



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2009123374/04, 19.06.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
19.06.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
21.06.2008 DE 102008029514.0

(43) Дата публикации заявки: 27.12.2010 Бюл. № 36

(45) Опубликовано: 20.05.2014 Бюл. № 14

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: EP 0781760 A1, 02.07.1997. EP 1640357 A1, 29.03.2006. US 5344954 A, 06.09.1994. US 6515187 B1, 04.02.2003. WO 2006035642 A1, 06.04.2006. RU 2041869 C1, 20.08.1995. EP 1795522 A1, 13.06.2007. AGRAWAL R. et al. "On the Use of Intermediate Reboilers in the Rectifying Section and Condensers in the Stripping Section of a Distillation Column" IND. ENG. CHEM. RES., bd. 35, 1996, pp. 2801-2807

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные поверенные
Квашнин, Сапельников и партнеры"

(72) Автор(ы):

ДЮКС Андре (DE),
ОЛЬФ Гюнтер (DE),
ХАЛЛЕНБЕРГЕР Каспар (DE),
РОНГЕ Георг (DE),
ЛАЙБЕРИХ Рикарда (DE),
ВАНДЕН ЭЙНДЕ Йохан (BE),
ВУЙТАК Вим (BE),
ООМС Питер (DE),
РЕХНЕР Йоханн (DE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ОДНОГО ДИАРИЛКАРБОНАТА ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ИЗ ОДНОГО ДИАЛКИЛКАРБОНАТА И ПО МЕНЬШЕЙ МЕРЕ ИЗ ОДНОГО АРОМАТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИСОЕДИНЕНИЯ

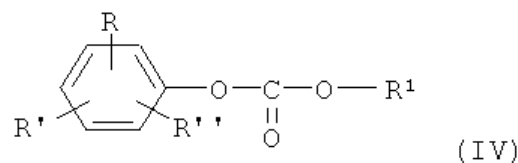
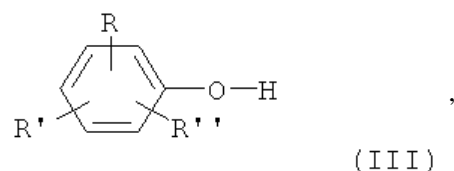
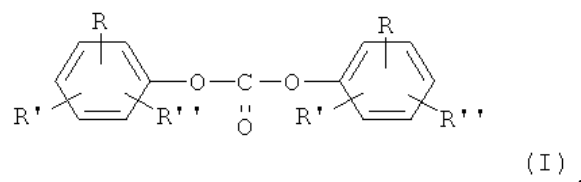
(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения по меньшей мере одного диарилкарбоната общей формулы (I), в которой R, R' и R'' независимо друг от друга означают атом водорода, неразветвленный или разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода, арил с 6-34 атомами углерода или атом галогена, причем R, R' и R'' в обеих частях формулы (I) могут быть одинаковыми или разными, а R может означать также группу -COO-R''', в которой R''' может означать атом водорода, неразветвленный или

разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода или арил с 6-34 атомами углерода, по меньшей мере из одного диалкилкарбоната и по меньшей мере из одного ароматического гидроксисоединения общей формулы (II), в которой R, R' и R'' независимо друг от друга имеют вышеуказанные значения, причем (а) диалкилкарбонат(ы) в присутствии по меньшей мере одного катализатора переэтерификации взаимодействует(ют) с ароматическим(и) гидроксисоединением(ями) в первой реакционной

колонне с находящейся в ее верхней части по меньшей мере одной укрепляющей зоной, ниже которой расположена по меньшей мере одна реакционная зона, состоящая по меньшей мере из двух секций, (b) кубовый продукт из первой реакционной колонны направляют по меньшей мере в одну другую реакционную колонну с находящейся в ее верхней части по меньшей мере одной укрепляющей зоной, ниже которой расположена по меньшей мере одна реакционная зона, и подвергают дальнейшему превращению, (c) непревращенный или образовавшийся во время реакции в реакционных колоннах технологических стадий (a) и/или (b) диалкилкарбонат полностью или частично отделяют от образовавшегося во время реакции алкилового спирта по меньшей мере на одной другой технологической стадии, оснащенной по меньшей мере одной дистилляционной колонной, (d) пары, отбираемые из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны технологической стадии (b) и содержащие ароматическое(ие) гидроксисоединение(я), полностью или частично направляют по меньшей мере на одну другую оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной технологическую стадию, на которой выделяют соединения с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диалкилкарбоната и образующегося во время получения диарилкарбоната алкиларилкарбоната общей формулы (IV), в которой R, R' и R'' независимо друг от друга имеют вышеуказанные значения, а R¹ является неразветвленным или разветвленным алкилом с 1-34 атомами углерода, и (e) содержащий диарилкарбонат кубовый продукт другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) технологической стадии (b) направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию для очистки по меньшей мере в одной дистилляционной колонне по меньшей мере с одной укрепляющей зоной в верхней части и по меньшей мере с одной отпарной зоной в нижней части, и по меньшей мере одна реакционная колонна, выбранная из группы, включающей первую реакционную

колонну и другую(ие) реакционную(ые) колонну (ы), снабжена одним или несколькими конденсаторами, причем теплоту реализуемой в конденсаторе(ах) конденсации непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс, и теплоту реализуемой в конденсаторе (ах) другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) конденсации непосредственно или косвенно, полностью или частично используют для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта и/или для испарения направляемого в первую реакционную колонну диалкилкарбоната, а рабочее давление в разделительной(ых) дистилляционной(ых) колонне(ах) технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта устанавливают таким образом, чтобы температура испарения в кубе разделительной (ых) дистилляционной(ых) колонны (колонн) технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта была ниже температуры конденсации в конденсаторе (ах) другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) и/или при необходимости имеющемся (ихся) промежуточном(ых) конденсаторе(ах) первой реакционной колонны. Способ позволяет эффективно оптимизировать внутреннее использование тепловой энергии. 16 з.п. ф-лы, 14 ил., 1 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 69/96 (2006.01)*C07C 68/06* (2006.01)*C07C 68/08* (2006.01)*B01D 3/14* (2006.01)(12) **ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2009123374/04, 19.06.2009**(24) Effective date for property rights:
19.06.2009

Priority:

(30) Convention priority:
21.06.2008 DE 102008029514.0(43) Application published: **27.12.2010 Bull. № 36**(45) Date of publication: **20.05.2014 Bull. № 14**

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**DJuKS Andre (DE),
OLF Gjunter (DE),
KhALLENBERGER Kaspar (DE),
RONGE Georg (DE),
LAJBERIKh Rikarda (DE),
VANDEN EhJNDE Jokhan (BE),
VUJTAK Vim (BE),
OOMS Piter (DE),
REKhNER Jokhann (DE)**

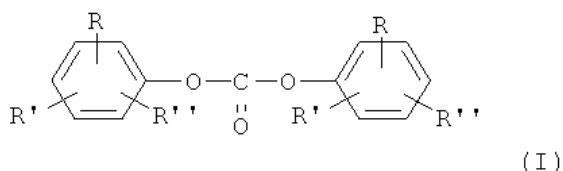
(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)(54) **METHOD OF OBTAINING AT LEAST ONE DIARYLCARBONATE FROM AT LEAST ONE DIALKYL CARBONATE AND FROM AT LEAST ONE AROMATIC HYDROXYCOMPOUND**

(57) Abstract:

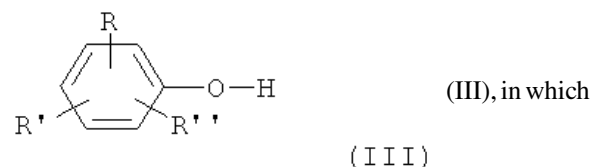
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to method of obtaining at least one diarylcarbonate of general formula



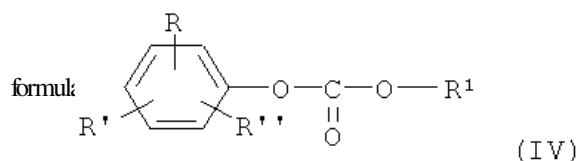
(I), in which R, R' and R'' independently on each other stand for hydrogen atom, non-branched or branched alkyl with 1-34 carbon atoms, alkoxy with 1-34 carbon atoms, cycloalkyl with 5-34 carbon atoms, alkylaryl with 7-34 carbon atoms, aryl with 6-34 carbon atoms or halogen atom, and R, R' and R'' in both parts of formula (I) can be similar or different, and R can also represent group -COO-R''', in which R''' can stand for hydrogen atom, non-branched or branched alkyl with 1-34 carbon atoms, alkoxy with 1-34 carbon atoms, cycloalkyl with 5-34 carbon atoms, alkylaryl with 7-34 carbon atoms or aryl with 6-34 carbon atoms, at least, of one dialkylcarbonate and from at least one aromatic

hydroxycompound of general formula



R, R' and R'' independently on each other have above mentioned values, and (a) dialkylcarbonate(s) in presence of at least one catalyst of re-etherification interact (s) with aromatic hydroxycompound(s) in first reaction column with at least one strengthening zone, located in its upper part, below which located is at least one reaction zone, consisting of at least two sections, (b) bottom product from first reaction column is supplied in at least one other reaction column with at least one strengthening zone, located in its upper part, below which located is at least one reaction zone, and subjected to further conversion, (c) unconverted or formed during reaction in reaction columns technological stages (a) and/or (b) dialkylcarbonate is fully or partially separated from formed during reaction alkyl alcohol at least one other technological stage, provided with at least one distillation column, (d) vapour, removed from upper part of at least one reaction column of technological stage (b) and containing aromatic hydroxycompound(s) is fully or partially supplied to at least one other provided with

at least one distillation column technological stage, at which separated are compounds with temperature of boiling lying in the interval between the points of boiling of dialkylcarbonate and formed in the process of obtaining alkylarylcarbonate diarylcarbonate of general



