

Область техники

Настоящее изобретение относится к промышленному способу получения диарилкарбоната высокой чистоты. Более конкретно, настоящее изобретение относится к способу получения диарилкарбоната высокой чистоты, который используют в качестве сырья для поликарбоната, получаемого способом переэтерификации, используя в качестве исходного вещества реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, полученный реакцией переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением. Реакцию переэтерификации осуществляют, используя колонну реакционной дистилляции, а затем подвергая реакционную смесь, содержащую полученный таким образом диарилкарбонат, разделению и очистке, используя три колонны непрерывной многостадийной дистилляции.

Предшествующий уровень техники

Дифенилкарбонат высокой чистоты имеет большое значение в качестве сырья для получения ароматического поликарбоната, который представляет собой наиболее широко используемые технические пластмассы, без применения токсичного фосгена. В качестве способа получения ароматического карбоната способ взаимодействия ароматического моногидроксисоединения с фосгеном был известен очень давно и в последние годы был также предметом разнообразных исследований. Однако этот способ имеет проблему, заключающуюся в использовании фосгена; и, кроме того, в ароматическом карбонате, полученном этим способом, присутствуют трудноотделимые хлорированные примеси, и, следовательно, этот ароматический карбонат не может быть использован в качестве сырья для получения ароматического поликарбоната. Поскольку такие хлорированные примеси заметно ингибируют реакцию полимеризации в способе переэтерификации, который осуществляют в присутствии чрезвычайно малых количеств основного катализатора, например даже если такие хлорированные примеси присутствуют в количестве только 1 ч./млн, полимеризация вряд ли вообще происходит. Таким образом, чтобы иметь возможность использовать ароматический карбонат в качестве сырья для поликарбоната, получаемого способом переэтерификации, требуются трудноисполнимые многостадийные способы разделения/очистки, такие как достаточное отмывание разбавленным водным щелочным раствором и горячей водой, отделение масла/воды, дистилляция и т.д. Более того, выход ароматического карбоната уменьшается вследствие потерь при гидролизе и потерь при дистилляции в процессе разделения/очистки этими способами. Поэтому существует много проблем для экономичного осуществления этого способа в промышленном масштабе.

С другой стороны, также известен способ получения ароматических карбонатов посредством реакций переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением. Однако все такие реакции переэтерификации являются равновесными реакциями. Равновесие сильно смещено в сторону исходной системы, и скорость реакции является медленной, и, следовательно, существует много трудностей при использовании этого способа для промышленного получения ароматических карбонатов. Для устранения указанных выше трудностей были внесены два вида предложений. Они заключаются в подборе катализатора для увеличения скорости реакции и попытках разработать такую реакционную систему, чтобы сдвинуть равновесие в сторону максимально возможного образования системы продуктов и, тем самым, увеличить выход ароматического карбоната. Например, для реакции между диметилкарбонатом и фенолом был предложен способ, в котором метанол, получаемый как побочный продукт, отгоняли азеотропной перегонкой вместе с азеотропобразующим агентом; способ, в котором метанол, получаемый как побочный продукт, удаляли, адсорбируя на молекулярное сито; и способ, в котором, используя аппарат, в котором дистилляционную колонну предусматривали на вершине реактора, спирт, получаемый как побочный продукт реакции, отделяли от реакционной смеси и одновременно дистилляцией отделяли непрореагировавшее исходное вещество, которое испаряется (см. патентный документ 1: примеры в предоставляемой для ознакомления заявке на японский патент № 56-123948 (соответствующей патенту США № 4182726)).

Однако эти реакционные системы, по существу, представляли собой периодическую систему или систему переключения. Ввиду того, что для таких реакций переэтерификации существуют пределы улучшения скорости реакции путем подбора катализатора и скорости реакции все еще остаются медленными, полагали, что периодическая система является предпочтительной по сравнению с непрерывной системой. Из этих систем систему реактора непрерывного смешения (CSTR) предложили в качестве непрерывной системы, в которой дистилляционную колонну предусматривают на вершине реактора; но существуют такие проблемы, как медленная скорость реакции и малая поверхность раздела фаз газ/жидкость в реакторе, основанная на объеме жидкости. Следовательно, невозможно добиться высокой степени превращения.

Авторы настоящего изобретения разработали способы реакционной дистилляции, при которых такую реакцию переэтерификации осуществляют в колонне непрерывной многостадийной дистилляции одновременно с разделением дистилляцией. Они первыми в мире показали, что такая система реакционной дистилляции является пригодной для такой реакции переэтерификации; например, способ реакционной дистилляции, при котором диалкилкарбонат и ароматическое гидроксисоединение непрерывно подают в колонну многостадийной дистилляции и реакцию осуществляют непрерывно внутри колонны, в которой присутствует катализатор, при этом непрерывно удаляя низкокипящий компонент, содержащий спирт, получаемый в виде побочного продукта дистилляции, и непрерывно удаляя компонент, содержа-

ший получаемый алкиларилкарбонат, из нижней части колонны (см. патентный документ 2: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 3-291257), способ реакционной дистилляции, при котором алкиларилкарбонат непрерывно подают в колонну многостадийной дистилляции и реакцию непрерывно осуществляют внутри колонны, в которой присутствует катализатор, при этом непрерывно удаляя низкокипящий компонент, содержащий диалкилкарбонат, получаемый в виде побочного продукта дистилляции, и непрерывно удаляя компонент, содержащий полученный диарилкарбонат, из нижней части колонны (см. патентный документ 3: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 4-9358); способ реакционной дистилляции, при котором эти реакции осуществляют, используя две колонны непрерывной многостадийной дистилляции, и, следовательно, диарилкарбонат получают непрерывно, при этом эффективно направляя диалкилкарбонат, получаемый в виде побочного продукта, на повторный цикл (см. патентный документ 4: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 4-211038), способ реакционной дистилляции, при котором диалкилкарбонат и ароматическое гидроксисоединение или тому подобное непрерывно подают в колонну многостадийной дистилляции, а жидкость, которая течет вниз по колонне, удаляют из бокового выходного отверстия, предусмотренного на промежуточной стадии и/или самой нижней стадии дистилляционной колонны, и вводят в реактор, находящийся снаружи дистилляционной колонны, чтобы осуществить реакцию, а затем вводят обратно через входное циркуляционное отверстие, предусмотренное на стадии, предшествующей стадии, на которой предусмотрено выходное отверстие, посредством чего реакцию осуществляют и в реакторе, и в дистилляционной колонне (см. патентный документ 5: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 4-224547; патентный документ 6: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 4-230242; патентный документ 7: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 4-235951).

Эти способы реакционной дистилляции, предложенные авторами настоящего изобретения, являются первыми способами, которые дают возможность эффективно получать ароматические карбонаты в непрерывном режиме. В дальнейшем было предложено много аналогичных систем реакционной дистилляции, основанных на открытиях, описанных выше (см. патентный документ 8: международная публикация № 00/18720 (соответствующая патенту США № 5362901); патентный документ 9: итальянский патент № 01255746; патентный документ 10: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 6-9506 (соответствующая европейскому патенту № 0560159 и патенту США № 5282965); патентный документ 11: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 6-41022 (соответствующая европейскому патенту № 0572870 и патенту США № 5362901); патентные документы 12: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 6-157424 (соответствующая европейскому патенту № 0582931 и патенту США № 5334742); патентный документ 13: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 6-184058 (соответствующая европейскому патенту № 0582930 и патенту США № 5344954); патентный документ 14: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 7-304713; патентный документ 15: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-40616; патентный документ 16: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-59225; патентный документ 17: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-110805; патентный документ 18: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-165357; патентный документ 19: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-173819; патентный документ 20: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-176094; патентный документ 21: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 2000-191596; патентный документ 22: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 2000-191597; патентный документ 23: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-194436 (соответствующая европейскому патенту № 0785184 и патенту США № 5705673); патентный документ 24: международная публикация № 00/18720 (соответствующая патенту США № 6093842); патентный документ 25: международная публикация № 01/042187 (соответствующая опубликованному японскому переводу РСТ заявки № 2003-516376); патентный документ 26: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 2001-64234; патентный документ 27: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 2001-64235; патентный документ 28: международная публикация № 02/40439 (соответствующая патенту США № 6596894, патенту США № 6596895 и патенту США № 6600061)).

Среди систем реакционной дистилляции, заявители настоящего изобретения, кроме того, предлагали в качестве способа, который дает возможность стабильно получать ароматические карбонаты высокой чистоты в течение длительного периода времени, не требуя большого количества катализатора, способ, в котором высококипящее вещество, содержащее каталитический компонент, подвергают взаимодействию с активным веществом и затем отделяют, а каталитический компонент направляют на повторный цикл (см. патентный документ 29: международная публикация № 97/11049 (соответствующая европейскому патенту № 0855384 и патенту США № 5872275); и способ осуществляли, поддерживая в реакционной системе массовое отношение многоатомного ароматического гидроксисоединения к каталитическому металлу не более чем 2,0 (см. патентный документ 30: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 11-92429 (соответствующая европейскому патенту № 1016648 и патенту США № 6262210)). Более того, авторы настоящего изобретения также предлагали способ, в котором от 70 до 99 мас.% фенола, по-

лучаемого в виде побочного продукта в способе полимеризации, используют как исходное вещество и дифенилкарбонат может быть получен способом реакционной дистилляции. Этот дифенилкарбонат может быть использован в качестве сырья для полимеризации при получении ароматических поликарбонатов (см. патентные документы 31: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-255772 (соответствующая европейскому патенту № 0892001 и патенту США № 5747609)).

В качестве способов отделения диарилкарбоната от реакционной смеси, содержащей диарилкарбонат, полученный посредством реакции переэтерификации и т.п. между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением, в качестве исходного вещества, как было описано выше, а затем очистки диарилкарбоната, были предложены способы кристаллизации, дистилляции и т.п. Что касается способов дистилляции, то было предложено три способа. Один способ представляет собой способ, в котором диарилкарбонат получают в виде верхнего компонента из дистилляционной колонны; например, такой как:

I) способ, в котором реакционную смесь, содержащую катализатор, отгоняют в дистилляционной колонне периодического типа и дифенилкарбонат получают в виде верхнего компонента колонны (см. пример 2 патентного документа 10);

II) способ, в котором реакционную смесь, содержащую катализатор, подвергают флэш-испарению и, таким образом, разделяют на высококипящее вещество, содержащее наибольшее количество катализатора, и низкокипящее вещество, а затем низкокипящее вещество отгоняют в дистилляционной колонне для восстановления исходного вещества, а дифенилкарбонат, содержащий катализатор, получают в виде вещества, находящегося в нижней части колонны, и затем это вещество со дна колонны перегоняют в колонне для очистки, тем самым получая дифенилкарбонат в виде верхнего компонента колонны (см. патентный документ 33: пример 1 в предоставляемой для ознакомления заявке на японский патент № 4-100824; патентный документ 34: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-169704); и

III) способ, в котором реакционную смесь, содержащую катализатор, подвергают перегонке в дистилляционной колонне (или испарителе) и, таким образом, разделяют на высококипящее вещество, содержащее большую часть катализатора, и низкокипящее вещество, а затем низкокипящее вещество подвергают непрерывной последовательной дистилляции, используя дистилляционное устройство, содержащее три колонны, то есть колонну, отделяющую легкие фракции, колонну, отделяющую метилфенилкарбонат, и колонну, отделяющую дифенилкарбонат, в результате чего дифенилкарбонат получают в виде верхнего компонента колонны (см. патентный документ 17).

Еще один способ представляет собой способ, в котором диарилкарбонат получают из дистилляционной колонны в виде нижнего компонента колонны, например, такой как:

IV) способ, в котором реакционную смесь, содержащую катализатор, подвергают перегонке в дистилляционной колонне и, таким образом, разделяют на высококипящее вещество, содержащее большую часть катализатора, и низкокипящее вещество, а затем низкокипящее вещество перегоняют в дистилляционной колонне и получают дифенилкарбонат в виде нижнего компонента колонны (см. патентный документ 26).

