] 已知可通过芳族羟基化合物的相界面光气化 (Schotten-Baumann 反应) 得到碳酸二芳基酯。在此方法中, 使用溶剂和氢氧化钠溶液有不利影响, 因为含水碱可导致光气或氯甲酸酯部分水解。在各种情况下, 作为副产物得到大量氯化钠。另外, 还必须小心回收溶剂。

[0005] 因此, 现已提出在作为催化剂的卤化四甲基铵存在下不使用溶剂和氢氧化钠溶液进行缩合反应 (US-A-2837555)。然而所需催化剂的量相对较大。为了得到经济可行的反应速率, 根据所用酚的量, 一般必需 5 至 7% 重量催化剂; 180°C 至 215°C 的反应温度也另外带来热不稳定卤化四甲基铵分解的风险。另外还必须通过水洗除去催化剂, 这使回收显著复杂化。另外, 消耗远多于化学计量必需量的光气。

[0006] 在另一种方法中 (US-A-3234263), 利用叔氮碱作为催化剂, 在大量碱金属 / 碱土金属化合物存在下, 通过加热氯甲酸芳基酯得到碳酸二芳基酯。然而此方法的缺点是, 为了达到甚至一点儿可接受的反应时间, 就得利用高温, 并且催化剂 (如碱金属 / 碱土金属化合物) 不得不部分溶解。在此方法中, 以 CO₂ 形式损失一半初始使用的光气。另外, 需要在前面的单独过程步骤中合成氯甲酸酯。

[0007] 根据 US-A-2362865, 可在金属钛、铁、锌和锡存在下, 或者以其可溶盐的形式, 具体为氯化物和酚盐, 通过使一元酚光气化得到碳酸二芳基酯。即使得到很好产率, 也难以使催化剂从产物分离。甚至在蒸馏情况下, 也预料这些化合物有一定挥发性, 并且这些化合物热分解, 这导致污染, 品质降低并且产率损失。

[0008] 因此, 似乎合理使用多相不溶性催化剂, 这实质上简化反应混合物的整理。对此目的的建议也已提出。例如, EP-A-516355 的教授特别建议使用三氟化铝, 三氟化铝任选施加到载体上, 如硅铝酸盐。然而, 由于处理氟或氢氟酸, 合成三氟化铝很复杂并且花费大。另外, W091/06526 描述对发明转化用多孔载体上的金属盐作为催化剂。从试验实施例明显看到, 酚在这些催化剂上完全连续地光气化只在气相中是可能的, 然而这需要相对较高反应温度, 并且带来敏感性氯甲酸苯酯分解的风险。显然不可能用这些催化剂在液相中对酚进

行光气化,因为热的液体酚洗出活性催化剂成分。

发明内容

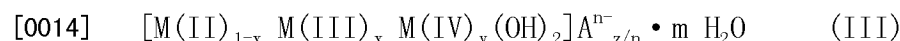
[0009] 因此,本发明的一个目的是研发容易获得的有效多相催化剂。

[0010] 现在已发现,周期表第 2-14 族元素(IUPAC,新)的混合氢氧化物(例如水滑石)为光气或氯甲酸芳基酯与一元酚反应得到碳酸二芳基酯的适合催化剂,生成的氯化氢可在其他过程中重新用作反应剂或氧化成氯。

[0011] 本发明的方法有取得很高选择性和优良酚转化率,因此得到高纯度产物的极大优点。另外,催化剂可很容易除去,因此实质上易于整理。

[0012] 发明实施方案

[0013] 本发明的一个实施方案是制备碳酸二芳基酯的方法,所述方法包括使一元酚与光气或氯甲酸芳基酯反应,其中所述反应在作为多相催化剂的通式(III)的化合物存在下进行



[0015] 其中

[0016] M(II) 为二价金属阳离子;

[0017] M(III) 为三价金属阳离子;

[0018] M(IV) 为四价金属阳离子;

[0019] x 为 0.1 至 0.5 的数;

[0020] y 为 0 至 0.5 的数;

[0021] z 为 1+y;

[0022] m 为 0 至 32 的整数;