(IV), in which R, R' and R'' independently on each other have above mentioned values, and R¹ is non-branched or branched alkyl with 1-34 carbon atoms and (e) diarylcarbonate-containing bottom product of other (s) reaction column(s) of technological stage (b) is supplied to at least one other technological stage for purification in at least one distillation column with at least one strengthening zone in upper part and with at least one stripping zone in the bottom part, and at least one reaction column, selected from group, including

first reaction column and other reaction column(s), is provided with one or several condensers, and heat of condensation, realised in condenser(s) is directly or indirectly returned into technological process, and heat of condensation, realised in condenser(s) of other(s) reaction column(s) is directly or indirectly used for separation of dialkylcarbonate from alkyl alcohol, formed during reaction and/or for evaporation of dialkylcarbonate, directed into first reaction column, and working pressure in separating distillation column(s) of technological stage of dialkylcarbonate and alkyl alcohol separation is set in such a way that temperature of evaporation in boiler of separation distillation column (s) of technological stage of dialkylcarbonate and alkyl alcohol separation is below condensation temperature in condenser(s) of other(s) reaction column(s) and/or if necessary present intermediate condenser(s) of first reaction column.

EFFECT: method makes it possible to optimise internal application of heat energy in efficient way.

17 cl, 14 dwg, 1 ex

R U 2 5 1 5 9 9 3 C 2

R U 2 5 1 5 9 9 3 C 2

Настоящее изобретение относится к получению сложных эфиров угольной кислоты, прежде всего к способу получения по меньшей мере одного диарилкарбоната по меньшей мере из одного диалкилкарбоната и по меньшей мере из одного ароматического гидроксисоединения.

5 О получении ароматических и алифатических/ароматических сложных эфиров угольной кислоты (карбонатов) переэтерификацией с использованием в качестве исходных продуктов алифатических сложных эфиров угольной кислоты и ароматических гидроксисоединений в принципе известно. Речь при этом идет о равновесной реакции, равновесие которой почти полностью смещено в сторону образования алифатически
10 замещенных карбонатов. Таким образом, алифатические карбонаты можно сравнительно легко получать из ароматических карбонатов и спиртов. Однако для реализации обратного превращения требуется эффективное смещение весьма неблагоприятного для подобной реакции равновесия в сторону образования ароматических карбонатов, для чего необходимо использовать не только чрезвычайно
15 активные катализаторы но и соответствующие технологии.

Как известно, подобные равновесные реакции следует осуществлять в колоннах, что позволяет сместить их равновесие предпочтительно в сторону образования целевых продуктов (смотри, например, U. Block, Chem. - Ing. Techn. 49, 151 (1977), немецкую заявку на патент DE-OS 3809417, B. Schleper, B. Gutsche, J. Wnuck und L. Jeromin, Chem.
20 - Ing. - Techn. 62, 226 (1990) и Ullmans Encyclopädie der techn. Chemie, 4-е издание, том 3, страница 375 и следующие, 1973).

Таким образом, известные способы предусматривают также осуществление переэтерификации предпочтительно в непрерывном рабочем режиме в одной или нескольких реакционных колоннах с противотоком реагентов.

25 Однако известные из литературы способы, например, способы, описанные в европейской заявке на патент EP-A 461274, в немецких заявках на патент DE-A 4226755 и DE-A 4226756, как правило относятся лишь к тем стадиям, на которых происходит превращение в диарилкарбонат, реализуемое путем переэтерификации и/или диспропорционирования. В международной заявке WO-A 2006/033291, в европейских
30 заявках на патент EP-A 1775280, EP-A 1767516, EP-A 1767517, EP-A 1767518, EP-A 1762559 и EP-A 1762560 содержатся также указания относительно конструктивного исполнения используемых для получения диарилкарбонатов реакционных колонн. Однако для экономической эффективности того или иного способа большое значение имеют не только те стадии, которые относятся непосредственно к реакции, но иногда в большей
35 степени оказываются важными стадии последующей переработки реакционных продуктов. В настоящее время в этом отношении в литературе существует лишь небольшая информация.

Кроме того, поскольку осуществляемое в соответствии с изобретением получение диарилкарбонатов взаимодействием ароматического гидроксисоединения с
40 диалкилкарбонатом в энергетическом отношении является чрезвычайно дорогостоящей технологией, важную роль играют технические мероприятия, направленные на снижение энергопотребления. Однако в настоящее время этой проблеме в литературе также уделяется мало внимания.

В европейской заявке на патент EP-A 781760 описан непрерывный способ получения
45 ароматических карбонатов, который предусматривает осуществляемое в присутствии катализатора взаимодействие диалкилкарбоната с ароматическим гидроксисоединением и непрерывное удаление образующегося ароматического карбоната, а также спиртовых побочных продуктов, диалкилкарбоната и ароматического гидроксисоединения, причем

диалкилкарбонат и ароматическое гидроксисоединение возвращают на реакционную стадию. В цитируемой публикации отсутствуют сведения относительно того, каким образом исходный диалкилкарбонат отделяют от спиртового побочного продукта (реакционного спирта). Однако, согласно опыту, данная стадия является чрезвычайно энергоемкой и дорогостоящей, что прежде всего обусловлено сложностью отделения диалкилкарбоната от реакционного спирта. Кроме того, в цитируемой заявке отсутствует информация по поводу выделения диарилкарбоната после реакции, которое также является весьма дорогостоящей операцией в связи с высокими требованиями к чистоте выделяемого продукта. Наряду с этим в цитируемой заявке отсутствуют какие-либо сведения относительно возможных мер экономии энергии.

В европейской заявке на патент EP-A 1638917 описан способ регенерации целевого продукта из потока отходов, предусматривающий их контактирование с алкиловым спиртом, причем регенерированный продукт содержит диарилкарбонат, ароматический спирт, алкилсалицилат и алкиловый спирт. Недостаток указанного способа, во-первых, состоит в том, что реакцию осуществляют в три стадии, вследствие чего способ является весьма дорогостоящим. Во-вторых, потоки высококипящих отходов образуются в двух местах. Выделение катализатора, осуществляемое до выделения диарилкарбоната, приводит к образованию первого потока отходов, при последующей переработке которого на двух дистилляционных колоннах образуется второй поток отходов. Следовательно, переработка продуктов реакции с целью выделения диарилкарбоната связана с чрезвычайно большими затратами на оборудование и энергию. Кроме того, получаемый указанным способом диарилкарбонат, степень чистоты которого составляет 99,5% масс., обладает весьма неудовлетворительным качеством, что ставит под сомнение его пригодность для получения поликарбоната. Наряду с этим в заявке отсутствуют сведения относительно разделения образующейся в результате реакции смеси реакционного спирта с диалкилкарбонатом.

В международной заявке WO-A 2005/000776 описан способ получения простого алкиларилового эфира взаимодействием диалкилкарбоната с ароматическим гидроксисоединением. Подобным способом получают также диарилкарбонат. Способ предусматривает использование для выделения целевого алкиларилового эфира трех реакционных колонн и двух дополнительных дистилляционных колонн. Тот факт, что в соответствии с цитируемым способом стремятся выполнить целенаправленную очистку простого алкиларилового эфира, позволяет заключить, что речь идет об образовании большого количества этого соединения. Однако выделение высокочистого алкиларилового эфира в случае синтеза диарилкарбонатов не является первоочередной задачей: напротив, обычно стремятся к тому, чтобы образовалось как можно более незначительное количество этого сопровождающего перегидрификацию побочного продукта. Помимо этого осуществление реакции в три стадии связано с чрезвычайно большими затратами, и в цитируемой заявке отсутствуют сведения, касающиеся выделения диарилкарбоната и разделения реакционной смеси, содержащей диалкилкарбонат и реакционный спирт. Сравнимый способ, страдающий аналогичными недостатками, описан также в европейской заявке на патент EP-A 1237842.

В международной заявке WO-A 2004/016577 описан способ осуществляемого в присутствии катализатора получения ароматических карбонатов из диалкилкарбоната и ароматического гидроксисоединения, который реализуют в нескольких последовательно соединенных отдельных реакционных зонах реактора, причем теплоту, выделяющуюся при конденсации парового потока последней реакционной зоны, используют для нагревания потока жидкости, направляемого в первую реакционную

зону. Недостатком указанного способа является чрезвычайно дорогостоящая конструкция реактора. Кроме того, внутреннее энергообеспечение нуждается в оптимизации и ограничено лишь стадий непосредственной реакции. В заявке отсутствуют сведения, относящиеся к стадии переработки продуктов реакции.