Другой способ представляет собой способ, в котором диарилкарбонат получают из дистилляционной колонны в виде компонента бокового погона; например, такой как:

V) способ, в котором реакционную смесь, содержащую катализатор, вводят в третью колонну реакционной дистилляции, а затем осуществляют реакцию и дистилляцию, тем самым получая дифенилкарбонат в виде компонента бокового погона из колонны реакционной дистилляции (см. патентные документы 12 и 13);

VI) способ, в котором реакционную смесь, содержащую катализатор, подвергают флэш-испарению и, таким образом, разделяют на высококипящее вещество, содержащее большую часть катализатора, и низкокипящее вещество, а затем низкокипящее вещество вводят в дистилляционную колонну и осуществляют дистилляцию, в результате чего получают дифенилкарбонат в виде компонента бокового погона из колонны реакционной дистилляции (см. патентные документы 30 и 31; патентный документ 35: международная публикация № 92/18458 (соответствующая патенту США № 5426207));

VII) способ, в котором реакционную смесь, содержащую катализатор, подвергают перегонке в первой колонне для очистки и, таким образом, разделяют на высококипящее вещество, содержащее большую часть катализатора, и низкокипящее вещество, а затем низкокипящее вещество вводят во вторую колонну для очистки и осуществляют дистилляцию, в результате чего дифенилкарбонат получают в виде компонента бокового погона из второй колонны для очистки (см. патентный документ 36: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 11-49727); и

VIII) способ, в котором дифенилкарбонат, содержащий фенилсалицилат, вводят в дистилляционную колонну с числом теоретических стадий от 5 до 15 и дистилляцию осуществляют при температуре в нижней части колонны не менее чем 150°C, в результате дифенилкарбонат получают в виде компонента бокового погона из дистилляционной колонны (см. патентный документ 32: предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 9-194437 (соответствующая европейскому патенту № 0784048)).

Однако было показано, что при таких способах отделения/очистки диарилкарбоната и использовании таких видов дистилляции остаются разнообразные проблемы. Точнее говоря, чистота дифенилкар-

боната, полученного посредством описанного выше способа I, оказывается низкой, и, кроме того, этот способ является периодическим способом и, следовательно, не является пригодным для массового производства в промышленном масштабе. В отношении описанного выше способа II, способ патентного документа 33 является периодическим способом и дифенилкарбонат, полученный способом, описанным в патентном документе 34, содержит титановый катализатор, хотя и в количестве не более чем 1 ч./млн, и, следовательно, не является пригодным в качестве сырья для получения обесцвеченного поликарбоната высокой чистоты. В отношении описанного выше способа III, так как дифенилкарбонат нагревают до высокой температуры в нижней части каждой из двух дистилляционных колонн (то есть колонны отделения легкой фракции и колонны отделения метилфенилкарбоната), а затем подвергают действию высокой температуры в колонне отделения дифенилкарбоната, то это вызывает изменения в дифенилкарбонате, приводя к снижению степени чистоты и уменьшению его выхода, что является нежелательным. В действительности, дифенилкарбонат, получаемый в примере 1 патентного документа 17, содержит приблизительно 300 ч./млн высококипящих побочных продуктов. Способ IV, в котором дифенилкарбонат получают из нижней части колонны, является непригодным, так как имеет низкую степень чистоты, и, следовательно, отсутствует возможность получения необходимого поликарбоната.

Так как в способе V реакционную смесь, содержащую весь катализатор, непрореагировавшее исходное вещество и примеси из нижней части второй колонны реакционной дистилляции, вводят в третью колонну реакционной дистилляции через ее верхнюю часть, а дифенилкарбонат удаляют из боковой части третьей колонны реакционной дистилляции, то исходное вещество, примеси, катализатор или тому подобное могут быть захвачены в виде пара или дымки и, следовательно, чистота получаемого дифенилкарбоната является низкой. Способы VI и VII являются предпочтительными способами, однако, отсутствует упоминание о присутствии примесей с промежуточной температурой кипения, имеющих температуру кипения между температурой кипения алкиларилкарбоната и диарилкарбоната. Более того, в способе VIII, хотя и утверждают, что содержание фенилсалицилата снижено от 3000 до 50 ч./млн (пример 2 патентного документа 32), вообще отсутствует упоминание о других примесях. Например, хотя дифенилкарбонат получают, используя в этом примере способ на основе фосгена, и, следовательно, он определенно представляет собой способ очистки дифенилкарбоната, содержащего хлорированные примеси, совсем ничего не сказано о хлорированных примесях (которые оказывают неблагоприятное воздействие на полимеризацию, осуществляемую при получении поликарбоната, и на свойства поликарбоната, присутствуя даже в чрезвычайно малом количестве, составляющем только несколько десятков ч./млрд (ppb)). В этом способе такие хлорированные примеси не отделяются в достаточной степени и, следовательно, дифенилкарбонат невозможно использовать в качестве сырья для получения поликарбоната. Это очевидно из того факта, что содержание хлора составляет 30 ч./млрд в дифенилкарбонате (где после промывания щелочной горячей водой и горячей водой, а затем водой и низкокипящий продукт удаляют дистилляцией, полученный дифенилкарбонат, не содержащий воду, очищают дистилляцией), получаемом в сравнительном примере 1 патентного документа 37 (предоставляемая для ознакомления заявка на японский патент № 11-12230; эта заявка была подана более чем через год после патентного документа 32), который описывает аналогичный способ очистки, что и описанный выше способ.

Более того, в патентном документе 32 температуру и время, при которых начинают отгонять фенол, в случае, когда реакцию осуществляют с бисфенолом А, приводят как способ оценки чистоты дифенилкарбоната, получаемого дистилляцией; но этот способ тестирования не может дать оценку тому, является ли дифенилкарбонат пригодным для полимеризации. Это происходит потому, что даже для дифенилкарбоната такой низкой чистоты, что поликарбонат требуемой степени полимеризации не может быть получен, исходная реакция, в которой элиминируют фенол, происходит достаточно удовлетворительно. Более того, так как при этом способе оценки большое количество, 2,3 ч./млн, NaOH используют в качестве катализатора на основе бисфенола А, то даже для дифенилкарбоната, содержащего, например, 1 ч./млн хлорированных примесей, была бы получена неверная оценка того, что дифенилкарбонат имеет высокую степень чистоты и пригоден в качестве сырья для получения поликарбоната. Как было установлено ранее, дифенилкарбонат, содержащий 1 ч./млн хлорированных примесей, вообще не может быть использован как сырье для поликарбоната. При обычной полимеризации, поскольку не используют такое большое количество щелочного катализатора, такой способ оценки является непригодным для оценивания чистоты дифенилкарбоната, используемого для получения поликарбоната. Кроме того, в патентном документе 32 вообще отсутствует точное описание очистки дифенилкарбоната, который был получен с использованием способа переэтерификации. Так как виды и содержание примесей в дифенилкарбонате, полученном способом, использующим фосген, и в дифенилкарбонате, полученном способом переэтерификации, различаются, то невозможно утверждать, что при использовании одного и того же способа очистки будет получен дифенилкарбонат одинаковой степени чистоты. Таким образом, вообще нельзя утверждать, что дифенилкарбонат, имеющий требуемую степень чистоты для его использования в качестве сырья для получения поликарбоната, мог бы быть получен с использованием способа очистки, приведенного в патентном документе 32.

Реакционная смесь, получаемая в виде нижнего компонента колонны, когда в качестве исходного вещества используют реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, полученный реакцией пере-

этерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением, и непрерывно подают это исходное вещество в колонну реакционной дистилляции, включающую колонну непрерывной многостадийной дистилляции, в которой присутствует гомогенный катализатор, одновременно осуществляя в колонне реакцию переэтерификации и дистилляцию, обычно содержит небольшие количества разнообразных побочных продуктов реакции, в дополнение к диарилкарбонату, исходному веществу и катализатору. Как известно, такие побочные продукты включают побочные продукты, имеющие более низкую температуру кипения, чем температура кипения ароматического моногидроксисоединения, используемого в качестве исходного вещества, такого как простой алкиларилловый эфир (например, анизол), и побочные продукты, имеющие более высокую температуру кипения, чем температура кипения диарилкарбоната, такого как арилоксикарбонил(гидрокси)арен (например, фенилсалицилат) и арилоксикарбонил(арилоксикарбоксил)арен, и были предложены способы отделения таких продуктов. Например, были предложены способы отделения анизола (см. патентные документы 16, 17 и 20) и способы отделения фенилсалицилата (см. патентные документы 32 и 36).

Осуществляя более детальное исследование способов непрерывного получения диарилкарбоната, авторы настоящего изобретения обнаружили, в дополнение к этим общеизвестным примесям, присутствие также побочных продуктов с промежуточной температурой кипения, а именно имеющих температуру кипения между температурой кипения алкиларилкарбоната и диарилкарбоната. До настоящего времени вообще отсутствовали документы, указывающие на присутствие таких побочных продуктов с промежуточной температурой кипения или описывающие способ их удаления. Когда диарилкарбонат, у которого количества таких побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и побочных продуктов с высокой температурой кипения не снижены до удовлетворительного уровня, используют в качестве сырья для поликарбоната, получаемого способом переэтерификации, то, как было обнаружено, эти побочные продукты с промежуточной температурой кипения и высококипящие побочные продукты вызывают обесцвечивание и ухудшение свойств получаемого поликарбоната. Таким образом, необходимо насколько возможно уменьшить количества как побочных продуктов с промежуточной температурой кипения, так и высококипящих побочных продуктов.

Описание изобретения

Объектом настоящего изобретения является обеспечение конкретного, пригодного для промышленного использования способа, который дает возможность стабильно получать в течение длительного периода времени диарилкарбонат высокой степени чистоты, имеющий низкое содержание примесей с промежуточной и высокой температурой кипения, как это необходимо для получения высококачественного и высокопроизводительного поликарбоната, используя в качестве исходного вещества реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, полученный по реакции переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением.

Так как авторы настоящего изобретения раскрывают способ получения ароматических карбонатов с использованием колонны непрерывной многостадийной дистилляции, были сделаны разнообразные предложения, касающиеся способов получения реакционных смесей, содержащих ароматические карбонаты, с помощью способа реакционной дистилляции. В настоящее время авторы настоящего изобретения осуществили исследования, целью которых было открытие конкретного способа, дающего возможность из такой реакционной смеси непрерывно получать стабильно в течение длительного периода времени диарилкарбонат высокой степени чистоты, который может быть использован в качестве сырья для высококачественного и высокопроизводительного поликарбоната. В результате, авторы настоящего изобретения пришли к данному изобретению после открытия того, что указанная выше цель может быть достигнута с помощью способа, в котором разделение дистилляцией осуществляют, используя в определенном порядке три дистилляционные колонны. Более того, авторы настоящего изобретения обнаружили, что особенно предпочтительно, когда колонна реакционной дистилляции и три дистилляционные колонны имеют (каждая из них) определенную конструкцию и, более того, каждой из трех дистилляционных колонн управляют в определенных условиях дистилляции.

Настоящее изобретение включает следующее.

1. Способ получения диарилкарбоната высокой чистоты, в котором диарилкарбонат получают, используя в качестве исходного вещества реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, полученный реакцией переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением, где исходное вещество непрерывно подают в колонну реакционной дистилляции, включающую колонну непрерывной многостадийной дистилляции, в которой присутствует гомогенный катализатор, одновременно осуществляют в указанной колонне реакцию переэтерификации и дистилляцию, при этом из верхней части колонны непрерывно удаляют низкокипящую реакционную смесь в газообразной форме, содержащей получаемый диалкилкарбонат, а из нижней части колонны непрерывно удаляют высококипящую реакционную смесь в жидкой форме, содержащей диарилкарбонат; включающий следующее:

(а) указанную высококипящую реакционную смесь непрерывно подают в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, и непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны А_Т, содержащий диарилкарбонат, и компонент нижней части колонны А_В, содержащий катализатор и высококипящие вещества;

(b) указанный верхний компонент колонны A_T непрерывно вводят в колонну В очистки диарилкарбоната, имеющую выходное отверстие для бокового погона, и непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны B_T , компонент бокового погона B_S и нижний компонент колонны B_B , причем диарилкарбонат высокой степени чистоты непрерывно удаляют в виде компонента бокового погона B_S ; и

(c) указанный верхний компонент колонны B_T непрерывно вводят в колонну С, отделяющую вещества с промежуточной температурой кипения, имеющую выходное отверстие для бокового погона, и непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны C_T , содержащий в качестве основного компонента указанный алкиларилкарбонат, компонент бокового погона C_S , содержащий в качестве основного компонента вещества с промежуточной температурой кипения, имеющие температуру кипения между температурой кипения указанного алкиларилкарбоната и температурой кипения указанного диарилкарбоната, и компонент нижней части колонны C_B , содержащий указанный диарилкарбонат в качестве своего основного компонента.

2. Способ по п.1, в котором указанный верхний компонент колонны C_T из указанной колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, непрерывно подают в указанную колонну реакционной дистилляции.