[0023] A 为阴离子;并且

[0024] n 为 1 或 2。

[0025] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述阴离子选自 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CrO_4^{2-} 和 Cl^- 。

[0026] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述反应在 50 至 450℃ 温度和 0.05 至 20bar 压力进行。

[0027] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述多相催化剂具有由 BET 法测定的 0.1 至 400m²/g 的表面积,并且以不完全连续方式基于所述一元酚的量 0.5 至 100% 重量的量使用,或者以完全连续方式 0.1 至 20g 一元酚 /g 催化剂小时的空间速率使用。

[0028] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述二价金属阳离子 M(II) 为 Mg、Ni 或 Zn,所述三价金属阳离子 M(III) 为 Al,所述四价金属阳离子 M(IV) 为 Ti 或 Zr。

[0029] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述碳酸二芳基酯连续制备。

[0030] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述方法在 100 至 350℃ 温度和 0.05 至 20bar 压力进行。

[0031] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述反应在气相中进行。

[0032] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述反应在滴流相逆流进行。

[0033] 本发明的另一个实施方案为以上方法,其中所述多相催化剂由通式(III)化合物

的负载活性相组成。

[0034] 本发明的另一个实施方案为由以上方法得到的碳酸二芳基酯。

具体实施方式

[0035] 因此,本发明提供一种通过一元酚与光气或氯甲酸芳基酯反应制备碳酸二芳基酯的方法,其特征在于所述方法在作为多相催化剂的周期表第 2-14 族元素(IUPAC,新)的混合氢氧化物存在下进行。

[0036] 用于本发明方法的一元酚为下式的化合物

[0037] Ar-OH (I)

[0038] 其中

[0039] Ar 为苯基、萘基、蒽基、菲基、茚满基、四氢萘基或具有 1 或 2 个选自 N、O 和 S 的杂原子的 5- 或 6- 元芳族杂环的基团,其中这些碳环和杂环基团可由 1 或 2 个取代基取代,如直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-}$ 烷基、直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-}$ 烷氧基、直链或支链 $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-}$ 烷氧基羰基,这些取代基可由苯基、氰基和卤素(例如 F、Cl、Br)取代,并且杂环基团可另外结合到稠合苯环上。

[0040] 式(I)的一元酚的实例为苯酚、邻-、间-和对-甲酚、邻-、间-和对-异丙基苯酚、相应的卤代或烷氧基苯酚(如对氯苯酚或对甲氧基苯酚)、水杨酸甲酯、水杨酸乙酯、萘、蒽和菲的单羟基化合物以及 4- 羟基吡啶和羟基喹啉。优选使用苯酚和任选取代的苯酚,特别优选使用苯酚本身。

[0041] 本发明的方法可用光气或用氯甲酸芳基酯进行。在用光气进行的情况下,首先生成氯甲酸芳基酯,氯甲酸芳基酯再与反应混合物中存在的另外的一元酚反应,得到碳酸二芳基酯。

[0042] 在原料为氯甲酸芳基酯和一元酚时,可得到对称或不对称的碳酸二芳基酯。

[0043] 用于本发明方法的适合氯甲酸芳基酯为式(II)的化合物

[0044] Ar-OCOC1 (II)

[0045] 其中 Ar 如式(I)中限定。

[0046] 本发明中的适用混合氢氧化物为通式(III)的化合物

[0047] $[\text{M(II)}_{1-x} \text{M(III)}_x \text{M(IV)}_y (\text{OH})_2] \text{A}^{n-}_{z/n} \cdot m \text{H}_2\text{O}$ (III)

[0048] 其中

[0049] M(II) 为二价金属阳离子;并且

[0050] M(III) 为三价金属阳离子;并且

[0051] M(IV) 为四价金属阳离子;并且

[0052] x 为 0.1 至 0.5;并且

[0053] y 为 0 至 0.5;

[0054] z 为 1+y;并且

[0055] m 为 0 至 32;

[0056] A 为阴离子,如 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 CrO_4^{2-} 或 Cl^- , 优选 CO_3^{2-} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} ;