5 В японской заявке на патент JP-A 2002-020351 описан периодический способ получения диарилкарбоната, в соответствии с которым теплоту реакции можно использовать для генерирования водяного пара. К недостаткам способа относится периодический режим его осуществления, а также совмещение используемого для превращения реактора с дистилляционной колонной. В заявке отсутствуют сведения, 10 относящиеся к стадии переработки продуктов реакции.

Таким образом, существует потребность в том, чтобы предложить способ получения ароматических карбонатов, предпочтительно диарилкарбонатов, включающий стадию переработки потоков целевых продуктов и потоков отходов, который не страдает указанными выше недостатками и в отличие от указанных выше известных способов 15 позволяет эффективно организовать, соответственно оптимизировать внутреннее использование тепловой энергии.

Исходя из вышеизложенного в основу настоящего изобретения была положена задача предложить способ получения ароматических карбонатов, предпочтительно диарилкарбонатов, включающий переработку потоков целевых продуктов и потоков 20 отходов, который позволяет эффективно организовать, соответственно оптимизировать внутреннее использование тепловой энергии.

Неожиданно было обнаружено, что переработка потоков целевых продуктов и потоков отходов, а также эффективное внутреннее использование тепловой энергии возможны благодаря способу получения по меньшей мере одного диарилкарбоната 25 по меньшей мере из одного диалкилкарбоната и по меньшей мере из одного ароматического гидроксисоединения, в соответствии с которым:

(а) диалкилкарбонат(ы) в присутствии по меньшей мере одного катализатора переэтерификации взаимодействует(ют) с ароматическим(и) гидроксисоединением(ями) в первой реакционной колонне с находящейся в ее верхней части по меньшей мере 30 одной укрепляющей зоной, ниже которой расположена по меньшей мере одна реакционная зона, состоящая по меньшей мере из двух секций,

(b) кубовый продукт из первой реакционной колонны направляют по меньшей мере в одну другую реакционную колонну с находящейся в ее верхней части по меньшей мере одной укрепляющей зоной, ниже которой расположена по меньшей мере одна 35 реакционная зона, и подвергают дальнейшему превращению,

(с) непревращенный или образовавшийся во время реакции в реакционных колоннах технологических стадий (а) и/или (b) диалкилкарбонат полностью или частично отделяют от образовавшегося во время реакции алкилового спирта по меньшей мере на одной 40 другой технологической стадии, оснащенной по меньшей мере одной дистилляционной колонной,

(d) пары, отбираемые из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны технологической стадии (b), после при необходимости реализуемой по меньшей мере в одном конденсаторе конденсации содержащегося(ихся) в них ароматического(их) гидроксисоединения(ий) полностью или частично направляют по меньшей мере на 45 одну другую оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной технологическую стадию, на которой выделяют соединения с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диалкилкарбоната и образующегося во время получения диарилкарбоната алкиларилкарбоната, и

(е) содержащий диарилкарбонат кубовый продукт другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) технологической стадии (b) направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию для очистки по меньшей мере в одной дистилляционной колонне по меньшей мере с одной укрепляющей зоной в верхней части и по меньшей мере с одной отпарной зоной в нижней части,

причем по меньшей мере одна реакционная колонна, выбранная из группы, включающей первую реакционную колонну и другую(ие) реакционную(ые) колонну(ы), снабжена одним или несколькими конденсаторами, теплоту реализуемой в которых конденсации непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс.

Таким образом, объектом настоящего изобретения является способ получения по меньшей мере одного диарилкарбоната по меньшей мере из одного диалкилкарбоната и по меньшей мере из одного ароматического гидроксисоединения, в соответствии с которым:

(а) диалкилкарбонат(ы) в присутствии по меньшей мере одного катализатора переэтерификации взаимодействует(ют) с ароматическим(и) гидроксисоединением(ями) в первой реакционной колонне с находящейся в ее верхней части по меньшей мере одной укрепляющей зоной, ниже которой расположена по меньшей мере одна реакционная зона, состоящая по меньшей мере из двух секций,

(b) кубовый продукт из первой реакционной колонны направляют по меньшей мере в одну другую реакционную колонну с находящейся в ее верхней части по меньшей мере одной укрепляющей зоной, ниже которой расположена по меньшей мере одна реакционная зона, и подвергают дальнейшему превращению,

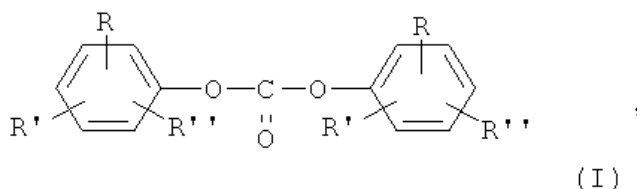
(с) непревращенный или образовавшийся во время реакции в реакционных колоннах технологических стадий (а) и/или (b) диалкилкарбонат полностью или частично отделяют от образовавшегося во время реакции алкилового спирта по меньшей мере на одной другой технологической стадии, оснащенной по меньшей мере одной дистилляционной колонной,

(d) пары, отбираемые из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны технологической стадии (b), после при необходимости реализуемой по меньшей мере в одном конденсаторе конденсации содержащегося(ихся) в них ароматического(их) гидроксисоединения(ий) полностью или частично направляют по меньшей мере на одну другую оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной технологическую стадию, на которой выделяют соединения с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диалкилкарбоната и образовавшегося во время получения диарилкарбоната алкиларилкарбоната, и

(е) содержащий диарилкарбонат кубовый продукт другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) технологической стадии (b) направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию для очистки по меньшей мере в одной дистилляционной колонне по меньшей мере с одной укрепляющей зоной в верхней части и по меньшей мере с одной отпарной зоной в нижней части,

отличающийся тем, что по меньшей мере одна реакционная колонна, выбранная из группы, включающей первую реакционную колонну или другую(ие) реакционную(ые) колонну(ы), снабжена одним или несколькими конденсаторами, теплоту реализуемой в которых конденсации непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс.

Получаемые согласно изобретению диарилкарбонаты предпочтительно обладают общей формулой (I):



в которой R, R' и R'' независимо друг от друга означают атом водорода, неразветвленный или разветвленный, при необходимости замещенный алкил с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкил с 1-6 атомами углерода, особенно предпочтительно алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкокси с 1-6 атомами углерода, особенно предпочтительно алкокси с 1-4 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода, арил с 6-34 атомами углерода или атом галогена, предпочтительно атом хлора, причем R, R' и R'' в обеих частях формулы (I) могут быть одинаковыми или разными. R может означать также группу -COO-R''', в которой R''' может означать атом водорода, при необходимости разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкил с 1-6 атомами углерода, особенно предпочтительно алкил с 1-4 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкокси с 1-6 атомами углерода, особенно предпочтительно алкокси с 1-4 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода или арил с 6-34 атомами углерода. R, R' и R'' в обеих частях формулы (I) предпочтительно являются одинаковыми. R, R' и R'' еще более предпочтительно означают атом водорода.

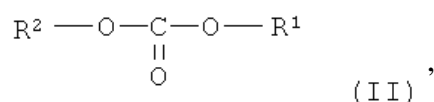
Диарилкарбонатами общей формулы (I) являются, например, дифенилкарбонат, метилфенилфенилкарбонаты и ди(метилфенил)карбонаты, в том числе их смесь, причем метильная группа может находиться в любом месте фенильных колец, а также диметилфенилфенилкарбонаты и ди(диметилфенил)карбонаты, в том числе их смесь, причем метильная группа может находиться в любом месте фенильных колец, хлорфенилфенилкарбонаты и ди(хлорфенил)карбонаты, причем метильная группа может находиться в любом месте фенильных колец, 4-этилфенилфенилкарбонат, ди(4-этилфенил)карбонат, 4-н-пропилфенилфенилкарбонат, ди(4-н-пропилфенил)карбонат, 4-н-изопропилфенилфенилкарбонат, ди(4-изопропилфенил)карбонат, 4-н-бутилфенилфенилкарбонат, ди(4-н-бутил-фенил)карбонат, 4-изобутилфенилфенилкарбонат, ди(4-изобутилфенил)-карбонат, 4-трет-бутилфенилфенилкарбонат, ди(4-трет-бутилфенил)-карбонат, 4-н-пентилфенилфенилкарбонат, ди(4-н-пентилфенил)карбонат, 4-н-гексилфенилфенилкарбонат, ди(4-н-гексилфенил)карбонат, 4-изо-октилфенилфенилкарбонат, ди(4-изооктилфенил)карбонат, 4-н-нонил-фенилфенилкарбонат, ди(4-н-нонилфенил)карбонат, 4-циклогексилфенил-фенилкарбонат, ди(4-циклогексилфенил)карбонат, 4-(1-метил-1-фенил-этил) фенилфенилкарбонат, ди[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенил]карбонат, дифенил-4-илфенилкарбонат, ди(дифенил-4-ил)карбонат, (1-нафтил)-фенилкарбонат, (2-нафтил) фенилкарбонат, ди(1-нафтил)карбонат, ди(2-нафтил)карбонат, 4-(1-нафтил) фенилфенилкарбонат, 4-(2-нафтил)фенил-фенилкарбонат, ди[4-(1-нафтил)фенил] карбонат, ди[4-(2-нафтил)фенил]-карбонат, 4-феноксифенилфенилкарбонат, ди(4-феноксифенил)карбонат, 3-пентадецилфенилфенилкарбонат, ди(3-пентадецилфенил) карбонат, 4-тритилфенилфенилкарбонат, ди(4-тритилфенил)карбонат, метилсалицилатфенилкарбонат, ди(метилсалицилат)карбонат, этилсалицилатфенилкарбонат, ди(этилсалицилат)карбонат, н-пропилсалицилатфенилкарбонат, ди(н-пропилсалицилат)карбонат,

изопропилсалицилатфенилкарбонат, ди(изопропилсалицилат)карбонат, н-бутилсалицилатфенилкарбонат, ди(н-бутилсалицилат)карбонат, изобутилсалицилатфенилкарбонат, ди(изо-бутилсалицилат)карбонат, трет-бутилсалицилатфенилкарбонат, ди(трет-бутилсалицилат)карбонат, ди(фенилсалицилат)карбонат и ди(бензилсалицилат)карбонат.