3. Способ по п.1 или 2, в котором указанный компонент нижней части колонны C_B из указанной колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, непрерывно подают в указанную колонну А, отделяющую высококипящие вещества.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором указанная колонна реакционной дистилляции представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, содержащую внутреннюю часть с числом стадий в ней n , где n удовлетворяет неравенству $10 \leq n \leq 80$.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанная колонна А, отделяющая высококипящие вещества, представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, содержащую внутреннюю часть с числом стадий в ней n_A , где n_A удовлетворяет неравенству $20 \leq n_A \leq 100$.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором указанная колонна В очистки диарилкарбоната представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, содержащую внутреннюю часть с числом стадий в ней n_B , удовлетворяющих неравенству $20 \leq n_B \leq 70$.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором указанная колонна С, отделяющая вещества с промежуточной температурой кипения, представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, содержащую внутреннюю часть с числом стадий в ней n_C , удовлетворяющих неравенству $10 \leq n_C \leq 50$.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором процесс дистилляции в указанной колонне А, отделяющей высококипящие вещества, осуществляют при температуре нижней части колонны T_A в диапазоне 185-280°C и давлении P_A в верхней части колонны в диапазоне 1000-20000 Па.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором процесс дистилляции в указанной колонне В очистки диарилкарбоната осуществляют при температуре нижней части колонны T_B в диапазоне 185-280°C и давлении P_B в верхней части колонны в диапазоне 1000-20000 Па.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором процесс дистилляции в указанной колонне С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, осуществляют при температуре нижней части колонны T_C в диапазоне 150-280°C и давлении в верхней части колонны P_C в диапазоне 500-18000 Па.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором коэффициент дефлегмации для указанной колонны А, отделяющей высококипящие вещества, находится в диапазоне 0,01-10.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором коэффициент дефлегмации для указанной колонны В очистки диарилкарбоната находится в диапазоне 0,01-10.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором коэффициент дефлегмации для указанной колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, находится в диапазоне 0,01-10.

14. Дифенилкарбонат высокой степени чистоты, получаемый способом по любому из пп.1-13, в котором дифенилкарбонат является незамещенным или замещенным низшим углеводородом и имеет содержание галогенов не менее чем 0,1 ч./млн, содержание указанных веществ с промежуточной температурой кипения не менее чем 100 ч./млн и содержание побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем указанный дифенилкарбонат, не менее чем 100 ч./млн.

15. Дифенилкарбонат высокой степени чистоты по п.14, где дифенилкарбонат является незамещенным дифенилкарбонатом и содержание галогенов не превышает 10 ч./млрд, содержание указанных веществ с промежуточной температурой кипения не превышает 30 ч./млн, а содержание каждого из фенилсалицилата, ксантона, фенилметоксибензоата и 1-феноксикарбонил-2-феноксикарбоксибензила, которые представляют собой побочные продукты, имеющие более высокую температуру кипения, чем указанный дифенилкарбонат, не превышает 30 ч./млн.

16. Дифенилкарбонат высокой степени чистоты по п.15, где содержание указанных веществ с промежуточной температурой кипения не превышает 10 ч./млн, а содержание побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем указанный дифенилкарбонат, не превышает 50 ч./млн.

17. Дифенилкарбонат высокой степени чистоты по п.16, в котором содержание галогенов не пре-

вышает 1 ч./млрд, а содержание побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем дифенилкарбонат, не превышает 10 ч./млн.

18. Способ получения ароматического поликарбоната переэтерификацией с ароматическим дигидроксисоединением, включающий использование в качестве сырья дифенилкарбоната высокой чистоты по любому из пп.14-17.

19. Ароматический поликарбонат, получаемый реакцией переэтерификации между дифенилкарбонатом высокой степени чистоты по любому из пп.14-17 и ароматическим дигидроксисоединением.

Преимущества изобретения

Осуществляя настоящее изобретение, диарилкарбонат высокой степени чистоты, имеющий низкое содержание примесей с промежуточной температурой кипения и высокой температурой кипения, необходимый для получения высококачественного и высокопроизводительного поликарбоната, может быть получен стабильно в течение длительного периода времени с использованием в качестве исходного вещества реакционной смеси, содержащей алкиларилкарбонат, полученный по реакции переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением.

Краткое описание фигур

Нижеприлагаемая фигура представляет собой схематическое изображение устройства для осуществления настоящего изобретения.

А: колонна, отделяющая высококипящие вещества; А_Т: верхний компонент колонны, отделяющей высококипящие вещества; А_В: нижний компонент колонны, отделяющей высококипящие вещества;

В: колонна очистки диарилкарбоната; В_Т: верхний компонент колонны очистки диарилкарбоната; В_С: компонент бокового погона колонны очистки диарилкарбоната; В_В: нижний компонент колонны очистки диарилкарбоната;

С: колонна, отделяющая вещества с промежуточной температурой кипения; С_Т: верхний компонент колонны, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения; С_С: компонент бокового погона колонны, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения; С_В: нижний компонент колонны, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения.

Наилучший способ осуществления изобретения

Ниже настоящее изобретение описано подробно.

Диалкилкарбонат, используемый в настоящем изобретении, является соединением, представленным общей формулой (1)



где R¹ обозначает алкильную группу, имеющую от 1 до 10 атомов углерода, алициклическую группу, имеющую от 3 до 10 атомов углерода, или аралкильную группу, имеющую от 6 до 10 атомов углерода. Примеры R¹ включают алкильную группу, такую как метил, этил, пропил (изомеры), аллил, бутил (изомеры), бутенил (изомеры), пентил (изомеры), гексил (изомеры), гептил (изомеры), октил (изомеры), нонил (изомеры), децил (изомеры) и циклогексилметил; алициклическую группу, такую как циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил и циклогептил; и аралкильную группу, такую как бензил, фенетил (изомеры), фенилпропил (изомеры), фенилбутил (изомеры) и метилбензил (изомеры). Упомянутые выше алкильные группы, алициклическая группа и аралкильная группа могут быть замещены другими заместителями, такими как низшая алкильная группа, низшая алкоксигруппа, цианогруппа, или атомом галогена, а также могут содержать ненасыщенную связь.

Примеры диалкилкарбонатов, имеющих такой R¹, включают диметилкарбонат, диэтилкарбонат, дипропилкарбонат (изомеры), диаллилкарбонат, дибутенилкарбонат (изомеры), дибутилкарбонат (изомеры), дипентилкарбонат (изомеры), дигексилкарбонат (изомеры), дигептилкарбонат (изомеры), диоктилкарбонат (изомеры), динонилкарбонат (изомеры), дидецилкарбонат (изомеры), дициклопентилкарбонат, дицилогексилкарбонат, дицилогептилкарбонат, дибензилкарбонат, дифенетилкарбонат (изомеры), ди(фенилпропил)карбонат (изомеры), ди(фенилбутил)карбонат (изомеры), ди(хлорбензил)карбонат (изомеры), ди(метоксибензил)карбонат (изомеры), ди(метоксиметил)карбонат, ди(метоксиэтил)карбонат (изомеры), ди(хлорэтил)карбонат (изомеры) и ди(цианоэтил)карбонат (изомеры).

Из этих диалкилкарбонатов в настоящем изобретении предпочтительно используют диалкилкарбонаты, в которых R¹ представляет собой алкильную группу, имеющую не более чем 4 атома углерода и не содержащую атома галогена. Особенно предпочтительным является диметилкарбонат. Кроме того, из предпочтительных диалкилкарбонатов особенно предпочтительными являются диалкилкарбонаты, получаемые в состоянии, по существу, не содержащем галоген, например получаемые из алкиленкарбоната, по существу, не содержащего галоген, и спирта, по существу, не содержащего галоген.

Ароматическое моногидроксисоединение, используемое в настоящем изобретении, является соединением, представленным приведенной ниже общей формулой (2). Тип ароматического моногидроксисоединения не ограничен до тех пор, пока гидроксильная группа непосредственно связана с ароматической группой



где Ar¹ обозначает ароматическую группу, имеющую от 5 до 30 атомов углерода. Примеры ароматических моногидроксисоединений, содержащих такую Ar¹, включают фенол, различные алкилфенолы, такие

как крезол (изомеры), ксиленол (изомеры), триметилфенол (изомеры), тетраметилфенол (изомеры), этилфенол (изомеры), пропилфенол (изомеры), бутилфенол (изомеры), диэтилфенол (изомеры), метилэтилфенол (изомеры), метилпропилфенол (изомеры), дипропилфенол (изомеры), метилбутилфенол (изомеры), пентилфенол (изомеры), гексилфенол (изомеры) и циклогексилфенол (изомеры), различные алкоксифенолы, такие как метоксифенол (изомеры) и этоксифенол (изомеры), арилалкилфенолы, такие как фенилпропилфенол (изомеры), нафтол (изомеры) и различные замещенные нафтолы, и гетероароматические моногидроксисоединения, такие как гидроксипиридин (изомеры), гидроксикумарин (изомеры) и гидроксихинолин (изомеры).

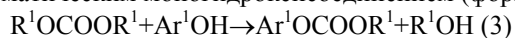
Из этих ароматических моногидроксисоединений предпочтительно используемыми в настоящем изобретении соединениями являются незамещенный фенол и замещенные фенолы, в которых Ar^1 является ароматической группой, имеющей от 6 до 10 атомов углерода. Незамещенный фенол особенно предпочтителен. Более того, из этих ароматических моногидроксисоединений в настоящем изобретении предпочтительно используют соединения, по существу, не содержащие галоген.

Молярное отношение диалкилкарбоната к ароматическому моногидроксисоединению, используемому для получения реакционной смеси, содержащей алкиларилкарбонат, который является исходным веществом в настоящем изобретении, должно находиться в диапазоне от 0,1 до 10. Вне этого диапазона количество остающегося непрореагировавшего вещества становится высоким относительно необходимого количества алкиларилкарбоната, что не является экономичным, и, кроме того, восстановление этого непрореагировавшего вещества требует много энергии. По этим причинам приведенное выше молярное соотношение предпочтительно находится в диапазоне от 0,5 до 5, более предпочтительно от 1 до 3.

Катализатор, используемый в настоящем изобретении, представляет собой гомогенный катализатор, который содержит металл, такой как Pb, Cu, Zn, Fe, Co, Ni, Al, Ti, V, Sn и т.п., и который растворим в реакционной системе. Катализатор, в котором такой металлический компонент связан с органическими группами, может быть предпочтительно использован. Конечно, каталитический компонент может быть подвергнут взаимодействию с органическим соединением, присутствующим в реакционной системе, таким как алифатические спирты, ароматические моногидроксисоединения, алкилфенилкарбонаты, дифенилкарбонаты или диалкилкарбонаты, или перед реакцией может быть подвергнут нагреванию с исходным веществом или исходными продуктами. Катализатор, используемый в настоящем изобретении, предпочтительно обладает высокой растворимостью в реакционной жидкости в условиях реакции. Примеры предпочтительных катализаторов в этом смысле включают PbO , $Pb(OH)_2$ и $Pb(OPh)_2$; $TiCl_4$, $Ti(OMe)_4$, $(MeO)Ti(OPh)_3$, $(MeO)_2Ti(OPh)_2$, $(MeO)_3Ti(OPh)$ и $Ti(OPh)_4$; $SnCl_4$, $Sn(OPh)_4$, Bu_2SnO и $Bu_2Sn(OPh)_2$; $FeCl_3$, $Fe(OH)_3$ и $Fe(OPh)_3$; и такие катализаторы, которые были обработаны ароматическими моногидроксисоединениями, реакционной жидкостью и т.п.

В настоящем изобретении особенно предпочтительно использовать исходное вещество и катализатор, не содержащие галоген. В этом случае полученный диарилкарбонат вообще не содержит галоген и, следовательно, имеет большое значение в качестве сырья при промышленном получении поликарбоната способом переэтерификации. Причина этого заключается в том, что, если галоген присутствует в сырье для полимеризации, даже в количествах менее чем, например, 1 ч./млн, тогда этот галоген ингибирует реакцию полимеризации и вызывает ухудшение свойств получаемого поликарбоната и изменение цвета поликарбоната.

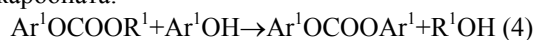
Реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, получают по реакции переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением (формула 3).



Способом получения реакционной смеси, содержащей алкиларилкарбонат, может быть любой способ, но, в частности, для промышленного осуществления предпочтительным является способ, в котором в качестве колонны реакционной дистилляции используют колонну непрерывной многостадийной дистилляции, как предложили ранее авторы настоящего изобретения. Особенно предпочтителен такой способ, в котором реакцию переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением осуществляют в присутствии гомогенного катализатора, а реакционную смесь, содержащую спирт, непрерывно выводят из верхней части колонны, тогда как реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, непрерывно выводят из нижней части колонны.