[0057] n 为 1 或 2。

[0058] 金属阳离子 M(II) 的实例包括:

[0059] 二价金属阳离子,例如 Be、Mg、Ca、Zn、Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Cd, 优选 Mg、Ni、Zn 和 Fe,

特别优选 Mg、Ni 和 Zn。

[0060] 金属阳离子 M(III) 的实例包括：

[0061] 三价金属阳离子，例如 Al、Ga、Ni、Co、Fe、Mn、Al、Cr、Fe、Sn、V，优选 Al、Cr、Fe，特别优选 Al。

[0062] 金属阳离子 M(IV) 的实例包括四价金属阳离子，例如 Ti、Zr 和 Hf，优选 Ti 和 Zr，特别优选使用 Ti。

[0063] 在混合氢氧化物中，多种不同的金属阳离子 M(II) 或金属阳离子 M(III) 或者相同元素不同化合价的金属阳离子 M(II) 或金属阳离子 M(III) 也可相互并存。

[0064] 本发明使用的混合氢氧化物可具有由多阳离子和多阴离子组成的层结构，例如水滑石，或者具有不同结构，例如钙铝矾。

[0065] 所用的混合氢氧化物为来自天然源的，即不同的矿物，例如

[0066] 水滑石 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0067] 水镁铝石 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0068] 鳞镁铁矿 $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

[0069] 水镁铁石 $\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4.5\text{H}_2\text{O}$

[0070] 铬鳞镁矿 $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0071] 水镁铬矿 $\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0072] 水铝镍石 $\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 0\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0073] 陨菱铁镍矿 $\text{Ni}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0074] 羟碳锰镁石 $\text{Mg}_6\text{Mn}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0075] 水铝钙石 $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{OH} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[0076] 镁加铝 $[\text{Mg}_{10}\text{Al}_5(\text{OH})_{31}](\text{SO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$

[0077] 钙铝矾 $[\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{12}](\text{SO}_4)_3 \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ ，

[0078] 也来自合成的混合氢氧化物，一般由前体（例如金属盐或金属氧化物）和碱的溶液沉淀制备。

[0079] 此类混合氢氧化物和此类化合物的来源或制备方法描述于例如 Clays and Clay Minerals（粘土和粘土矿物）25（1977）14，23（1975）369，Catalysis Today 11（1991）173，Chimia24（1970）99 和 EP-A 749941、EP-A 421677、EP-A 684872、EP-A 0749941、DE-A2024281 和 W095/17246。

[0080] 特别适合的多相催化剂为具有水滑石结构的混合氢氧化物，例如镁、锌、镍、铝、钴、锡和钛的混合氢氧化物。

[0081] 本发明中的混合氢氧化物可以各种多晶型物的结晶形式存在。它们可完全或部分为非晶形，并且可干燥或部分干燥或者作为水合物使用。

[0082] 在碱存在下在 80 至 100℃ 温度混合金属盐的反应首先生成碱式碳酸盐，随后利用脱羧并且渐进脱水，在相对较高煅烧温度转化成无水混合氢氧化物。例如，在高于 500℃ 煅烧的情况下，水滑石 $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 转化成 $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_2$ 。根据起始氢氧化物或碱式碳酸盐的类型，煅烧可能经历各种上述混合氢氧化物的多晶型物。

[0083] 优选的混合氢氧化物具有 0.1 至 500m²/g，更优选 0.5 至 450m²/g，最优选 1 至 300m²/g 的 BET 表面积。

[0084] 催化剂可以例如粉末或成形体的形式使用,并且可在反应后再次除去,例如通过过滤、沉降或离心。在布置为固定床的情况下,金属化物优选以成形体的形式使用,例如球、圆柱体、棒、中空的圆筒、环等。

[0085] 在用悬浮催化剂进行时,混合氢氧化物催化剂以基于所用一元酚的量 0.5 至 100% 重量,优选 5 至 100% 重量,更优选 5 至 50% 重量的量用于搅拌容器或泡罩塔。