Предпочтительными диарилкарбонатами являются дифенилкарбонат, 4-трет-бутилфенилфенилкарбонат, ди(4-трет-бутилфенил)карбонат, ди-фенил-4-илфенилкарбонат, ди(дифенил-4-ил)карбонат, 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенилфенилкарбонат и ди[4-(1-метил-1-фенилэтил)фенил]-карбонат.

Особенно предпочтительным диарилкарбонатом является дифенилкарбонат.

Предпочтительно используемые согласно изобретению диалкилкарбонаты обладают формулой (II):



в которой R^1 и R^2 независимо друг от друга означают неразветвленный или разветвленный, при необходимости замещенный алкил с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкил с 1-6 атомами углерода, особенно предпочтительно алкил с 1-4 атомами углерода. При этом R^1 и R^2 могут быть одинаковыми или разными. R^1 и R^2 предпочтительно являются одинаковыми.

Согласно изобретению алкил с 1-4 атомами углерода означает, например, метил, этил, н-пропил, изопропил, н-бутил, втор-бутил или трет-бутил, алкил с 1-6 атомами углерода означает, например, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, неопентил, 1-этилпропил, циклогексил, цикlopентил, н-гексил, 1,1-диметилпропил, 1,2-диметилпропил, 1-метил-пентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1-этилбутил, 2-этилбутил, 1,1,2-триметилпропил, 1,2,2-триметилпропил, 1-этил-1-метилпропил или 1-этил-2-метилпропил, алкил с 1-34 атомами углерода означает, например, н-гептил, н-октил, пинакил, адамантил, изомерные ментилы, н-нонил, н-децил, н-додецил, н-тридецил, н-тетрадецил, н-гексадецил или н-октадецил. Аналогичные алкилы могут входить в состав, например, аралкильных или алкиларильных остатков. Алкиленовые остатки в составе соответствующих гидроксиалкильных или аралкильных или алкиларильных остатков являются, например, производными указанных выше алкильных остатков.

Арил означает карбоцикпический ароматический остаток с 6-34 скелетными атомами углерода. То же относится к ароматической части арилалкильного остатка, называемого также аралкильным остатком, а также к арильной компоненте более сложных групп, например, таких как арилкарбонильные остатки.

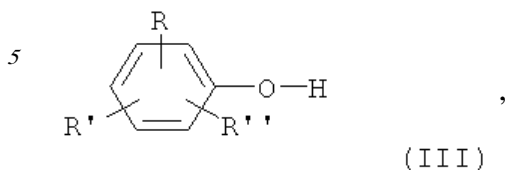
Арилалкил или аралкил, означает соответственно независимо указанный выше линейный, циклический, разветвленный или неразветвленный алкильный остаток, который может быть однократно, многократно или полностью замещен указанными выше арильными остатками.

Указанные остатки следует рассматривать в качестве примеров, не ограничивающихся приведенными выше перечнями.

Предпочтительными диалкилкарбонатами являются диметилкарбонат, ди-этилкарбонат, ди(н-пропил)карбонат, ди(изопропил)карбонат, ди(н-бутил)-карбонат, ди(втор-бутил)карбонат, ди(трет-бутил)карбонат и дигексилкарбонат. Особенно предпочтительными диалкилкарбонатами являются диметилкарбонат и диэтилкарбонат.

Еще более предпочтительным является диметилкарбонат.

Пригодные согласно изобретению ароматические гидроксисоединения предпочтительно обладают общей формулой (III):



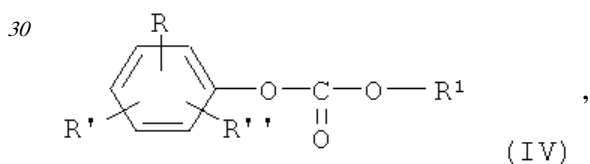
10 в которой R, R' и R'' независимо друг от друга могут быть такими, как указано в общей формуле (I).

Подобными ароматическими гидроксисоединениями являются, например, фенол, о-крезол, м-крезол, п-крезол, в том числе смесь указанных изомеров крезола, диметилфенолы, в том числе смесь диметилфенолов, причем метильные группы могут замещать фенольное кольцо, например, в положении 2,4-, 2,6- или 3,4-, о-хлорфенол, м-хлорфенол, п-хлорфенол, о-этилфенол, м-этилфенол, п-этилфенол, о-н-пропилфенол, м-н-пропил-фенол, п-н-пропилфенол, 4-изопропилфенол, 4-н-бутилфенол, 4-изобутилфенол, 4-трет-бутилфенол, 4-н-пентилфенол, 4-н-гексилфенол, 4-изооктилфенол, 4-н-нонилфенол, о-метоксифенол, м-метоксифенол, п-метоксифенол, 4-циклогексилфенол, 4-(1-метил-1-фенилэтил)фенол, ди-фенил-4-ол, 1-нафтол, 2-1-нафтол, 4-(1-нафтил)фенол, 4-(2-нафтил)-фенол, 4-феноксифенол, 3-пентадецилфенол, 4-тритилфенол, метилсалициловая кислота, этилсалициловая кислота, н-пропилсалициловая кислота, изопропилсалициловая кислота, н-бутилсалициловая кислота, изо-бутилсалициловая кислота, трет-бутилсалициловая кислота, фенилсалициловая кислота и бензилсалициловая кислота.

25 Предпочтительными ароматическими гидроксисоединениями являются фенол, 4-трет-бутилфенол, дифенил-4-ол и 4-(1-метил-1-фенилэтил)-фенол.

Особенно предпочтительным ароматическим гидроксисоединением является фенол.

Алкиларилкарбонаты, получаемые в соответствии с изобретением в качестве промежуточных продуктов, предпочтительно обладают общей формулой (IV):



35 в которой R, R' и R'' могут быть такими, как в соединениях общей формулы (I), а R¹ таким, как в соединениях общей формулы (II).

Предпочтительными алкиларилкарбонатами являются метилфенилкарбонат, этилфенилкарбонат, пропилфенилкарбонат, бутилфенилкарбонат, гексилфенилкарбонат, метил(о-крезил)карбонат, метил(п-крезил)карбонат, этил(о-крезил)карбонат, этил(п-крезил)карбонат, метил(п-хлорфенил)-карбонат или этил(п-хлорфенил)карбонат. 40 Особенно предпочтительными алкиларилкарбонатами являются метилфенилкарбонат и этилфенилкарбонат. Еще более предпочтительным алкиларилкарбонатом является метилфенилкарбонат.

Диалкилкарбонаты и ароматические гидроксисоединения, пригодные для осуществления предлагаемого в изобретении способа, являются известными 45 специалистам и коммерчески доступными продуктами или могут быть синтезированы известными специалистам методами.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом молярное отношение

ароматического гидроксисоединения (ароматических гидроксисоединений) к диалкилкарбонату (диалкилкарбонатам) в первой реакционной колонне предпочтительно составляет от 1:0,1 до 1:10, особенно предпочтительно от 1:0,2 до 1:5, еще более предпочтительно от 1:0,5 до 1:3. Указанные молярные отношения приведены без учета рециркуляции ароматических гидроксисоединений или диалкилкарбонатов в реакционную колонну через один или несколько дефлегматоров (смотри пункт (b)) или один или несколько при необходимости имеющихся кубовых испарителей.

Предлагаемый в изобретении способ реализуют по меньшей мере в двух реакционных колоннах.

В качестве первой и второй реакционных колонн или при необходимости используемой третьей, соответственно другой колонны используют известные специалистам колонны. Речь при этом идет, например, о дистилляционных или ректификационных колоннах, предпочтительно о реакционно-дистилляционных или реакционно-ректификационных колоннах.

В верхней части первой реакционной колонны находится по меньшей мере одна укрепляющая зона, ниже которой расположена по меньшей мере одна реакционная зона, состоящая по меньшей мере из двух секций. Каждая из этих секций независимо друг от друга предпочтительно содержит соответственно от 0 до 20, предпочтительно от 0,1 до 20 теоретических тарелок. В предпочтительном варианте по меньшей мере одна укрепляющая зона первой реакционной колонны снабжена по меньшей мере одним промежуточным конденсатором. Промежуточный конденсатор предпочтительно расположен между секциями укрепляющей зоны. В этом случае укрепляющая зона разделена на верхнюю и нижнюю укрепляющие зоны. В соответствии с изобретением секция отличается тем, что ниже и/или выше нее находится место ввода и/или место отбора.