В настоящем изобретении реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, полученный описанным выше способом, непрерывно подают в колонну реакционной дистилляции, включающую колонну непрерывной многостадийной дистилляции, в которой присутствует гомогенный катализатор; реакцию переэтерификации и дистилляцию одновременно осуществляют в колонне, низкокипящую реакционную смесь в газообразной форме, содержащей полученный диалкилкарбонат, непрерывно выводят из верхней части колонны, а высококипящую реакционную смесь в жидкой форме, содержащей диарилкарбонат, непрерывно выводят из нижней части колонны. В реакцию переэтерификации входят реакция, в которой алкоксигруппу алкиларилкарбоната обменивают на арилоксигруппу ароматического моногидроксисоединения, присутствующего в системе, а спирт элиминируют (формула 4), и реакция, в которой две молекулы алкиларилкарбоната преобразуют в диарилкарбонат и диалкилкарбонат посредством реакции переэтерификации между ними, то есть реакции диспропорционирования (формула 5). В колонне

реакционной дистилляции по настоящему изобретению, главным образом, протекает реакция диспропорционирования алкиларилкарбоната.



Следует заметить, что содержащая алкиларилкарбонат реакционная смесь, используемая в настоящем изобретении как исходное вещество, может отличаться высокой степенью чистоты или может содержать другие соединения, например может содержать диалкилкарбонат и/или ароматическое моногидроксисоединение, используемое для получения алкиларилкарбоната, или может содержать соединения или побочные продукты реакции, получаемые в этом способе и/или других способах, например спирты, простые алкилариловые эфиры, диарилкарбонаты, побочные продукты с промежуточной температурой кипения и/или высококипящие побочные продукты.

Предпочтительным также является способ, в котором реакционную смесь, полученную реакцией переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением, используют в качестве исходного вещества в настоящем изобретении без непрореагировавших веществ и после отделения катализатора. Более того, в случае промышленного осуществления, как в настоящем изобретении, когда диалкилкарбонат и ароматическое моногидроксисоединение используют для получения реакционной смеси, содержащей алкиларилкарбонат, который используется в качестве исходного вещества в настоящем изобретении, то помимо свежего диалкилкарбоната и ароматического моногидроксисоединения, вновь вводимых в реакционную систему, также предпочтительно использовать диалкилкарбонат и ароматическое моногидроксисоединение, восстановленные после использования в данном способе и/или других способах.

Термин «внутренняя часть», используемый в настоящем изобретении, означает часть в дистилляционной колонне, в которой газ и жидкость фактически приводят в контакт друг с другом. Колонна непрерывной многостадийной дистилляции, используемая как колонна реакционной дистилляции по настоящему изобретению, предпочтительно является дистилляционной колонной, имеющей в качестве внутренней части тарелку и/или насадку. Реакция между алкиларилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением, присутствующими в системе по настоящему изобретению, имеет чрезвычайно низкую константу равновесия и, кроме того, медленную скорость реакции. Более того, реакция диспропорционирования алкиларилкарбоната, которая представляет собой основную реакцию, также является равновесной реакцией и имеет низкую константу равновесия и медленную скорость реакции. Было обнаружено, что в качестве колонны непрерывной многостадийной дистилляции, используемой при реакционной дистилляции, особенно предпочтительной для осуществления таких реакций по настоящему изобретению является колонна многостадийной дистилляции, имеющая в качестве внутренней части как насадки, так и тарелки. Однако более предпочтительно для такой дистилляционной колонны иметь укомплектованную насадками часть, смонтированную в верхней части дистилляционной колонны, и укомплектованную тарелками часть, смонтированную в нижней части дистилляционной колонны. Предпочтительными типами тарелок являются, например, колпачковая тарелка, ситчатая тарелка, клапанная тарелка, тарелка Superfrac, тарелка Maxfrac или т.п. В качестве насадочного материала предпочтительна беспорядочная насадка, такая как кольца Рашига, кольца Лессинга, кольца Палле, седловидная насадка Берля, седловидная насадка Инталокс, насадка Dixon, насадка McMahon или Heli-Pak, или упорядоченная насадка, такая как Mellapak, Gempak, TECHNO-PAK, Flexipac, насадка Sulzer, насадка Goodroll или Grlitchgrid. Следует заметить, что термин «число стадий (n) внутренней части», используемый в настоящем изобретении, означает, в случае использования тарелок, общее число тарелок, а в случае использования насадок - теоретическое число стадий. Соответственно, в случае многостадийной колонны, имеющей как тарелочную часть, так и укомплектованную насадками часть, n означает сумму общего числа тарелок и теоретическое число стадий насадки.

Колонна реакционной дистилляции, используемая в настоящем изобретении, предпочтительно имеет внутреннюю часть с числом стадий в ней n, где n удовлетворяет неравенству $10 \leq n \leq 80$.

Если n меньше чем 10, тогда степень превращения уменьшается и, следовательно, невозможно достигнуть получения требуемого количества. Кроме того, для того, чтобы поддерживать низкими цены на оборудование, обеспечивая превращение, дающее возможность достигнуть получения требуемого количества, n должно быть больше чем 80. Более того, если n больше чем 80, тогда разница в давлении между верхней и нижней частями колонны становится слишком велика и, следовательно, длительное стабильное функционирование становится затруднительным. Кроме того, становится необходимым увеличить температуру нижней части колонны и, следовательно, оказывается возможным протекание побочных реакций, приводящих к снижению селективности. Более предпочтительный диапазон для n представляет собой $15 \leq n \leq 60$, однако, более предпочтителен диапазон, где $20 \leq n \leq 50$.

Кроме того, по настоящему изобретению предпочтителен способ, в котором осуществляют оросительную операцию конденсирования газообразного компонента, выводимого из верхней части колонны реакционной дистилляции, а затем возвращение части этого компонента в верхнюю часть дистилляционной колонны. В таком случае, коэффициент дефлегмации находится в диапазоне от 0,05 до 10, предпоч-

тительно от 0,08 до 5, более предпочтительно от 0,1 до 2. В настоящем изобретении при непрерывной подаче в колонну реакционной дистилляции исходного вещества, содержащего алкиларилкарбонат, это исходное вещество предпочтительно подают в дистилляционную колонну в форме жидкости и/или в газообразной форме из входного отверстия (отверстий), предусмотренного в одном месте или во множестве мест в верхней части или в средней части колонны, расположенных ниже выходного отверстия для газа, находящегося в верхней части дистилляционной колонны. Кроме того, в случае использования дистилляционной колонны, имеющей насадочную часть в своей верхней части и тарелочную часть в своей нижней части, которая является предпочтительным вариантом осуществления по настоящему изобретению, предпочтительно, чтобы по меньшей мере одно положение, где было установлено входное отверстие, находилось между насадочной частью и тарелочной частью. Кроме того, в случае, когда насадка включает множество наборов упорядоченных насадок, способ, в котором входная часть установлена в промежутке между наборами упорядоченных насадок, является предпочтительным.

В настоящем изобретении способ поступления гомогенного катализатора в колонну реакционной дистилляции может быть любым способом, но предпочтительно подавать катализатор в дистилляционную колонну из позиции, находящейся выше средней части дистилляционной колонны. В этом случае, каталитическая жидкость, растворенная в исходном веществе или реакционной жидкости, может быть введена в колонну вместе с исходным веществом или может быть введена в колонну из другого входного отверстия в исходное вещество. Кроме того, если реакцию переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением осуществляют, используя гомогенный катализатор, тогда предпочтительно также использовать этот катализатор без изменений; использовать тот же катализатор в большем количестве или, при необходимости, можно добавить другой катализатор. Количество катализатора, используемого в настоящем изобретении, меняется в зависимости от типа катализатора, типов и соотношений соединений исходного вещества и условий реакции, таких как температура реакции и реакционное давление. Количество катализатора, как правило, находится в диапазоне от 0,0001 до 30 мас.%, предпочтительно от 0,005 до 10 мас.%, более предпочтительно от 0,001 до 1 мас.%, в расчете на общую массу исходного вещества.

Время реакции для реакции переэтерификации, осуществляемой по настоящему изобретению, учитывают, приравнивая его к среднему времени пребывания реакционной жидкости в колонне реакционной дистилляции. Время реакции меняется в зависимости от формы внутренней части дистилляционной колонны и числа стадий, количества исходного вещества, подаваемого в колонну, типа и количества катализатора, условий реакции и т.д. Время реакции, как правило, находится в диапазоне от 0,01 до 10 ч, предпочтительно от 0,05 до 5 ч, более предпочтительно от 0,1 до 3 ч.

Температура реакции меняется в зависимости от типа соединений, используемых в исходном веществе, и типа и количества катализатора. Температура реакции, как правило, находится в диапазоне от 100 до 350°C. Предпочтительно увеличивать температуру реакции таким образом, чтобы увеличивалась скорость реакции. Однако, если температура реакции слишком высока, тогда становится возможным протекание побочных реакций, например растет получение побочных продуктов, таких как продукты перегруппировки Фриса диарилкарбоната и простого алкиларилового эфира и соединений их сложных эфиров, что является нежелательным. По этой причине, температура реакции предпочтительно находится в диапазоне от 130 до 280°C, более предпочтительно от 150 до 260°C, еще более предпочтительно от 180 до 240°C. Кроме того, давление реакции меняется в зависимости от типа соединений используемого исходного вещества и состава исходного вещества, температуры реакции и т.д. Реакционное давление может быть любым из пониженного давления, нормального давления или приложенного давления. Давление в верхней части колонны, как правило, находится в диапазоне от 0,1 до 2×10^7 Па, предпочтительно от 10^3 до 10^6 Па, более предпочтительно от 5×10^3 до 10^5 Па.

«Селективность» по диарилкарбонату в способе реакционной дистилляции по настоящему изобретению определяется алкиларилкарбонатом, участвующим в реакции. В настоящем изобретении может быть достигнута высокая селективность, как правило, не менее чем 95%, предпочтительно не менее чем 97%, более предпочтительно не менее чем 99%.

В способе реакционной дистилляции по настоящему изобретению низкокипящую реакционную смесь, содержащую полученный диалкилкарбонат, непрерывно выводят в газообразной форме из верхней части колонны, а высококипящую реакционную смесь, содержащую диарилкарбонат, непрерывно выводят в жидкой форме из нижней части колонны. Низкокипящая реакционная смесь может содержать простой алкиларилловый эфир и ароматическое моногидроксисоединение, присутствующее в системе, непрореагировавший алкиларилкарбонат и т.д. Эту низкокипящую реакционную смесь предпочтительно повторно используют, направляя на повторный цикл в реактор, в котором осуществляют реакцию переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением.

Более того, высококипящая реакционная смесь может содержать ароматическое моногидроксисоединение, непрореагировавший алкиларилкарбонат и, в некоторых случаях, незначительные количества диалкилкарбоната и простого алкиларилового эфира и т.д. Кроме того, эта высококипящая реакционная смесь может, как правило, содержать незначительные количества других примесей и побочных продук-

тов реакции, например вещества, имеющего промежуточную температуру кипения, температуру кипения между температурой кипения алкиларилкарбоната и температурой кипения диарилкарбоната, такого как крезол, алкоксикарбонил(гидрокси)арен (например, метилсалицилат), алкил(алкиларил)карбонат (например, метилкрезилкарбонат), алкоксикарбонил(алкоксикарбоксил)арен (например, метилметоксибензоат), алкоксиэтил(арил)карбонат (например, метоксиэтилфенилкарбонат) и простой алкилариларилловый эфир (например, простой крезилфениловый эфир), и высококипящего вещества, имеющего более высокую температуру кипения, чем температура кипения диарилкарбоната, такого как арилоксикарбонил(гидрокси)арен (например, фенилсалицилат), алкоксикарбонил(арилокси)арен (например, метилфеноксibenзоат), алкилариларилкарбонат (например, крезилфенилкарбонат), ксантон и замещенные ксантоны, арилоксикарбонил(алкокси)арен (например, фенилметоксибензоат), арилоксикарбонил(арилокси)арен (например, фенилфеноксibenзоат) и арилоксикарбонил(арилоксикарбоксил)арен (например, 1-феноксикарбонил-2-феноксикарбоксифенилен).

Соединения, приведенные в скобках для веществ с промежуточной температурой кипения и высококипящих веществ, описанных выше, представляют собой соединения, которые могут присутствовать в высококипящей реакционной смеси, содержащей дифенилкарбонат, непрерывно выводимой из нижней части колонны реакционной дистилляции, в случае использования в качестве исходного вещества реакционной смеси, содержащей метилфенилкарбонат, полученный реакцией переэтерификации между диметилкарбонатом и фенолом. Кроме того, случай получения соединения, имеющего алкоксиэтильную группу, не совсем ясен; но это возможно вследствие присутствия небольших количеств 2-алкоксиэтанола и/или 2-алкоксиэтилалкилкарбоната в диалкилкарбонате, которые получают в виде побочного продукта, в случае получения диалкилкарбоната из этиленкарбоната и спирта.