[0086] 在逆流或并流或在滴流相或在气相以连续方式通过固定床催化剂的情况下,使用 0.1 至 20g 一元酚 /g 催化剂小时的催化剂时空速,优选 $0.2 \text{ 至 } 10 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$,更优选 $0.2 \text{ 至 } 5 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ 。

[0087] 假定原料相同,可重复使用分批试验中所用的混合氢氧化物,不用纯化。在原料改变的情况下,混合氢氧化物适合用指定例如向下作为反应介质的惰性溶剂萃取纯化,或者用醇纯化,例如甲醇、乙醇、异丙醇或丁醇,或者用乙酸的酯或酰胺纯化,或者用过热的蒸汽或空气处理纯化。

[0088] 在连续方式中,所用的混合氢氧化物可长时间保留在反应器中。如果适当可进行再生,例如,通过在 150 至 800°C 的过热蒸汽,如果适当,加入少量空气(例如,基于所用蒸汽量 0.1 至 20% 重量),或者通过 0.01 至 20% 重量含氧稀释气体,如氮或二氧化碳,或者在 200 至 800°C 单独利用二氧化碳。优选的再生温度为 150°C 至 700°C,更优选 200°C 至 600°C。

[0089] 本发明的方法在 50°C 至 450°C 进行,优选 100°C 至 400°C,更优选 100°C 至 350°C。在施行本发明的方法期间,温度可在规定范围内变化,优选增加。

[0090] 本发明的方法在 0.05 至 20bar,优选 1 至 5bar 压力进行。

[0091] 可任选用溶剂进行本发明的方法,例如脂族和芳族烃,如己烷、辛烷、苯、异构二甲苯、二乙基苯、烷基萘、联苯或卤化烃(如二氯甲烷和三氯乙烯)。

[0092] 本发明的方法可在气相或液相中进行。

[0093] 本发明的方法优选在熔融物中进行,例如通过将光气或式 (II) 的氯甲酸芳基酯引入式 (I) 一元酚熔融物中混合氢氧化物的悬浮体,并且在反应结束后例如通过过滤或离心除去催化剂。

[0094] 通过光气和一元酚蒸发,并使混合物通过在管中以片形布置的催化剂床,可在气相中进行本发明的方法。

[0095] 合成的另一个优选的实施方案是在连续泡罩塔或泡罩塔级联中使式 (I) 的一元酚熔融物与其中悬浮的混合氢氧化物催化剂,与光气或光气-氯化氢混合物或者与式 (II) 的氯甲酸芳基酯鼓泡。

[0096] 另一个优选的实施方案是并流方法,其中式 (I) 的一元酚和光气或式 (II) 的氯甲酸芳基酯例如从顶部并流施加到在管中布置的催化剂床,并在管的底部抽出氯化氢和光气化产物。

[0097] 另一个优选的实施方案是在滴流相逆流进行本发明的反应,在此情况下,将式 (I) 的一元酚作为熔融物或以溶液形式引入混合氢氧化物床顶部,并且将光气或氯甲酸芳基酯的物流从下面反向送到此液体流。适当时,此实施方案在垂直粗反应器中进行,反应器也可包含中间塔盘,用于更好地分配气体和液体流。

[0098] 另一个优选的实施方案是气相方法,其中温度为 150 至 450°C,优选 200 至 350°C,压力为 0.05 至 20bar,优选 0.1 至 4bar,更优选 0.1 至 3bar。

[0099] 在此方法中,压力随温度变化,使得组分保留在气相中,而不在催化剂床上冷凝。

[0100] 式(I)的一元酚反应剂与光气反应剂的摩尔比率为0.5至8:1,优选1.5至3:1。在此情况下,当量摩尔比率为2:1。

[0101] 以相应的方式,使一元酚与氯甲酸芳基酯以0.25至4:1的摩尔比率反应,优选0.8至1.5:1。在此情况下,摩尔比率为1:1。

[0102] 根据本发明通过多相催化得到的粗碳酸二芳基酯通常已经很纯,并且在脱气除去残余的氯化氢或其他挥发物质后,可实际以此形式用于很多用途。对于更高要求的应用,可任选通过已知方法进一步使碳酸二芳基酯纯化,例如蒸馏或结晶。