Первая реакционная колонна предпочтительно функционирует в режиме противотока, причем предпочтительно по меньшей мере в одной реакционной зоне этой колонны ароматическое гидроксисоединение перемещается в направлении от верхней части до куба в виде жидкости, в то время как навстречу этому жидкому потоку поднимается газообразный диалкилкарбонат. При этом первая реакционная колонна предпочтительно функционирует в режиме подачи по меньшей мере в одну реакционную зону (предпочтительно в ее верхнюю треть) одного или нескольких жидких или частично газообразных потоков, содержащих ароматическое гидроксисоединение и при необходимости растворенный катализатор переэтерификации, причем температура указанных потоков предпочтительно соответствует преобладающей в соответствующем месте колонны температуре, и причем содержание газообразной части предпочтительно составляет менее 20% масс. Кроме того, в реакционную зону, предпочтительно в ее нижнюю треть, вводят один или несколько содержащих диалкилкарбонат потоков, предпочтительно находящихся в газообразном или перегретом состоянии. В предпочтительном варианте перегрев парового потока может составлять от 0 до 50°C. Наряду с этим температура в точке росы предпочтительно соответствует давлению в месте подачи содержащего диалкилкарбонат потока в реакционную зону.

Образовавшийся в реакционной зоне (реакционных зонах) во время реакции алкиловый спирт после прохождения через укрепляющую зону (укрепляющие зоны) отбирают в верхней части первой реакционной колонны. В соответствии с изобретением под образовавшимся во время реакции алкиловым спиртом, называемым также реакционным спиртом, подразумевают образующийся в процессе переэтерификации свободный спирт, предпочтительно обладающей формулой R¹-ОН или R²-ОН, в которой

заместители R^1 и R^2 такие, как указаны выше для соединений общей формулы (II).
Отбираемый из верхней части первой реакционной колонны поток помимо образующегося во время реакции алкилового спирта в общем случае содержит избыточный или непревращенный диалкилкарбонат и легкокипящие побочные соединения, например, такие как диоксид углерода или простые диалкиловые эфиры. В связи с наличием укрепляющей зоны (укрепляющих зон) подобный поток содержит лишь незначительные количества высококипящих компонентов, например, таких как ароматическое гидроксисоединение. Укрепляющая зона служит для отделения испаряющихся в реакционной зоне высококипящих компонентов, например, таких как ароматическое гидроксисоединение или алкиларилкарбонат, от легкокипящих реакционных спиртов или диалкилкарбонатов. При этом преимуществом является возможность отделения образующегося во время реакции алкилового спирта от диалкилкарбонатов при пониженных температурах.

Первая реакционная колонна в предпочтительном варианте осуществления способа функционирует в режиме рефлюкса. Под рефлюксом подразумевают режим, в соответствии с которым паровой поток частично или полностью конденсируют в верхней части укрепляющей зоны, причем образующийся конденсат частично или полностью возвращают в верхнюю часть укрепляющей зоны в качестве флегмы. При этом флегмовое число предпочтительно составляет от 0,1 до 20, особенно предпочтительно от 0,1 до 10 и еще более предпочтительно от 0,1 до 3, причем флегмовому числу согласно изобретению соответствует массовое отношение возвращаемого в колонну конденсата к отбираемому в верхней части колонны пару за вычетом возвращаемого конденсата.

В предпочтительном варианте осуществления способа ниже реакционной зоны первой реакционной колонны расположена по меньшей мере одна исчерпывающая зона.

Первая реакционная колонна предпочтительно может быть также снабжена одним или несколькими кубовыми испарителями. При снабжении первой реакционной колонны исчерпывающей зоной дополнительно предпочтительно используют кубовый испаритель, в котором происходит полное или частичное испарение стекающей из исчерпывающей зоны жидкости. При этом полностью или частично испаренный поток жидкости полностью или частично возвращают в первую реакционную колонну. В соответствии с вариантом исполнения без исчерпывающей зоны стекающую из реакционной зоны жидкость полностью или частично испаряют в имеющемся при необходимости кубовом испарителе и полностью или частично возвращают в первую реакционную колонну.

Кроме того, исчерпывающая и/или реакционная зона первой реакционной колонны предпочтительно может быть снабжена одним или несколькими промежуточными нагревателями или промежуточными испарителями.

В предпочтительном варианте осуществления способа, в соответствии с которым по меньшей мере одна укрепляющая зона первой реакционной колонны снабжена по меньшей мере одним промежуточным конденсатором, подобная укрепляющая зона разделена на нижнюю и верхнюю укрепляющие зоны (две секции), нижняя из которых расположена ниже промежуточного конденсатора, в то время как верхняя укрепляющая зона расположена выше промежуточного конденсатора.

В предпочтительном варианте осуществления способа укрепляющая зона (укрепляющие зоны) по меньшей мере с одним промежуточным конденсатором могут быть помещены в используемую для перезертификации колонну совместно с

реакционной зоной (реакционными зонами) и при необходимости по меньшей мере одной исчерпывающей зоной. При этом выходящая из реакционной зоны (реакционных зон) паровая смесь снизу поступает в нижнюю секцию укрепляющей зоны, соответственно в имеющуюся при необходимости нижнюю укрепляющую зону, где происходит снижение содержания ароматического гидроксисоединения. Паровая смесь, выходящая из нижней секции укрепляющей зоны, соответственно при необходимости имеющейся нижней укрепляющей зоны, поступает в промежуточный конденсатор, в котором она частично конденсируется, причем образовавшийся конденсат направляют в верхнюю часть нижней секции укрепляющей зоны, соответственно в имеющуюся при необходимости нижнюю укрепляющую зону.

В другом предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа промежуточный конденсатор не встроен в первую реакционную колонну, а выполнен в виде отдельного промежуточного конденсатора, расположенного вне первой реакционной колонны.

В другом предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа промежуточный конденсатор и верхняя секция укрепляющей зоны не встроены в первую реакционную колонну, а расположены отдельно вне первой реакционной колонны.

Ниже реакционной зоны и при необходимости имеющейся исчерпывающей зоны получают смесь, состоящую из алкиларилкарбоната, избыточного или непревращенного фенола, диарилкарбоната, катализаторов переэтерификации, диалкилкарбоната, реакционного спирта и образующихся при переэтерификации или присутствовавших в эдуктах высококипящих соединений. В случае использования исчерпывающей зоны содержание легкокипящих соединений, например, таких как диалкилкарбонат и реакционный спирт, снижается, причем в присутствии катализатора переэтерификации в определенных условиях происходит образование другого алкиларилкарбоната и/или диарилкарбоната. Необходимую для этого энергию предпочтительно подводят посредством одного или нескольких испарителей.

Для обеспечения должной разделяющей способности во всех зонах первой реакционной колонны, а также рассматриваемых ниже колонн, а именно в укрепляющей зоне, при необходимости имеющейся исчерпывающей зоне и/или в реакционной зоне можно использовать насадочные тела или структурированные насадки. Пригодными являются обычно используемые для процессов дистилляции насадочные тела, соответственно структурированные насадки, приведенные, например, в Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4-е издание, том 2, страница 528 и следующие.

Примерами насадочных тел могут служить кольца Рашига, кольца Палля, кольца Novalox, седла Берля, седла Intalex, торовидные седла и тела Interpack, в то время как примерами структурированных насадок являются жестяные и тканевые насадки (например, такие как насадки BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak и CY), выполненные из различных материалов, таких как стекло, каменная керамика, фарфор, специальная сталь и полимеры. Предпочтительными являются насадочные тела и структурированные насадки, которые характеризуются большой удельной поверхностью, оптимальной смачиваемостью и достаточно большим временем контакта с жидкой фазой. К ним относятся, например, кольца Палля, кольца Novalox, седла Берля, насадки BX, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak и CY.

В случае использования насыпных слоев из насадочных тел и/или структурированных насадок секция (если она содержит более четырех, предпочтительно более десяти, особенно предпочтительно более пятнадцати теоретических тарелок) может быть

разделена на несколько частей.

В другом варианте пригодными являются также тарелки, например, такие как сетчатые, колпачковые, клапанные или туннельные тарелки. В реакционной зоне (реакционных зонах) реакционной колонны особенно предпочтительно используют тарелки с продолжительным временем пребывания и эффективным массообменом, например, колпачковые, клапанные или туннельные тарелки с высокими сливными перегородками.

Число теоретических тарелок в реакционной зоне первой реакционной колонны предпочтительно составляет от 3 до 50, особенно предпочтительно от 10 до 50 и еще более предпочтительно от 10 до 40. Заполнение внутреннего объема реакционной зоны колонны жидкостью предпочтительно составляет от 1 до 80%, особенно предпочтительно от 5 до 70% и еще более предпочтительно от 7 до 60%. Специалисты могут реализовать более точное конструктивное исполнение реакционной зоны (реакционных зон), при необходимости имеющейся исчерпывающей зоны и укрепляющей зоны (укрепляющих зон).

Диаметр первой реакционной колонны в месте расположения реакционной зоны лимитируется расходом газа. Кроме того, он зависит от подлежащего реализации заполнения колонны жидкостью.