Однако может быть трудно отделить указанные выше высококипящие побочные продукты, и способами, предложенными выше, до настоящего времени было невозможно понизить до удовлетворительного уровня количества таких высококипящих побочных продуктов. Кроме того, в отношении побочных продуктов с промежуточной температурой кипения до настоящего времени в документах вообще отсутствовало даже какое-либо упоминание об их существовании и, следовательно, вообще отсутствовали документы, описывающие или предлагающие способ их отделения и, таким образом, удаления таких побочных продуктов с промежуточной температурой кипения. При получении диарилкарбоната из диалкилкарбоната и ароматического моногидроксисоединения авторы настоящего изобретения осуществляли длительный непрерывный процесс, направляя исходное вещество на повторный цикл и, таким образом, на повторное использование. В результате, они обнаружили, что вещества с промежуточной температурой кипения и высококипящие вещества, описанные выше, получают в виде побочных продуктов и накапливаются в системе с течением времени. Авторы настоящего изобретения также установили, что если диарилкарбонат, для которого количества таких веществ с промежуточной температурой кипения и высококипящих веществ не понижали до удовлетворительного уровня, используют в качестве сырья для получаемого способом переэтерификации поликарбоната, тогда эти вещества вызывают обесцвечивание и ухудшение его свойств. Таким образом, требуется эффективный способ понижения количеств как побочных продуктов с промежуточной температурой кипения, так и высококипящих побочных продуктов до удовлетворительного уровня. Способ по настоящему изобретению достигает такой цели.

По настоящему изобретению должно быть осуществлено следующее: высококипящую реакционную смесь, содержащую диарилкарбонат, непрерывно выводимую из нижней части колонны реакционной дистилляции,

(a) непрерывно вводят в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны (A_T), содержащий диарилкарбонат, и нижний компонент колонны (A_B), содержащий катализатор и высококипящие вещества;

(b) верхний компонент колонны (A_T) непрерывно вводят в колонну В очистки диарилкарбоната, имеющую выходное отверстие для бокового погона, и непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны (B_T), компонент (B_S) бокового погона и нижний компонент колонны (B_B), непрерывно выводя в качестве компонента бокового погона (B_S) диарилкарбонат высокой степени чистоты; и

(c) верхний компонент колонны (B_T) непрерывно вводят в колонну С, отделяющую вещества с промежуточной температурой кипения, имеющую выходное отверстие для бокового погона, и непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны (C_T), содержащий алкиларилкарбонат в качестве основного компонента, компонент бокового погона (C_S), содержащий в качестве основного компонента вещества с промежуточной температурой кипения, имеющие температуру кипения между температурой кипения алкиларилкарбоната и температурой кипения диарилкарбоната, и нижний компонент колонны (C_B), содержащий диарилкарбонат в качестве основного компонента.

Характерной чертой настоящего изобретения является то, что описанные выше способы (a), (b) и (c) осуществляют в указанном порядке. Это обусловлено тем, что осуществление данных способов в указанном порядке дает возможность минимизировать тепловую историю диарилкарбоната, и в результате побочные реакции диарилкарбоната могут быть подавлены. При использовании способа, описанного в патентном документе 17, в котором разделение дистилляцией осуществляют, используя по порядку

три колонны, и диарилкарбонат получают из верхней части третьей колонны, тепловая предыстория диарилкарбоната велика. По настоящему изобретению более предпочтительно осуществлять следующее:

(d) верхний компонент колонны (C_T) непрерывно подают в колонну реакционной дистилляции и/или

(e) нижний компонент колонны (C_B) непрерывно подают в колонну А, отделяющую высококипящие вещества.

Осуществляя способ(ы) (d) и/или (e) для повторения цикла и, таким образом, повторного использования верхнего компонента колонны (C_T) и/или нижнего компонента колонны (C_B), можно усовершенствовать выработку диарилкарбоната высокой чистоты, что чрезвычайно важно для случая промышленного осуществления.

Колонна А, отделяющая высококипящие вещества, используемая по настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, имеющую внутреннюю часть с числом стадий в ней n_A , удовлетворяющим неравенству $20 \leq n_A \leq 100$. Колонна А, отделяющая высококипящие вещества, предпочтительно представляет собой дистилляционную колонну, имеющую в качестве внутренней части тарелки и/или насадку.

Если n_A меньше чем 20, тогда эффективность разделения снижается и, следовательно, необходимая высокая чистота не может быть достигнута. Кроме того, для того, чтобы при достижении требуемой эффективности разделения поддерживать низким расход на оборудование, n_A должно составлять не более чем 100. Более того, если n_A больше чем 100, тогда разница в давлении между верхней и нижней частями колонны становится слишком велика и, следовательно, стабильное длительное функционирование колонны А, отделяющей высококипящие вещества, становится затруднительным. Более того, становится необходимым увеличивать температуру в нижней части колонны, и, следовательно, протекание побочных реакций становится вероятным, что является нежелательным. Более предпочтительным для n_A является диапазон $30 \leq n_A \leq 70$, при том, что диапазон $35 \leq n_A \leq 60$ оказывается еще более предпочтительным.

По настоящему изобретению при непрерывной подаче реакционной смеси, содержащей диарилкарбонат, в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, используемое для этого входное отверстие может находиться в верхней части, средней части или в нижней части колонны, но предпочтительным является положение ниже средней части колонны, особенно предпочтительно в нижней части колонны.

Условия дистилляции в колонне А, отделяющей высококипящие вещества, являются следующими: предпочтительная температура (T_A) нижней части колонны находится в диапазоне от 185 до 280°C, а давление в верхней части колонны (P_A) находится в диапазоне от 1000 до 20000 Па.

Нежелательно, когда T_A ниже чем 185°C, так как тогда давление в верхней части колонны должно быть снижено, и, следовательно, необходимо использовать оборудование для поддержания высокого вакуума, и, кроме того, размеры оборудования возрастают. Кроме того, нежелательно, чтобы T_A превышала 280°C, так как тогда в процессе дистилляции получают высококипящие побочные продукты. Более предпочтительный диапазон для T_A составляет 190-240°C, при этом диапазон от 195 до 230°C является еще более предпочтительным.

Нежелательно, чтобы P_A было ниже чем 1000 Па, так как тогда необходимо использовать крупногабаритное оборудование, дающее возможность поддерживать высокий вакуум. Кроме того, нежелательно, чтобы P_A было выше чем 20000 Па, так как тогда температура дистилляции должна быть повышена и, следовательно, возрастает получение побочных продуктов. Более предпочтительный диапазон для P_A составляет 2000-15000 Па, при том, что диапазон от 3000 до 13000 Па является еще более предпочтительным.

Кроме того, коэффициент дефлегмации для колонны А, отделяющей высококипящие вещества, находится в диапазоне от 0,01 до 10, предпочтительно от 0,08 до 5, более предпочтительно от 0,1 до 3.

Колонна В очистки диарилкарбоната, используемая по настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, имеющую внутреннюю часть с числом стадий n_B в ней, удовлетворяющим неравенству $20 \leq n_B \leq 70$. Колонна В очистки диарилкарбоната предпочтительно представляет собой дистилляционную колонну, имеющую в качестве внутренней части тарелки и/или насадку. Если n_B меньше 20, тогда эффективность разделения колонны, в целом, уменьшается и, следовательно, требуемая высокая чистота не может быть достигнута. Более того, для сохранения низкой стоимости оборудования при достижении требуемой эффективности разделения n_B должно составлять не более чем 70. Более того, если n_B превышает 70, тогда разница в давлении между верхней и нижней частями колонны становится слишком велика и, следовательно, длительное стабильное функционирование колонны В очистки диарилкарбоната становится затруднительным. Более того, становится необходимым увеличивать температуру в нижней части колонны, и, следовательно, протекание побочных реакций становится более вероятным, что является нежелательным. Более предпочтительный диапазон для n_B составляет $25 \leq n_B \leq 55$, при том, что диапазон $30 \leq n_B \leq 50$ является еще более предпочтительным. Кроме того, часть колонны В очистки диарилкарбоната, расположенная ниже выходного отверстия для бокового погона, должна иметь внутреннюю часть с числом стадий не менее 3, предпочтительно от 3 до 15 стадий, более предпочтительно от 3 до 10 стадий, установленных в ней.

По настоящему изобретению при непрерывной подаче из колонны А, отделяющей высококипящие вещества, верхнего компонента колонны (A_T) в колонну В очистки диарилкарбоната используемое входное отверстие может находиться в верхней части, средней части или в нижней части колонны, но предпочтительно в средней части, располагаясь над выходным отверстием для бокового погона. Часть колонны В очистки диарилкарбоната, находящаяся над этим входным отверстием, предпочтительно имеет внутреннюю часть с не менее чем 5 стадиями, более предпочтительно от 5 до 20 стадий, однако, более предпочтительно от 7 до 15 установленных в ней стадий.

Условиями дистилляции для колонны В очистки диарилкарбоната являются предпочтительно температура (T_B) нижней части колонны в диапазоне от 185 до 280°C и давление (P_B) верхней части колонны в диапазоне от 1000 до 20000 Па.

Нежелательно, чтобы T_B была ниже чем 185°C, так как тогда давление в верхней части колонны должно быть понижено, и, следовательно, необходимо использовать оборудование для поддержания высокого вакуума, и, кроме того, возрастает размер оборудования. Кроме того, нежелательно, чтобы T_B превышала 280°C, так как тогда в процессе дистилляции получают высококипящие побочные продукты. Более предпочтительный диапазон для T_B составляет 190-240°C, при этом диапазон от 195 до 230°C является еще более предпочтительным.

Нежелательно, чтобы P_B было ниже чем 1000 Па, так как тогда необходимо использовать крупногабаритное оборудование, дающее возможность поддерживать высокий вакуум. Кроме того, нежелательно, чтобы P_B было выше чем 20000 Па, так как тогда температура дистилляции должна быть повышена и, следовательно, возрастает получение побочных продуктов. Более предпочтительный диапазон для P_B составляет 2000-15000 Па, при том, что диапазон от 3000 до 13000 Па является еще более предпочтительным.

Кроме того, коэффициент дефлегмации для колонны В очистки диарилкарбоната находится в диапазоне от 0,01 до 10, предпочтительно от 0,1 до 8, более предпочтительно от 0,5 до 5.

Колонна С, отделяющая вещества с промежуточной температурой кипения, используемая по настоящему изобретению, предпочтительно представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, имеющую внутреннюю часть с числом стадий в ней n_C , удовлетворяющим неравенству $10 \leq n_C \leq 50$. Колонна С, отделяющая вещества с промежуточной температурой кипения, предпочтительно является дистилляционной колонной, имеющей тарелки и/или насадку в качестве внутренней части. Если n_C меньше чем 10, тогда эффективность разделения колонны, в целом, уменьшается и, следовательно, требуемая высокая чистота не может быть достигнута. Более того, для сохранения низкой стоимости оборудования при достижении требуемой эффективности разделения n_C должно составлять не более чем 50. Более того, если n_C больше чем 50, тогда разница в давлении между верхней и нижней частями колонны становится слишком велика и, следовательно, длительное стабильное функционирование колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, становится затруднительным. Более того, становится необходимым увеличивать температуру в нижней части колонны, и, следовательно, протекание побочных реакций становится вероятным, что является нежелательным. Более предпочтительным диапазоном для n_C является $13 \leq n_C \leq 40$, при том, что диапазон $16 \leq n_C \leq 30$ является еще более предпочтительным. Кроме того, часть колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, находящаяся ниже выходного отверстия для бокового погона, должна иметь внутреннюю часть с не менее чем 3 стадиями, предпочтительно от 4 до 15 стадий, более предпочтительно от 5 до 10 стадий, установленных в ней.

По настоящему изобретению при непрерывной подаче верхнего компонента колонны (B_T) из колонны В очистки диарилкарбоната в колонну С, отделяющую вещества с промежуточной температурой кипения, используемое входное отверстие может быть расположено в верхней части, средней части или нижней части колонны, но предпочтительно находится в средней части, над выходным отверстием для бокового погона. Часть колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, находящаяся над этим входным отверстием, предпочтительно имеет внутреннюю часть с числом стадий не менее чем 3, более предпочтительно от 4 до 15 стадий, однако более предпочтительно от 5 до 10 стадий, установленных в ней.

Условиями дистилляции в колонне С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, являются предпочтительно температура (T_C) нижней части колонны в диапазоне от 150 до 280°C и давление (P_C) в верхней части колонны в диапазоне от 500 до 18000 Па.