[0103] 本发明进一步提供用负载的催化剂制备碳酸二芳基酯的方法。在此情况下,适合的多相催化剂尤其为也可掺杂的载体材料上的式(III)的化合物

[0104] $[M(II)_{1-x} M(III)_x M(IV)_y (OH)_2] A^{n-}_{z/n} \cdot m H_2O$ (III)。

[0105] 为了可能产生协同效应,式(III)的化合物也可与作为催化剂制剂成分的另外物质混合。用于此用途的适合实例为二氧化硅、石墨、具有金红石或锐钛矿结构的二氧化钛、二氧化锆、氧化铝、碳化硅或其混合物,优选二氧化钛、二氧化锆、氧化铝或其混合物。

[0106] 得到碳酸二芳基酯的反应可在多个阶段进行。可分批进行,优选连续作为流化床或固定床方法进行,优选作为固定床方法,更优选在管束反应器通过多相催化剂进行。

[0107] 优选的实施方案在于使用其中催化剂活性以流向增加的结构催化剂床。催化剂床的这种结构可通过用活性物质差别浸渍催化剂载体或用惰性物质差别稀释催化剂实现。

[0108] 可以提高高压蒸汽的有利方式利用反应热。

[0109] 上述所有参考均出于所有有用目的全文通过引用结合到本文中。

[0110] 虽然已显示和描述体现本发明的某些具体结构,但显然本领域的技术人员可在不脱离下面本发明概念的精神和范围下对各部分进行不同的改进和调整,并且这些不应限于本文所示和所述的具体形式。

[0111] 实施例

[0112] 所用催化剂为购得产物,或者通过已知的方法制备(参见CatalysisToday11(1991)173、EP-A 421677、EP-A 749941、WO 95/17248、EP-A684872、DE-A2024282)。

[0113] 实施例1

[0114] 在具有挡板、鼓泡搅拌器和回流冷凝器的平板法兰桶中,利用0.75mol/h光气,在140℃在14.1g(基于苯酚10%重量)粉状水滑石(Mg/Al摩尔比率=2:1)存在下,使141g(1.50mol)苯酚连续鼓泡。在约2h反应时间后,苯酚转化率为29.8%,并且只生成碳酸二苯酯(57.6g)。碳酸酯的选择性为>99.7%。

[0115] 实施例2

[0116] 在140℃用14.1g粉状氢氧化锌铝(Zn/Al摩尔比率=2:1)重复实施例1。在2h反应时间后,苯酚转化率为15.2%,生成0.03g氯甲酸苯酯和23.9g碳酸二苯酯。碳酸酯的选择性为约90%。

[0117] 实施例3

[0118] 在140℃用14.1g粉状氢氧化镍(II)铝(Ni/Al摩尔比率=2:1)重复实施例1。在2h反应时间后,苯酚转化率为11.2%,生成0.6g氯甲酸苯酯和17.4g碳酸二苯酯。

碳酸酯的选择性为约 99%。

[0119] 实施例 4

[0120] 在 140℃用得自 Condea 的 14.1g 粉状水滑石 (Mg/Al 摩尔比率 7 : 3) 重复实施例 1。在 2h 反应时间后, 苯酚转化率为 24.4%, 并且生成 39.0g 碳酸二苯酯。碳酸酯选择性为 > 99%。

[0121] 实施例 5

[0122] 在 140℃用 14.1g 粉状氢氧化镁锡 (II) (Mg/Sn 摩尔比率 = 1.0/0.034) 重复实施例 1。在 2h 反应时间后, 苯酚转化率为 24.6%, 并且生成 39.2g 碳酸二苯酯。碳酸酯的选择性大于 99%。

[0123] 实施例 6

[0124] 在 140℃用 14.1g 粉状氢氧化镁钛 (IV) (Mg/Ti 摩尔比率 = 1.0/0.050) 重复实施例 1。在 2h 反应时间后, 苯酚转化率为 26.6%, 并且生成 42.4g 碳酸二苯酯。碳酸酯选择性为 > 99%。