В случае использования тарельчатых колонн уровень жидкости на тарелках предпочтительно должен составлять от 50 до 1000 мм, особенно предпочтительно от 100 до 500 мм и еще более предпочтительно от 100 до 250 мм, что позволяет надлежащим образом ограничить потери давления в колонне. Потери давления в колонне должны составлять предпочтительно менее 50%, особенно предпочтительно менее 30% и еще более предпочтительно менее 25% от величины давления в верхней части колонны.

При соблюдении указанных граничных условий F-фактор в колонне преимущественно находится в интервале от 0,05 до 2,5 Па^{0,5}, предпочтительно от 0,05 до 1,5 Па^{0,5} и особенно предпочтительно от 0,08 до 1 Па^{0,5}. Расстояние между тарелками предпочтительно может составлять от 250 до 1500 мм, особенно предпочтительно от 300 до 1000 мм и еще более предпочтительно от 500 до 1000 мм. F-фактор служит мерой газовой гидродинамической нагрузки на колонну и может быть вычислен по уравнению:

$$F\text{-фактор} = \text{плотность газа}^{1/2} \cdot \text{скорость течения газа}.$$

Надлежащее конструктивное исполнение остальных используемых согласно изобретению дистилляционных и/или реакционных колонн (высота, диаметр, выбор надлежащих встроенных элементов), а также расчет параметров питающих и отводящих трубопроводов известны специалистам и приведены в соответствующей литературе (смотри, например, справочник Distillation Design, Henry Z. Kister, Mc Gra Hill, а также Distillation Operation, Henry Z. Kister, Mc Gra Hill; Perry's Chemical Engineering Handbook, Perry & Green).

Температура в реакционной зоне (реакционных зонах) предпочтительно составляет от 100 до 300°C, особенно предпочтительно от 120 до 250°C, еще более предпочтительно от 150 до 240°C. В предпочтительном варианте осуществления способа оптимальную температуру в реакционной зоне устанавливают, во-первых, благодаря выбору надлежащих рабочих условий, а, во-вторых, благодаря дополнительному подводу тепла к месту нахождения одной или нескольких реакционных тарелок. При этом тепло к реакционным тарелкам можно подводить посредством теплообменников или благодаря использованию тарелок с возможностью подогрева. Предлагаемую в изобретении перегонку предпочтительно осуществляют как при нормальном,

так и при повышенном или пониженном давлении. В соответствии с этим давление (абсолютное) в реакционной зоне предпочтительно находится в интервале от 0,5 до 20 бар, особенно предпочтительно от 0,8 до 15 бар, еще более предпочтительно от 0,9 до 10 бар.

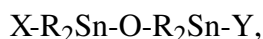
Для реализации реакционной стадии в первой реакционной колонне можно использовать известные из литературы катализаторы переэтерификации. Речь при этом идет об известных из литературы катализаторах переэтерификации диалкилкарбоната фенолом, например, таких как соединения металлов, в частности, обладающие формулами AlX_3 , TiX_3 , UX_4 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_3 , FeX_3 , PbX_2 и SnX_4 , в которых X означает галоген, ацетокси, алкокси или арилокси (смотри выложенную немецкую заявку на патент DE-OS 258412). Согласно изобретению особенно предпочтительно используемыми катализаторами являются соединения металлов формул AlX_3 , TiX_4 , PbX_2 и SnX_4 , например, такие как тетрахлорид титана, тетраметоксид титана, тетрафеноксид титана, тетраэтоксид титана, тетраизопропилат титана, тетрадодецилат титана, тетраизооктилат олова и триизопропилат алюминия. Еще более предпочтительными соединениями металлов являются соединения формулы TiX_4 .

Указанные соединения металлов преимущественно используют в количестве от 0,001 до 5% масс., предпочтительно от 0,005 до 5% масс., особенно предпочтительно от 0,01 до 5% масс. в пересчете на массу подлежащей превращению реакционной смеси.

В соответствии с изобретением галоген означает фтор, хлор или бром, предпочтительно фтор или хлор, особенно предпочтительно хлор.

Другими используемыми согласно изобретению катализаторами являются оловоорганические соединения общей формулы $(R^{11})_{4-X}Sn(Y)_X$, в которой Y означает $-OCOR^{12}$, гидроксил или $-OR$, причем R^{12} означает алкил с 1-12 атомами углерода, арил с 6-12 атомами углерода или алкиларил с 7-13 атомами углерода, R^{11} независимо от R^{12} такой, как указано для R^{12} , и X означает целое число от 1 до 3, диалкиловые соединения олова с 1-12 атомами углерода в алкильном остатке или бис(триалкиловые) соединения олова, например, ацетат триметилолова, бензоат триэтилолова, ацетат трибутилолова, ацетат трифенилолова, диацетат дибутилолова, дилаурат дибутилолова, дилаурат диоктилолова, адипинат дибутилолова, дибутилдиметоксиолово, гликолят диметилолова, дибутилдиэтоксиолово, гидроксид триэтилолова, гексаэтилоловооксан, гексабутилоловооксан, оксид дибутилолова, оксид диоктилолова, триизооктилат бутилолова, трии-зооктилат октилолова, бутилоловянная кислота и октилоловянная кислота в количестве от 0,001 до 20% масс. (смотри европейские патенты EP 879, EP 880 и EP 39452, немецкую выложенную заявку на патент DE-OS 3445555, а также японский патент JP 79/63023), полимерные соединения олова формулы $[-RR^{11}Sn-O-]$, в которой R и R^{11} независимо друг от друга такие, как указано выше для R^{12} , например, поли[окси(дибутилстаннилен)] поли-[окси(диоктилстаннилен)], поли[окси(бутилфенилстаннилен)] и поли-[окси(дифенилстаннилен)] (немецкая выложенная заявка на патент DE-OS 3445552), полимерные гидроксиоловооксаны формулы $[-RSn(OH)-O-]$, например, поли(этилгидроксиоловооксан), поли(бутилгидроксиоловооксан), поли(октилгидроксиоловооксан), поли(ундецилгидроксиоловооксан) и поли(додецилгидроксиоловооксан) в количестве от 0,001 до 20% масс., предпочтительно от 0,005 до 5% масс. в пересчете на диалкилкарбонат (немецкая выложенная заявка на патент DE-OS 4006520). Другими используемыми согласно изобретению соединениями

олова являются оксиды двухвалентного олова Sn(II) общей формулы:



в которой X и Y независимо друг от друга означают гидроксил, SCN, OR¹³, OCOR¹³

5 или галоген и R означает алкил, R¹³ в котором такой, как указано выше для R¹² (европейский патент EP 0338760).

Согласно изобретению другими пригодными катализаторами являются соединения свинца, например, Pb(OH)₂-2PbCO₃, Pb(OCO-CH₃)₂, Pb(OCO-CH₃)₂·2LiCl, Pb(OCO-

10 CH₃)₂·2PPh₃, которые используют (при необходимости совместно с триорганофосфатными компонентами, хелатным соединением или галогенидом щелочного металла) в количестве, составляющем от 0,001 до 1 моля, предпочтительно от 0,005 до 0,25 моля на моль диалкилкарбоната (японские патенты JP 57/176932 и JP 01/093580), другие соединения свинца(II) и свинца(IV), такие как PbO, PbO₂, свинцовый

15 сурик, плюмбиты и плюмбаты (японский патент JP 01/093560), ацетат железа(III) (японский патент JP 61/172852), а также соли меди и/или комплексы металлов, например, комплексы щелочных металлов, цинка, титана и железа (японский патент JP 89/005588).

Кроме того, для осуществления предлагаемого в изобретении способа можно использовать гетерогенные каталитические системы. Речь при этом идет, например, о

20 смешанных оксидах кремния и титана, которые могут быть получены совместным гидролизом галогенидов кремния и титана (японский патент JP 54/125617), или о диоксидах титана с высоким значением определяемой методом БЭТ поверхности, составляющим более 20 м²/г (немецкая выложенная заявка на патент DE-OS 4036594).

Указанными выше соединениями металлов, предпочтительно используемыми в

25 качестве катализаторов для осуществления предлагаемого в изобретении способа, являются AlX₃, TiX₃, UX₄, TiX₄, VOX₃, VX₅, ZnX₂, FeX₃, PbX₂ и SnX₄. Особенно предпочтительными соединениями металлов являются AlX₃, TiX₄, PbX₂ и SnX₄, примерами которых могут служить тетрахлорид титана, тетраметилат титана, тетрафеноксид титана, тетраэтоксид титана, тетраизопропилат титана, тетрадодецилат

30 титана, тетраизооктилалат олова и тетраизопропилат алюминия. Еще более предпочтительным соединением металла является TiX₄. Прежде всего предпочтительными соединениями металлов являются тетраметилат титана, тетрафеноксид титана и тетраэтоксид титана.

Катализатор поступает в первую реакционную колонну предпочтительно вместе с

35 потоком, содержащим растворенное или суспендированное ароматическое гидроксисоединение (ароматические гидроксисоединения). В другом варианте катализатор можно дозировать также отдельно, например, в спирте, соответствующем реакционному спирту, или в пригодном инертном растворителе. Гетерогенные катализаторы в пригодной форме можно использовать в смеси с указанными выше

40 насадочными телами, вместо насадочных тел или засыпать их на возможно встроенные в колонну тарелки.