Нежелательно, когда T_C ниже чем 150°C, так как тогда давление в верхней части колонны должно быть снижено, и, следовательно, необходимо использовать оборудование для поддержания высокого вакуума, и, кроме того, размеры оборудования возрастают. Кроме того, нежелательно, чтобы T_C превышала 280°C, так как тогда в процессе дистилляции получают высококипящие побочные продукты. Более предпочтительный диапазон для T_C составляет 160-240°C, при этом диапазон от 165 до 230°C является еще более предпочтительным.

Нежелательно, чтобы P_C было ниже чем 500 Па, так как тогда необходимо использовать крупногабаритное оборудование, дающее возможность поддерживать высокий вакуум. Кроме того, нежелательно, чтобы P_C было выше чем 18000 Па, так как тогда температура дистилляции должна быть повышена и,

следовательно, получение побочных продуктов возрастает. Более предпочтительный диапазон для P_C составляет 800-15000 Па, при том, что диапазон от 1000 до 15000 Па является еще более предпочтительным.

Кроме того, коэффициент дефлегмации колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, находится в диапазоне от 0,01 до 10, предпочтительно от 0,1 до 5, более предпочтительно от 0,2 до 2.

По настоящему изобретению высококипящую реакционную смесь, непрерывно выводимую из нижней части колонны реакционной дистилляции, предпочтительно подают в колонну А, отделяющую высококипящие вещества. Эта высококипящая реакционная смесь, как правило, содержит от 0,05 до 2 мас.% диалкилкарбоната, от 0,1 до 20 мас.% ароматического моногидроксисоединения, от 0,02 до 2 мас.% простого алкиларилового эфира, от 10 до 45 мас.% алкиларилкарбоната, от 50 до 80 мас.% диарилкарбоната, от 0,01 до 1 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения, от 0,1 до 5 мас.% высококипящих побочных продуктов и от 0,001 до 5 мас.% катализатора. Состав высококипящей реакционной смеси меняется в зависимости от условий реакционной дистилляции, типа и количества катализатора и т.д., но, пока реакционную дистилляцию осуществляют при постоянных условиях, может быть получена реакционная смесь приблизительно постоянного состава, и, следовательно, состав высококипящей реакционной смеси, подаваемой в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, может быть приблизительно постоянным. Тем не менее, по настоящему изобретению, пока состав высококипящей реакционной смеси находится внутри приведенного выше диапазона, даже если этот состав каким-то образом меняется, разделение приблизительно с такой же эффективностью все еще можно осуществить. Это является одной из отличительных черт настоящего изобретения.

По настоящему изобретению при непрерывной подаче высококипящей реакционной смеси в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, высококипящую реакционную смесь можно подавать в жидкой форме через входное отверстие(я), предусмотренное в одном или множестве мест, находящихся ниже средней части отделяющей колонны А, или предпочтительно также подавать высококипящую реакционную смесь в колонну через ребойлер отделяющей колонны А из системы труб, предусмотренных в нижней части ребойлера. Количество высококипящей реакционной смеси, подаваемой в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, меняется в зависимости от количества диарилкарбоната высокой чистоты, который предполагают получить, концентрации диарилкарбоната в высококипящей реакционной смеси, условий разделения в отделяющей колонне А и т.д.

Высокипящую реакционную смесь, непрерывно подаваемую в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, разделяют на верхний компонент колонны (A_T), содержащий большую часть диарилкарбоната, большую часть соединений, имеющих более низкую температуру кипения, чем диарилкарбонат, таких как непрореагировавшее исходное вещество, простой алкиларильный эфир, алкиларилкарбонат и вещества с промежуточной температурой кипения, и очень небольшое количество высококипящих побочных продуктов, и компонент (A_B) нижней части колонны, содержащий незначительное количество диарилкарбоната, катализатор и большую часть побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем диарилкарбонат. Компонент (A_B) нижней части колонны может содержать незначительные количества ароматического моногидроксисоединения, алкиларилкарбоната и побочные продукты с промежуточной температурой кипения. Такие органические вещества в нижнем компоненте (A_B) колонны играют полезную роль при растворении каталитического компонента и, таким образом, сохранении жидкого состояния. Как правило, предпочтительно, чтобы все или некоторые части нижнего компонента колонны (A_B) использовали повторно, направляя на повторный цикл в реактор, в котором осуществляют реакцию переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением, и/или в качестве каталитического компонента реакции переэтерификации в колонну реакционной дистилляции по настоящему изобретению.

По настоящему изобретению в случае, например, использования в качестве ароматического моногидроксисоединения незамещенного фенола или фенола, замещенного низшим углеводородом, в колонне А, отделяющей высококипящие вещества, почти полностью отделяют в качестве компонента (A_B) нижней части колонны каталитический компонент и побочные продукты с более высокой температурой кипения, чем дифенилкарбонат, такие как фенилсалицилат, ксантон, фенилалкокксибензоат и 1-феноксикарбонил-2-феноксикарбоксифенилен, или побочные продукты с более высокой температурой кипения, чем дифенилкарбонат, замещенный низшим углеводородом, такие как замещенные низшими углеводородами производные приведенных выше соединений.

Отличительной чертой настоящего изобретения является то, что легко сделать так, чтобы содержание каталитического компонента и побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем диарилкарбонат, в верхнем компоненте колонны (A_T) составляло, как правило, не более чем 200 ч./млн, предпочтительно не более чем 100 ч./млн, более предпочтительно не более чем 50 ч./млн. Еще одной отличительной чертой настоящего изобретения является то, что, несмотря на то, что было сделано так, что верхний компонент колонны (A_T) почти не содержит любые такие высококипящие побочные продукты, большая часть диарилкарбоната из введенной реакционной смеси может быть выведена из верхней части колонны. По настоящему изобретению не менее чем 95%, предпочтительно не менее чем 96%, более предпочтительно не менее чем 98% диарилкарбоната в реакционной смеси, непрерывно подаваемой

в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, может быть выведено из верхней части колонны.

Более того, по настоящему изобретению, несмотря на то, что, в зависимости от состава реакционной смеси, подаваемой в отделяющую колонну А, в большинстве случаев от 90 до 97 мас.% непрерывно подаваемой жидкости непрерывно выводят из верхней части колонны в качестве верхнего компонента колонны (А_Т), от 10 до 3 мас.% непрерывно выводят из нижней части колонны в качестве компонента нижней части колонны (А_В). Состав верхнего компонента колонны (А_Т), как правило, содержит от 0,05 до 2 мас.% диалкилкарбоната, от 1 до 21 мас.% ароматического моногидроксисоединения, от 0,05 до 2 мас.% простого алкиларилового эфира, от 11 до 47 мас.% алкиларилкарбоната, от 0,05 до 1 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и от 52 до 84 мас.% диарилкарбоната; содержание высококипящих побочных продуктов, как правило, составляет не более чем 200 ч./млн, предпочтительно не более чем 100 ч./млн, более предпочтительно не более чем 50 ч./млн.

Как установлено выше, количество верхнего компонента колонны (А_Т), непрерывно выводимого из верхней части колонны А, отделяющей высококипящие вещества, как правило, составляет приблизительно от 90 до 97% реакционной смеси, подаваемой в отделяющую колонну А. Верхний компонент этой колонны (А_Т) без изменения непрерывно подают в колонну В очистки диарилкарбоната через входное отверстие, предусмотренное в средней части колонны В очистки диарилкарбоната, и непрерывно разделяют на три компонента, то есть верхний компонент колонны (В_Т), компонент бокового погона (В_С) и нижний компонент колонны (В_В). Все компоненты, имеющие более низкую температуру кипения, чем диарилкарбонат, содержащиеся в верхнем компоненте колонны (А_Т), подаваемые из отделяющей колонны А в колонну очистки В, непрерывно выводят из верхней части колонны очистки В в виде верхнего компонента колонны (В_Т), а незначительное количество жидкости непрерывно выводят из нижней части колонны очистки В. Небольшое количество диарилкарбоната содержится в верхнем компоненте колонны (В_Т), причем это количество, как правило, составляет от 1 до 9%, предпочтительно от 3 до 8% от диарилкарбоната, подаваемого в колонну.

Компонент нижней части колонны (В_В) из колонны В очистки диарилкарбоната содержит диарилкарбонат и незначительное количество высококипящих побочных продуктов, сконцентрированных до приблизительно нескольких процентов. Еще одной отличительной чертой настоящего изобретения является то, что количество диарилкарбоната в компоненте нижней части колонны (В_В), выводимое из нижней части колонны очистки В, можно поддерживать очень низким. Это количество, как правило, составляет от 0,05 до 0,5% от диарилкарбоната, подаваемого в колонну.

Диарилкарбонат высокой степени чистоты непрерывно выводят из выходного отверстия для бокового погона колонны В очистки диарилкарбоната, его количество, как правило, соответствует приблизительно от 90 до 96% диарилкарбоната, подаваемого в колонну В очистки диарилкарбоната. Чистота диарилкарбоната, получаемого в качестве компонента бокового погона (В_С) по настоящему изобретению, составляет, как правило, не менее чем 99,9%, предпочтительно не менее чем 99,99%, более предпочтительно не менее чем 99,999%. Содержание побочных продуктов с промежуточной температурой кипения, имеющих температуру кипения между температурой кипения алкиларилкарбоната и температурой кипения диарилкарбоната, составляет не более чем 100 ч./млн, предпочтительно не более чем 30 ч./млн, более предпочтительно не более чем 10 ч./млн, или может даже оказаться возможным получение компонента бокового погона (В_С), по существу, вообще не содержащего таких побочных продуктов с промежуточной температурой кипения. Кроме того, содержание высококипящих побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем диарилкарбонат, составляет не более чем 100 ч./млн, предпочтительно не более чем 50 ч./млн, более предпочтительно не более чем 10 ч./млн.

Содержание высококипящих примесей в диарилкарбонате, получаемом при осуществлении настоящего изобретения с использованием алкиларилкарбоната, полученного по реакции переэтерификации между диалкилкарбонатом и фенолом или фенолом, замещенным низшим углеводородом, составляет не более чем 30 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млн, более предпочтительно не более чем 1 ч./млн для фенилсалицилата или его производного, замещенного низшим углеводородом; не более чем 30 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млн, более предпочтительно не более чем 1 ч./млн для ксантона; не более чем 30 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млн, более предпочтительно не более чем 1 ч./млн для фенилметоксibenзоата или его производного, замещенного низшим углеводородом; и не более чем 30 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млн, более предпочтительно не более чем 5 ч./млн для 1-феноксикарбонил-2-феноксикарбоксифенилена или его производного, замещенного низшим углеводородом. Кроме того, общее содержание этих высококипящих побочных продуктов составляет не более чем 100 ч./млн, предпочтительно не более чем 50 ч./млн, более предпочтительно не более чем 10 ч./млн.

Кроме того, по настоящему изобретению, как правило, используют исходное вещество и катализатор, не содержащий галоген, и, следовательно, содержание галогена в полученном диарилкарбонате составляет не более чем 0,1 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млрд, более предпочтительно не более чем 1 ч./млрд.

Верхний компонент колонны (В_Т), непрерывно выводимый из верхней части колонны В очистки диарилкарбоната, непрерывно без изменений подают в колонну С, отделяющую вещества с промежуточной

температурой кипения, через входное отверстие, предусмотренное в средней части колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, и непрерывно разделяют на три компонента, то есть верхний компонент колонны (C_T), компонент бокового погона (C_S) и нижний компонент колонны (C_B).

Состав верхнего компонента (B_T) колонны В очистки диарилкарбоната, как правило, представляет собой от 0,05 до 2 мас.% диалкилкарбоната, от 1 до 20 мас.% ароматического моногидроксисоединения, от 0,05 до 2 мас.% простого алкиларилового эфира, от 60 до 95 мас.% алкиларилкарбоната, от 0,05 до 2 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и от 0,1 до 15 мас.% диарилкарбоната; содержание высококипящих побочных продуктов, как правило, составляет не более чем 500 ч./млн, предпочтительно не более чем 300 ч./млн.

Количество верхнего компонента (C_T) колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, как правило, составляет от 80 до 97 мас.% от верхнего компонента колонны (B_T), подаваемого в нее. Состав верхнего компонента колонны (C_T), как правило, представляет собой от 0,1 до 2 мас.% диалкилкарбоната, от 1 до 20 мас.% ароматического моногидроксисоединения, от 0,05 до 2 мас.% простого алкиларилового эфира, от 60 до 95 мас.% алкиларилкарбоната и от 0,05 до 0,5 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения; содержание диарилкарбоната и высококипящих побочных продуктов, как правило, составляет не более чем 100 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млн.