[0125] 实施例 7

[0126] 在 140℃用得自 Condea 的 14.1g 粉状水滑石 (Mg/Al 摩尔比率 = 7 : 3) 重复实施例 1。在 2h 反应时间后, 苯酚转化率为 24.4%, 并且生成 39.0g 碳酸二苯酯。碳酸酯选择性为 > 99%。

[0127] 实施例 8

[0128] 在 140℃用 14.1g 粉状氢氧化镍 (II) 镁铝 (Ni/Mg/Al 摩尔比率 = 0.14/2.34/1.0) 重复实施例 1。在 2h 反应时间后, 苯酚转化率为 19.9%, 并且生成 31.0g 碳酸二苯酯。碳酸酯的选择性为约 97%。

[0129] 实施例 9

[0130] 在 140℃用 1.41g 粉状氢氧化钛 (IV) 镁铝 (Ti/Mg/Al 摩尔比率 = 0.26/2.63/1.0) 重复实施例 1。在 2h 反应时间后, 苯酚转化率为 22.8%, 并且生成 36.5g 碳酸二苯酯。碳酸酯的选择性为 > 99%。

[0131] 实施例 10

[0132] 在具有温度计和回流冷凝器的三颈烧瓶中, 在 0.94g (基于苯酚 10% 重量) 粉状水滑石 (Mg/Al 摩尔比率 = 2 : 1) 存在下, 将 9.4g (0.10mol) 苯酚和 15.7g (0.10mol) 氯甲酸苯酯的混合物加热到 140℃。在 5h 反应时间后, 90.7% 苯酚已转化成碳酸二苯酯。

[0133] 实施例 11

[0134] 在 140℃用 0.94g 粉状氢氧化锌铝 (摩尔比率 = 2 : 1) 重复实施例 10。在 1h 反应时间后, 生成碳酸二苯酯的苯酚转化率为 99.8%。碳酸酯选择性为 > 99%。

[0135] 实施例 12

[0136] 在 140℃用 0.94g 氢氧化镍 (II) 铝 (摩尔比率 = 2 : 1) 重复实施例 10。在 3h 反应时间后, 生成碳酸二苯酯的苯酚转化率为 97.5%。碳酸酯选择性为 > 99%。

[0137] 实施例 13

[0138] 在 140℃用 0.94g 粉状氢氧化镁锡 (摩尔比率 = 1.0/0.034) 重复实施例 10。在 2h 反应时间后, 生成碳酸二苯酯的苯酚转化率为 49.7%。碳酸酯的选择性为 > 99%。

[0139] 实施例 14

[0140] 在 140℃用 0.94g 粉状氢氧化镁钛 (IV) (摩尔比率 = 1.0/0.050) 重复实施例 10。在 2h 反应时间后,生成碳酸二苯酯的苯酚转化率为 86.1%。碳酸酯选择性为 > 99%。

[0141] 实施例 15

[0142] 在 140℃用得自 Condea 的 0.94g 粉状水滑石 (Mg/Al 摩尔比率 = 7 : 3) 重复实施例 10。在 1h 反应时间后,生成碳酸二苯酯的苯酚转化率为 98.8%。碳酸酯的选择性为 > 99%。

[0143] 实施例 16

[0144] 用 0.94g 粉状氢氧化钛 (IV) 镁铝 (摩尔比率 = 0.26/2.63/1.0) 重复实施例 10。在 1h 反应时间后,生成碳酸二苯酯的苯酚转化率为 98.6%。碳酸酯的选择性为 > 99%。

[0145] 比较性实施例 1

[0146] 在 140℃重复实施例 1,不加混合氢氧化物。在 2h 反应时间后,苯酚转化率小于 0.2%。

[0147] 比较性实施例 2

[0148] 在 140℃在粉状氧化铝 507-C-I 存在下重复实施例 1。在 2h 反应时间后,苯酚转化率为 41%,并且碳酸酯选择性为 > 99.5%。

[0149] 比较性实施例 3

[0150] 在 140℃在粉状氧化铝 507-C-I 存在下重复实施例 11。在 2h 反应时间后,苯酚转化率为 90%,并且碳酸酯的选择性为 > 99%。