Тепловую энергию, необходимую для осуществления реакции в первой реакционной колонне, во-первых, можно генерировать посредством внутренних или внешних

45 устройств, например, таких как теплообменники, испарители и/или обогреваемые тарелки, и/или, во-вторых, вводить как с жидким потоком, содержащим ароматическое гидроксисоединение (ароматические гидроксисоединения), так и с газообразным потоком, содержащим диалкилкарбонат. Подвод тепла подобным образом прежде всего можно осуществлять в реакционную зону (реакционные зоны). Тепло в

реакционную зону (реакционные зоны) полностью или частично подводят предпочтительно посредством испарителей или обогреваемых тарелок. В особенно предпочтительном варианте тепловую энергию, необходимую для осуществления реакции в первой реакционной колонне, по меньшей мере частично, подают в эту колонну как с содержащим ароматическое гидроксисоединение (ароматические гидроксисоединения) жидким потоком так и с содержащим диалкилкарбонат газообразным потоком и дополнительно посредством внутренних и/или внешних теплообменников.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом кубовый продукт первой реакционной колонны направляют во вторую реакционную колонну.

Вторая реакционная колонна снабжена по меньшей мере одной укрепляющей зоной, расположенной в верхней части колонны, и по меньшей мере одной реакционной зоной, расположенной ниже укрепляющей зоны. Укрепляющая зона предпочтительно содержит от 1 до 50, особенно предпочтительно от 1 до 25 теоретических тарелок.

Кубовый продукт первой реакционной колонны, в котором присутствует уже образовавшийся алкиларилкарбонат и диарилкарбонат, в жидком состоянии или в виде смеси пара с жидкостью предпочтительно направляют в реакционную зону второй реакционной колонны, особенно предпочтительно в верхнюю часть этой реакционной зоны, еще более предпочтительно в ее верхнюю треть. При этом вторая реакционная колонна предпочтительно функционирует в таком режиме, чтобы алкиларилкарбонат мог быть частично или полностью превращен в диарилкарбонат, например, путем дальнейшей переэтерификации или диспропорционирования, предпочтительно путем диспропорционирования. Помимо кубового продукта первой реакционной колонны в реакционную зону второй реакционной колонны можно подавать также один или несколько содержащих алкиларилкарбонат жидких или парожидкостных потоков. Подобные содержащие алкиларилкарбонат дополнительные потоки могут поступать, например, со стадии дальнейшей переработки и подобным образом могут быть возвращены в технологический процесс.

Из верхней части второй реакционной колонны выводят непревращенное ароматическое гидроксисоединение, диалкилкарбонат, реакционный спирт, среднекипящие побочные соединения, например, такие как простой алкилариловый эфир, и незначительное количество легкокипящих побочных соединений. Под среднекипящими побочными соединениями в соответствии с изобретением подразумевают соединения, температура кипения которых ниже точки кипения алкиларилкарбоната, но выше точки кипения диалкилкарбоната. Подобным среднекипящим побочным соединением является, например, простой алкилариловый эфир, например, такой как анизол или фенетол. Выделяемые во второй реакционной колонне среднекипящие побочные соединения могут образоваться в ходе реакции, реализуемой в первой и/или второй реакционной колонне, или могут попадать в технологический процесс вместе с эдуктами.

Укрепляющая зона второй реакционной колонны предназначена для выделения испаряющихся в реакционной зоне высококипящих компонентов, например, таких как алкиларилкарбонат.

В предпочтительном варианте осуществления изобретения вторая реакционная колонна подобно первой реакционной колонне также функционирует в указанном выше режиме рефлюкса.

Ниже реакционной зоны второй реакционной колонны может располагаться по меньшей мере одна исчерпывающая зона. В предпочтительном варианте осуществления

способа реакционная зона второй реакционной колонны одновременно может выполнять функцию исчерпывающей зоны. В этом случае отделяют образовавшийся при диспропорционировании диалкилкарбонат, образовавшийся при переэтерификации реакционный спирт, а также непревращенное ароматическое гидроксисоединение, и
5 одновременно концентрируют диарилкарбонат и превращаемый в основном путем диспропорционирования алкиларилкарбонат.

Вторая реакционная колонна предпочтительно также может быть оснащена одним или несколькими кубовыми испарителями.

Кроме того, в исчерпывающей и/или реакционной зоне второй реакционной колонны
10 предпочтительно может находиться один или несколько промежуточных нагревателей или промежуточных испарителей.

Укрепляющая зона второй реакционной колонны в принципе также может быть снабжена одним или несколькими промежуточными конденсаторами. Таким образом укрепляющую зону делят на нижнюю и верхнюю укрепляющие зоны (две секции),
15 причем нижняя укрепляющая зона располагается ниже промежуточного конденсатора, а верхняя выше промежуточного конденсатора. В предпочтительном варианте исполнения промежуточные конденсаторы во второй реакционной колонне отсутствуют.

Вторая реакционная колонна оснащена одним или несколькими конденсаторами. Речь при этом предпочтительно идет об одном или нескольких конденсаторах,
20 находящихся в верхней части второй реакционной колонны (головных конденсаторах). Особенно предпочтительно используют каскад головных конденсаторов.

Конденсация, происходящая в конденсаторе (конденсаторах) верхней части второй реакционной колонны, обуславливает обеднению паров более высококипящими компонентами, например, такими как ароматическое гидроксисоединение. В связи с
25 этим с целью более эффективного внутреннего использования теплоты конденсации ее предпочтительно осуществляют в несколько ступеней, особенно предпочтительно по меньшей мере в две ступени, в предпочтительном варианте в две или три ступени.

В особенно предпочтительном варианте осуществления двухступенчатой или трехступенчатой конденсации теплоту конденсации первой ступени или первой и второй
30 ступеней используют для непосредственного или косвенного внутреннего нагрева того или иного материального потока или колонны, в то время как теплоту конденсации второй или третьей ступеней отводят посредством охлаждающей воды или путем воздушного охлаждения.

Кроме того, в другом предпочтительном варианте конденсацию в верхней части
35 второй реакционной колонны можно осуществлять таким образом, чтобы отбираемые в верхней части этой колонны пары не конденсировались полностью, благодаря чему предоставляется возможность селективного выведения из технологического процесса среднекипящих побочных соединений.

Ниже реакционной зоны и при необходимости имеющейся исчерпывающей зоны
40 получают смесь, содержащую алкиларилкарбонат, избыточное или непревращенное ароматическое гидроксисоединение, диарилкарбонат, катализатор (катализаторы) переэтерификации, диалкилкарбонат, реакционный спирт и образующиеся во время реакции или присутствовавшие в эдуктах среднекипящие или труднокипящие побочные соединения. В соответствии с изобретением под труднокипящими побочными
45 соединениями подразумевают соединения, температура кипения которых превышает точку кипения алкиларилкарбоната. Подобные труднокипящие побочные соединения могут быть дополнительно сгруппированы в соединения, температуре кипения которых соответствует интервал между точками кипения алкиларилкарбоната и диарилкарбоната

(группа тяжелокипящих продуктов), и соединения, температура кипения которых превышает точку кипения диарилкарбоната (группа высококипящих продуктов).

Во всех рабочих зонах второй реакционной колонны, то есть как в укрепляющей и при необходимости имеющейся исчерпывающей зоне, так и в реакционной зоне, можно использовать насадочные тела или структурированные насадки, указанные выше при рассмотрении конструктивного исполнения первой реакционной колонны.

Специалисты могут выполнить более точный расчет параметров реакционной зоны (реакционных зон), при необходимости используемой исчерпывающей зоны и укрепляющей зоны (укрепляющих зон).

Температура в реакционной зоне (реакционных зонах) предпочтительно составляет от 100 до 300°C, особенно предпочтительно от 120 до 250°C, еще более предпочтительно от 180 до 250°C.

В особых вариантах осуществления способа оптимальную температуру в реакционной зоне устанавливают, во-первых, благодаря выбору у надлежащего рабочего режима, а, во-вторых, благодаря дополнительному подводу тепла к одной или нескольким реакционным тарелкам. При этом тепло к реакционным тарелкам можно подводить посредством теплообменников или благодаря использованию реакционных тарелок с возможностью подвода тепла. Реализуемую согласно изобретению переэтерификацию предпочтительно выполняют не только при нормальном давлении, но и при повышенном или пониженном давлении, предпочтительно при пониженном давлении. В соответствии с этим абсолютная величина давления во второй реакционной колонне предпочтительно находится в интервале от 0,05 до 20 бар, особенно предпочтительно от 0,1 до 10 бар, еще более предпочтительно от 0,1 до 2 бар.

Для реализации протекающей во второй реакционной колонне реакции можно использовать указанные выше катализаторы переэтерификации, используемые в первой реакционной колонне. В предпочтительном варианте осуществления способа в первой и второй реакционных колоннах используют идентичные катализаторы.

Катализатор поступает во вторую реакционную колонну в растворенном или суспендированном состоянии предпочтительно совместно с кубовым продуктом первой реакционной колонны. В другом варианте катализатор можно вводить также во вторую реакционную колонну отдельно, например, в спирте, соответствующем реакционному спирту, или в пригодном инертном растворителе. В случае гетерогенных катализаторов их можно использовать в смеси с указанными выше насадочными телами, загружать в колонну в соответствующей форме вместо насадочных тел или помещать в виде насыпных слоев на возможно встроенные в колонну тарелки.