Количество компонента бокового погона (C_S) колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, как правило, составляет от 1 до 10 мас.% от верхнего компонента колонны (B_T), подаваемого в нее. Состав компонента бокового погона (C_S), как правило, представляет собой 0,01-5 мас.% ароматического моногидроксисоединения, не более чем 10 ч./млн простого алкиларилового эфира, 10-50 мас.% алкиларилкарбоната, 10-70 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения, 5-60 мас.% диарилкарбоната и не более чем 1 мас.% высококипящих побочных продуктов.

Количество компонента (C_B) нижней части колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, как правило, составляет 3-15 мас.% от верхнего компонента колонны (B_T), подаваемого в нее. Состав компонента (C_B) нижней части колонны, как правило, представляет собой 0,01-0,5 мас.% ароматического моногидроксисоединения, не более чем 10 ч./млн простого алкиларилового эфира, 0-3 мас.% алкиларилкарбоната, 0-0,1 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения, 95-99,9 мас.% диарилкарбоната и не более чем 1 мас.% высококипящих побочных продуктов.

Предпочтительно использовать некоторые или все верхние компоненты колонны (C_T), которые отделяют в колонне С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, как описано выше, в качестве исходного вещества для исходной реакции переэтерификации и/или реакционной дистилляции по настоящему изобретению. Верхний компонент колонны (C_T) имеет низкое содержание побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и высококипящих побочных продуктов и имеет высокое содержание алкиларилкарбоната, и, следовательно, в настоящем изобретении особенно предпочтительно непрерывно подавать верхний компонент колонны (C_T) в колонну реакционной дистилляции, в которой, главным образом, происходит реакция диспропорционирования. Такое повторное использование посредством направления на повторный цикл имеет, в частности, большое значение при промышленном осуществлении.

Кроме того, некоторые или все отделяемые нижние компоненты (C_B) колонны, описанные выше, также являются предпочтительными для направления на повторный цикл и, таким образом, повторного использования. Нижний компонент (C_B) колонны имеет низкое содержание побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и высококипящих побочных продуктов и имеет высокое содержание диарилкарбоната, и, следовательно, его предпочтительно восстанавливают. Хотя нижний компонент колонны (C_B) также можно непрерывно подавать в колонну В очистки диарилкарбоната, особенно предпочтительно нижний компонент колонны (C_B) непрерывно подавать в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, так как тогда диарилкарбонат высокой степени чистоты может быть получен с еще более высокой производительностью. Такое повторное использование посредством направления на повторный цикл является чрезвычайно важным в случае промышленного осуществления.

Термин «стабильный длительный процесс», используемый в настоящем изобретении, означает, что процесс может быть осуществлен непрерывно в стационарном режиме в рабочих условиях в течение не менее чем 1000 ч, предпочтительно не менее чем 3000 ч, более предпочтительно не менее чем 5000 ч, при отсутствии нарушений протекания реакции, нарушений дистилляции, таких как затопление, закупорка системы трубопровода или эрозия; и при сохранении высокой селективности может быть получено заранее определенное количество диарилкарбоната высокой степени чистоты.

В случае осуществления настоящего изобретения, используя алкиларилкарбонат, полученный по реакции переэтерификации между диалкилкарбонатом и фенолом или фенолом, замещенным низшим углеводородом, содержание побочных продуктов с промежуточной температурой кипения в полученном незамещенном или замещенном низшим углеводородом дифенилкарбонате составляет не более чем 100 ч./млн, предпочтительно не более чем 30 ч./млн, более предпочтительно не более чем 10 ч./млн, еще более предпочтительно не более чем 1 ч./млн, а содержание высококипящих примесей составляет не более чем 30 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млн, более предпочтительно не более чем 1 ч./млн для фенилсалицилата или его производного, замещенного низшим углеводородом; не более чем 30 ч./млн, предпочти-

тельно не более чем 10 ч./млн, более предпочтительно не более чем 1 ч./млн для ксантона; не более чем 30 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млн, более предпочтительно не более чем 1 ч./млн для фенолметоксибензоата или его производного, замещенного низшим углеводородом; и не более чем 30 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млн, более предпочтительно не более чем 5 ч./млн для 1-феноксикарбонил-2-феноксикарбоксифенилена или его производного, замещенного низшим углеводородом. Кроме того, общее содержание этих высококипящих побочных продуктов составляет не более чем 100 ч./млн, предпочтительно не более чем 50 ч./млн, более предпочтительно не более чем 10 ч./млн.

Более того, в настоящем изобретении, как правило, используют диалкилкарбонат, фенол или фенол, замещенный низшим углеводородом, и катализатор, не содержащие галоген, и, следовательно, содержание галогена в получаемом незамещенном или замещенном низшим углеводородом дифенилкарбонате составляет не более чем 0,1 ч./млн, предпочтительно не более чем 10 ч./млрд, более предпочтительно не более чем 1 ч./млрд.

Получаемый по настоящему изобретению диарилкарбонат имеет очень высокую степень чистоты и, следовательно, является особенно предпочтительным для использования в качестве сырья для получения ароматического поликарбоната перэтерификацией с ароматическим дигидроксисоединением.

Более того, ароматический поликарбонат, который получают по настоящему изобретению, используя в качестве сырья дифенилкарбонат высокой чистоты, бесцветен, имеет высокую степень чистоты и высокие производственные характеристики и поэтому может быть предпочтительно использован в качестве любой из разнообразных технических пластмасс или в качестве оптического диска, который является регистрирующей средой для информации, музыки, изображения и т.д. Способ получения ароматического поликарбоната перэтерификацией между дифенилкарбонатом высокой чистоты по настоящему изобретению и ароматическим дигидроксисоединением может быть любым способом, но особенно предпочтительным является способ, в котором в полной мере используются свойства дифенилкарбоната высокой чистоты по настоящему изобретению; это способ, предложенный авторами настоящего изобретения, в котором полимеризацию осуществляют, заставляя расплавленный форполимер опускаться вдоль направляющего приспособления, фиксированного в пространстве (см., например, WO 99/64492).

Материал, из которого состоят колонна реакционной дистилляции, колонна А, отделяющая высококипящие вещества, колонна В очистки диарилкарбоната, колонна С, отделяющая вещества с промежуточной температурой кипения, и другие части, контактирующие с жидкостями, используемыми в настоящем изобретении, как правило, представляет собой металлический материал, такой как углеродистая сталь или нержавеющая сталь. Для качества получаемого диарилкарбоната нержавеющая сталь является предпочтительной.

Примеры

В дальнейшем настоящее изобретение будет описано более подробно со ссылкой на следующие ниже примеры, которые, однако, не ограничивают настоящее изобретение. Степень чистоты дифенилкарбоната и содержание примесей определяли способом газовой хроматографии, а содержание галогенов измеряли посредством ионной хроматографии.

Пример 1.

Дифенилкарбонат получали, используя устройство, включающее колонну реакционной дистилляции (высота 6 м, диаметр 10 дюймов, внутренняя часть: ситчатая тарелка, число стадий 20); колонну А, отделяющую высококипящие вещества (высота 5 м, диаметр 6 дюймов, внутренняя часть: насадка Dixon, теоретическое число стадий 25); колонну В очистки диарилкарбоната (высота 8 м, диаметр 6 дюймов, внутренняя часть: ситчатая тарелка, число стадий 30) и колонну С, отделяющую вещества с промежуточной температурой кипения (высота 4 м, диаметр 2 дюйма, внутренняя часть: насадка Dixon, теоретическое число стадий 15), которое показано на фиг. 1.

Реакционную смесь, содержащую 18,7 мас.% метилфенилкарбоната, которую получали, подвергая реакции перэтерификации фенол и диметилкарбонат, содержащий анизол, использовали в качестве исходного вещества. Это исходное вещество содержало 27,5 мас.% диметилкарбоната, 8,2 мас.% анизол, 43,9 мас.% фенола, 1,5 мас.% дифенилкарбоната, 0,1 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и 110 ч./млн высококипящих побочных продуктов и, кроме того, в качестве катализатора содержало приблизительно 100 ч./млн $Pb(OPh)_2$. Исходное вещество, по существу, не содержало галогены (ниже пороговой чувствительности ионной хроматографии, то есть 1 ч./млрд или менее).

Исходное вещество непрерывно подавали со скоростью 30 кг/ч в колонну реакционной дистилляции из положения, расположенного на 2 м ниже верха колонны, посредством чего осуществляли реакционную дистилляцию. Реакционную дистилляцию непрерывно осуществляли в условиях, когда температура нижней части колонны в колонне реакционной дистилляции составляла 205°C, а давление в верхней части колонны составляло 39000 Па, при коэффициенте дефлегмации, равном 0,3. Высококипящую реакционную смесь, содержащую дифенилкарбонат, непрерывно выводили из нижней части колонны и непрерывно подавали в нижнюю часть колонны А, отделяющей высококипящие вещества.

Разделение дистилляцией осуществляли непрерывно в условиях, когда температура нижней части колонны А, отделяющей высококипящие вещества, составляла 205°C, а давление в верхней части колон-

ны составляло 1900 Па, при коэффициенте дефлегмации, равном 0,6. Верхний компонент колонны (A_T), непрерывно выводимый из верхней части колонны А, отделяющей высококипящие вещества, непрерывно подавали в колонну В очистки диарилкарбоната из положения, расположенного на 2 м ниже верха колонны В очистки диарилкарбоната. Разделение дистилляцией непрерывно осуществляли в условиях, когда температура нижней части колонны В очистки диарилкарбоната составляла 208°C, а давление в верхней части колонны составляло 5000 Па, при коэффициенте дефлегмации, равном 1,99.

Дифенилкарбонат непрерывно выводили из выходного отверстия для бокового погона, установленного в позиции, расположенной на 1,5 м выше дна колонны очистки В.

Верхний компонент колонны (B_T), непрерывно выводимый из верхней части колонны В очистки диарилкарбоната, непрерывно подавали в колонну С, отделяющую вещества с промежуточной температурой кипения, из положения, расположенного на 1 м ниже верха колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения. Разделение дистилляцией непрерывно осуществляли в условиях, когда температура нижней части колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, составляла 170°C, а давление в верхней части колонны составляло 4800 Па, при коэффициенте дефлегмации, равном 0,44. Вещества с промежуточной температурой кипения, содержащие в качестве основного компонента побочные продукты с промежуточной температурой кипения, непрерывно выводили из выходного отверстия для бокового погона, установленного в положении, расположенном на 1 м выше дна колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения. Верхний компонент (C_T) колонны, непрерывно выводимый из верхней части колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, направляли на повторный цикл и, таким образом, использовали повторно, без изменений непрерывно подавая в колонну реакционной дистилляции. Нижний компонент колонны (C_B), непрерывно выводимый из нижней части колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, направляли на повторный цикл и, таким образом, использовали повторно, без изменений непрерывно подавая в нижнюю часть колонны А, отделяющей высококипящие вещества.

Когда все дистилляционные колонны достигали стабильного установившегося режима функционирования, скорость потока исходного вещества, подаваемого в колонну реакционной дистилляции, составляла 30 кг/ч для свежего исходного вещества и 1,2 кг/ч для верхнего компонента (C_T) из колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, который направляли на повторный цикл и, таким образом, использовали повторно, то есть суммарная скорость составляла 31,2 кг/ч. Скорость потока высококипящей реакционной смеси, непрерывно выводимой из нижней части колонны реакционной дистилляции, составляла 3,6 кг/ч, и ее состав представлял собой 0,1 мас.% диметилкарбоната, 0,05 мас.% анизола, 1,2 мас.% фенола, 29,5 мас.% метилфенилкарбоната, 68,0 мас.% дифенилкарбоната, 0,25 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и 0,9 мас.% высококипящих побочных продуктов, включая катализатор.

Скорость потока вещества, подаваемого в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, составляла 3,6 кг/ч для верхней высококипящей реакционной смеси и 0,4 кг/ч для нижнего компонента (C_B) колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, который направляли на повторный цикл и, таким образом, повторно использовали, то есть суммарная скорость составляла 4,0 кг/ч. Скорость потока верхнего компонента колонны (A_T), непрерывно выводимого из верхней части колонны А, отделяющей высококипящие вещества, составляла 3,8 кг/ч. Скорость потока верхнего компонента колонны (B_T), непрерывно выводимого из колонны В очистки диарилкарбоната, составляла 1,62 кг/ч, скорость потока нижнего компонента колонны (B_B) составляла 0,08 кг/ч, и скорость потока компонента бокового погона (B_S) составляла 2,1 кг/ч. Скорость потока верхнего компонента колонны (C_T), непрерывно выводимого из колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, составляла 1,2 кг/ч, скорость потока компонента нижней части колонны (C_B) составляла 0,4 кг/ч, и скорость потока компонента бокового погона (C_S) составляла 0,02 кг/ч.

Состав компонента бокового погона (C_S) из колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, представлял собой 0,7 мас.% фенола, 24,3 мас.% метилфенилкарбоната, всего 37,6 мас.% побочных продуктов с промежуточной температурой кипения (34,2 мас.% метилметоксибензоата, 3,2 мас.% 2-метоксиэтилфенилкарбоната и 0,2 мас.% простого крезилфенилового эфира), 38,8 мас.% дифенилкарбоната и 0,3 мас.% высококипящих побочных продуктов; и, следовательно, здесь происходило концентрирование побочных продуктов с промежуточной температурой кипения. Верхний компонент колонны (C_T) из колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, содержал 8,5 мас.% фенола и 90,5 мас.% метилфенилкарбоната. Компонент (C_B) нижней части колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, содержал 1,8 мас.% метилфенилкарбоната и 97,2 мас.% дифенилкарбоната.

Содержание дифенилкарбоната в компоненте бокового погона (B_S) из колонны В очистки диарилкарбоната составляло по меньшей мере 99,999 мас.%, и каждый из побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и высококипящих побочных продуктов был неопределим, содержание их не превышало 1 ч./млн. Кроме того, содержание галогенов в дифенилкарбонате было неопределимо, содержание их составляло не более чем 1 ч./млрд.

В течение 5000 ч было возможно непрерывно стабильно осуществлять описанную выше реакционную дистилляцию и разделение/очистку дистилляцией; через 500, 1000, 3000 и 5000 ч все аналитические показатели были приблизительно одинаковыми, как было показано выше, и, следовательно, оказалось возможным стабильно получать дифенилкарбонат высокой чистоты, по существу, не содержащий побочных продуктов с промежуточной температурой кипения или высококипящих побочных продуктов.

Сравнительный пример 1.

Реакционную дистилляцию и разделение/очистку дистилляцией осуществляли, используя тот же способ, что и в примере 1, за исключением того, что не использовали колонну С, отделяющую вещества с промежуточной температурой кипения, но предпочтительнее повторно использовали верхний компонент колонны (В_Т) из колонны В очистки диарилкарбоната, направляя его на повторный цикл в колонну реакционной дистилляции. Затрачивая до 50 ч, дифенилкарбонат получали приблизительно с такими же результатами, как и в примере 1, но содержание побочных продуктов с промежуточной температурой кипения, таких как метилметоксибензоат и 2-метоксиэтилфенилкарбонат, тогда возрастало непрерывно, составляя 10 ч./млн через 100 ч, 25 ч./млн через 200 ч и 40 ч./млн через 300 ч.

Пример 2.

Реакционную дистилляцию и разделение/очистку дистилляцией осуществляли, используя тот же способ, что и в примере 1, за исключением того, что условия для разделения/очистки дистилляцией изменяли. В колонне А, отделяющей высококипящие вещества, температура в нижней части колонны составляла 210°C, давление в верхней части колонны составляло 3800 Па, а коэффициент дефлегмации был равен 0,61. В колонне В очистки диарилкарбоната температура в нижней части колонны составляла 220°C, давление в верхней части колонны составляло 6700 Па, а коэффициент дефлегмации был равен 1,5. В колонне С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, температура в нижней части колонны составляла 200°C, давление в верхней части колонны составляло 2400 Па, а коэффициент дефлегмации был равен 0,35. Степень чистоты дифенилкарбоната через 500 и 1000 ч составляла по меньшей мере 99,999 мас.%, а побочные продукты с промежуточной температурой кипения и высококипящие побочные продукты не определялись, содержание их составляло не более чем 1 ч./млн. Кроме того, содержание галогенов в дифенилкарбонате не определялось, составляя менее чем 1 ч./млрд.

Пример 3.

Используя дифенилкарбонат, полученный в примере 1, получали ароматический поликарбонат с применением способа, описанного в примере 1 международной публикации № 99/64492. Полученный ароматический поликарбонат, имеющий среднечисловую молекулярную массу 10500, отливали под давлением при 310°C в образец для испытания (3,2 мм толщины). Этот образец для испытания имел показатель b^* , равный 3,2 (этот показатель, в соответствии с методом CIELAB, обозначает степень желтизны), не имел желтого оттенка и был бесцветен, что давало отличную прозрачность. После измельчения этих образцов для испытания с помощью специальных машин отливку под давлением при 310°C этих размолотых образцов повторяли 5 раз, после чего показатель b^* полученного таким образом образца для испытания составлял 3,5, и, следовательно, заметного изменения цвета не наблюдали. Кроме того, на образце для испытания, полученного отливкой под давлением описанного выше ароматического поликарбоната, проводили испытание на термостойкость к старению (120°C, 500 ч) (показатель $b^*=3,2$), после чего показатель b^* составлял 3,5, и, следовательно, заметного изменения цвета не наблюдали.

Для образца для испытания ароматического поликарбоната, полученного аналогичным способом с использованием дифенилкарбоната, содержащего 150 ч./млн каждого из побочных продуктов с промежуточной температурой кипения и высокой температурой кипения, с содержанием хлора 0,2 ч./млн, показатель b^* составлял 3,6. Описанный выше показатель b^* литьевого образца после повторной пятикратной отливки под давлением при 310°C составлял 4,2, а показатель b^* после испытания на термостойкость к старению (120°C, 500 ч) составлял 4,0. Образцы для испытания в описанных выше двух случаях обнаруживали светло-желтый цвет.

Промышленная применимость

Настоящее изобретение можно применять, соответственно, как конкретный промышленный способ, который дает возможность стабильно в течение длительного времени получать диарилкарбонат высокой степени чистоты с низким содержанием высококипящих примесей и примесей с промежуточной температурой кипения, что необходимо для получения высококачественного и высокопроизводительного поликарбоната. В качестве исходного вещества используют реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, полученный по реакции переэтерификации между диалкиларилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения диарилкарбоната высокой чистоты, в котором диарилкарбонат получают, используя в качестве исходного вещества реакционную смесь, содержащую алкиларилкарбонат, полученный реакцией переэтерификации между диалкилкарбонатом и ароматическим моногидроксисоединением, где исходное вещество непрерывно подают в колонну реакционной дистилляции, включающую колонну непрерывной многостадийной дистилляции, в которой присутствует гомогенный катализатор, одновременно осуществляют в указанной колонне реакцию переэтерификации и дистилляцию, при этом из верхней части колонны непрерывно удаляют низкокипящую реакционную смесь в газообразной форме, содержащей полученный диалкилкарбонат, а из нижней части колонны непрерывно удаляют высококипящую реакционную смесь в жидкой форме, содержащей диарилкарбонат, включающий следующее:

(а) указанную высококипящую реакционную смесь непрерывно вводят в колонну А, отделяющую высококипящие вещества, и непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны А_Т, содержащий диарилкарбонат, и нижний компонент колонны А_В, содержащий катализатор и высококипящие вещества;

(б) указанный верхний компонент колонны А_Т непрерывно вводят в колонну В очистки диарилкарбоната, имеющую выходное отверстие для бокового погона, и непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны В_Т, компонент бокового погона В_С и нижний компонент колонны В_В, непрерывно выводя диарилкарбонат высокой чистоты в виде компонента бокового погона В_С; и

(с) указанный верхний компонент колонны В_Т непрерывно вводят в колонну С, отделяющую вещества с промежуточной температурой кипения, имеющую выходное отверстие для бокового погона, и непрерывно подвергают разделению дистилляцией на верхний компонент колонны С_Т, содержащий указанный алкиларилкарбонат в качестве основного компонента, компонент бокового погона С_С, содержащий в качестве основного компонента вещества с промежуточной температурой кипения, имеющие температуру кипения между температурами кипения указанного алкиларилкарбоната и указанного диарилкарбоната, и компонент нижней части колонны С_В, содержащий указанный диарилкарбонат в качестве основного компонента.

2. Способ по п.1, в котором указанный верхний компонент колонны С_Т из указанной колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, непрерывно подают в указанную колонну реакционной дистилляции.

3. Способ по п.1 или 2, в котором указанный компонент нижней части колонны С_В из указанной колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, непрерывно подают в указанную колонну А, отделяющую высококипящие вещества.

4. Способ по любому из пп.1-3, в котором указанная колонна реакционной дистилляции представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, включающую внутреннюю часть с числом стадий в ней n, где n удовлетворяет неравенству $10 \leq n \leq 80$.

5. Способ по любому из пп.1-4, в котором указанная колонна А, отделяющая высококипящие вещества, представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, включающую внутреннюю часть с числом стадий в ней n_А, где n_А удовлетворяет неравенству $20 \leq n_A \leq 100$.

6. Способ по любому из пп.1-5, в котором указанная колонна В очистки диарилкарбоната представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, включающую внутреннюю часть с числом стадий в ней n_В, где n_В удовлетворяет неравенству $20 \leq n_B \leq 70$.

7. Способ по любому из пп.1-6, в котором указанная колонна С, отделяющая вещества с промежуточной температурой кипения, представляет собой колонну непрерывной многостадийной дистилляции, включающую внутреннюю часть с числом стадий в ней n_С, где n_С удовлетворяет неравенству $10 \leq n_C \leq 50$.

8. Способ по любому из пп.1-7, в котором дистилляционный процесс в указанной колонне А, отделяющей высококипящие вещества, осуществляют при температуре нижней части колонны Т_А, находящейся в диапазоне от 185 до 280°C, и давлении в верхней части колонны Р_А, находящемся в диапазоне от 1000 до 20000 Па.

9. Способ по любому из пп.1-8, в котором дистилляционный процесс в указанной колонне В очистки диарилкарбоната осуществляют при температуре нижней части колонны Т_В, находящейся в диапазоне от 185 до 280°C, и давлении в верхней части колонны Р_В, находящемся в диапазоне от 1000 до 20000 Па.

10. Способ по любому из пп.1-9, в котором дистилляционный процесс в указанной колонне С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, осуществляют при температуре нижней части колонны Т_С, находящейся в диапазоне от 150 до 280°C, и давлении в верхней части колонны Р_С, находящемся в диапазоне от 500 до 18000 Па.

11. Способ по любому из пп.1-10, в котором коэффициент дефлегмации для указанной колонны А, отделяющей высококипящие вещества, находится в диапазоне от 0,01 до 10.

12. Способ по любому из пп.1-11, в котором коэффициент дефлегмации для указанной колонны В очистки диарилкарбоната находится в диапазоне от 0,01 до 10.

13. Способ по любому из пп.1-12, в котором коэффициент дефлегмации для указанной колонны С, отделяющей вещества с промежуточной температурой кипения, находится в диапазоне от 0,01 до 10.

14. Дифенилкарбонат высокой степени чистоты, получаемый способом по любому из пп.1-13, где дифенилкарбонат является незамещенным или замещенным низшим углеводородом и имеет содержание галогенов не более 0,1 ч./млн, содержание указанных веществ с промежуточной температурой кипения не превышает 100 ч./млн, а содержание побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем указанный дифенилкарбонат, не превышает 100 ч./млн.

15. Дифенилкарбонат высокой чистоты по п.14, где указанный дифенилкарбонат является незамещенным дифенилкарбонатом и содержание галогенов не превышает 10 ч./млрд, содержание указанных веществ с промежуточной температурой кипения не превышает 30 ч./млн, а содержание каждого из фенолсалицилата, ксантона, фенолметоксибензоата и 1-феноксикарбонил-2-феноксикарбоксифенилена, которые представляют собой побочные продукты, имеющие более высокую температуру кипения, чем указанный дифенилкарбонат, не превышает 30 ч./млн.

16. Дифенилкарбонат высокой чистоты по п.15, в котором содержание указанных веществ с промежуточной температурой кипения не превышает 10 ч./млн, а содержание побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем указанный дифенилкарбонат, не превышает 50 ч./млн.

17. Дифенилкарбонат высокой чистоты по п.16, в котором содержание галогенов не превышает 1 ч./млрд, а содержание побочных продуктов, имеющих более высокую температуру кипения, чем указанный дифенилкарбонат, не превышает 10 ч./млн.

18. Способ получения ароматического поликарбоната переэтерификацией с ароматическим дигидроксисоединением, включающий использование в качестве сырья дифенилкарбоната высокой чистоты по любому из пп.14-17.

19. Ароматический поликарбонат, получаемый переэтерификацией между дифенилкарбонатом высокой чистоты по любому из пп.14-17 и ароматическим дигидроксисоединением.