Тепловую энергию, необходимую для осуществления реакции во второй реакционной колонне, во-первых, можно генерировать посредством внутренних или внешних устройств, например, таких как теплообменники, испарители и/или обогреваемые тарелки, и/или, во-вторых, можно подводить вместе с жидким потоком, содержащим ароматическое гидроксисоединение (ароматические гидроксисоединения). Тепловую энергию полностью или частично подводят в реакционную зону (реакционные зоны) второй реакционной колонны предпочтительно посредством испарителей.

Ко второй реакционной колонне можно дополнительно присоединять одну или несколько других реакционных колонн. Эксплуатацию подобных дополнительных реакционных колонн можно осуществлять в рабочих условиях и диапазоне варьирования параметров, аналогичных второй реакционной колонне, однако они вовсе не обязательно должны быть идентичны рабочим условиям и диапазону варьирования параметров во второй реакционной колонне, а, предпочтительно находясь в указанных

выше пределах, могут отличаться от них. Так, например, эксплуатацию той или иной дополнительной реакционной колонны, присоединенной ко второй реакционной колонне, предпочтительно осуществляют при более низком давлении, причем флегмовое число и температура куба подобной дополнительной колонны также могут отличаться от таковых во второй реакционной колонны. В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа к первой реакционной колонне присоединяют только одну дополнительную реакционную колонну, а именно указанную выше вторую реакционную колонну. Однако это не исключает возможности присоединения к реакционным колоннам других колонн, предназначенных для очистки и разделения компонентов отбираемых потоков. В соответствии с изобретением под последними подразумевают не реакционные колонны, а колонны, согласно изобретению называемые дистилляционными колоннами.

Конденсаторы, которыми снабжена по меньшей мере одна реакционная колонна, выбранная из группы, включающей первую реакционную колонну и одну или несколько других реакционных колонн (полученную в этих конденсаторах теплоту конденсации непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс), могут находиться как в верхней части соответствующей колонны (в последующем описании подобные конденсаторы называют также головными конденсаторами), так и в ее укрепляющей зоне (в последующем описании подобные конденсаторы называют также промежуточными конденсаторами).

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом по меньшей мере одна укрепляющая зона первой реакционной колонны предпочтительно снабжена по меньшей мере одним промежуточным конденсатором, теплоту конденсации в котором непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс.

Кроме того, в соответствии с предлагаемым в изобретении способом реакционная колонна или по меньшей мере одна из других реакционных колонн предпочтительно оснащена одним или несколькими находящимися в верхней части конденсаторами, теплоту конденсации в которых непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс.

Теплоту конденсации в конденсаторе (конденсаторах), предпочтительно в головном конденсаторе (головных конденсаторах) второй или другой реакционной колонны (других реакционных колонн), предпочтительно второй реакционной колонны, согласно изобретению непосредственно или косвенно, полностью или частично возвращают в технологический процесс. В случае если первая реакционная колонна снабжена одним или несколькими промежуточными конденсаторами, теплоту конденсации в промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) согласно изобретению также непосредственно или косвенно, полностью или частично возвращают в технологический процесс. Под непосредственным возвращением теплоты конденсации в технологический процесс в соответствии с изобретением подразумевают ее возвращение без промежуточного использования нагревающего агента, например, с целью нагревания одного или нескольких потоков или одной или нескольких зон колонны в рамках технологического процесса. Подобную рекуперацию теплоты конденсации можно осуществлять, например, в теплообменнике. При этом используют теплообменник, предпочтительно скомбинированный с конденсатором или конденсаторами. Под косвенным возвращением теплоты конденсации в технологический процесс в соответствии с изобретением подразумевается, что сначала, используя теплоту конденсации, создают нагревающий агент, который затем используют для возвращения этой теплоты в технологический процесс. Подобным нагревающим агентом можно

нагревать в рамках технологического процесса, например, один или несколько потоков или одну или несколько зон колонны. Пригодными нагревающими агентами являются газы, пары или жидкости, предпочтительно парообразные или жидкие технические теплоносители, например, такие как вода, теплоносители на минеральной основе или

5 синтетические теплоносители (например, Diphyl™, Marlotherm®). Особенно предпочтительным нагревающим агентом является вода или водяной пар.

В особенно предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа теплоту конденсации, происходящей в конденсаторе или конденсаторах (предпочтительно в головном конденсаторе или головных конденсаторах) другой
10 реакционной колонны (других реакционных колонн) и/или при необходимости имеющемся промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны, используют непосредственно или косвенно, полностью или частично для отделения диалкилкарбоната от образующегося во время реакции алкилового спирта и/или для испарения поступающего в первую реакционную колонну
15 диалкилкарбоната. В еще более предпочтительном варианте теплоту конденсации, происходящей в конденсаторе или конденсаторах (предпочтительно в головном конденсаторе или головных конденсаторах) другой реакционной колонны (других реакционных колонн) и/или при необходимости имеющемся промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны,
20 непосредственно или косвенно используют частично для отделения диалкилкарбоната от образующегося во время реакции алкилового спирта и частично для испарения поступающего в первую реакционную колонну диалкилкарбоната. В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа теплоту конденсации, происходящей в конденсаторе или конденсаторах другой реакционной колонны (других
25 реакционных колонн), непосредственно или косвенно, полностью или частично используют для отделения диалкилкарбоната от образующегося во время реакции алкилового спирта, тогда как теплоту конденсации, происходящей в промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны, непосредственно или косвенно, полностью или частично используют для испарения
30 поступающего в первую реакционную колонну диалкилкарбоната.

В соответствии с предлагаемым в изобретении способом при переэтерификации и/или диспропорционировании, осуществляемых в первой реакционной колонне и/или другой реакционной колонне (других реакционных колоннах), получают потоки, которые содержат образовавшийся во время реакции алкиловый спирт (реакционный
35 спирт), а также непревращенный или образовавшийся во время реакции диалкилкарбонат, причем отбирают смесь указанных соединений предпочтительно в виде одного или нескольких потоков. Непревращенный в реакционных колоннах или образовавшийся во время реакции диалкилкарбонат согласно изобретению полностью или частично отделяют от образовавшегося во время реакции алкилового спирта
40 (реакционного спирта) по меньшей мере на одной другой технологической стадии, оснащенной по меньшей мере одной дистилляционной колонной. По меньшей мере один поток, содержащий непревращенный или образовавшийся во время реакции диалкилкарбонат и образовавшийся во время реакции алкиловый спирт, предпочтительно отбирают в верхней части первой реакционной колонны и с целью
45 разделения направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию, оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной.

Отбираемую в верхней части первой реакционной колонны паровую смесь, содержащую диалкилкарбонат и образовавшийся во время реакции алкиловый спирт,

после происходящей в верхней части первой реакционной колонны конденсации полностью или частично предпочтительно направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию, оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной, для разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта (в последующем описании подобные колонны называют разделительными дистилляционными колоннами). В особенно предпочтительном варианте выделенный при этом диалкилкарбонат после при необходимости выполненной дополнительной очистки возвращают в первую реакционную колонну.

Разделение диалкилкарбоната и реакционного спирта предпочтительно осуществляют дистилляционным методом, предусматривающим использование одной или нескольких дистилляционных разделительных колонн, или комбинированным методом, предусматривающим совместное использование дистилляции и мембранного разделения (в дальнейшем описании подобный метод называют гибридным).

В случае если реакционный спирт и диалкилкарбонат образуют азеотроп (например, метанол + диметилкарбонат), для разделения подобной азеотропной смеси предпочтительно используют технологию, реализуемую по меньшей мере в две ступени, например, такую как технология в режиме двойного давления, экстрактивную дистилляцию, гетероазеотропную дистилляцию с использованием низкокипящего разделяющего агента или гибридную технологию. Особенно предпочтительно используют технологию разделения в режиме двойного давления или гибридную технологию. Еще более предпочтительно используют технологию разделения в режиме двойного давления. Соответствующие методы в принципе известны специалистам (смотри, например, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, том 7, 2007, разделы 6.4. и 6.5, а также Chemie Ingenieur Technik (67), 11/95).

В случае если реакционный спирт и диалкилкарбонат не образуют азеотроп (например, этанол + диэтилкарбонат), разделение этих соединений осуществляют предпочтительно в единственной разделительной дистилляционной колонне.

В случае если реакционный спирт и диалкилкарбонат образуют азеотроп, дистиллят первой разделительной дистилляционной колонны стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта (реакционного спирта) предпочтительно обладает почти азеотропным составом. Подобный азеотроп предпочтительно направляют на переработку, реализуемую в режиме двойного давления по меньшей мере в одной другой разделительной дистилляционной колонне, рабочее давление в которой ниже рабочего давления в первой разделительной дистилляционной колонне. Вследствие разности рабочих давлений происходит изменение состава азеотропа (уменьшение содержания реакционного спирта). В качестве кубового продукта второй или другой разделительной дистилляционной колонны (других разделительных колонн) получают реакционный спирт, степень чистоты которого составляет от 90 до 100% масс. (в пересчете на общую массу выделенного кубового продукта), а в качестве дистиллята получают почти азеотропную смесь. В еще более предпочтительном варианте эксплуатируемую при более низком рабочем давлении вторую или другую разделительную дистилляционную колонну (другие разделительные колонны) предпочтительно эксплуатируют в режиме, предусматривающем использование теплоты конденсации в головном конденсаторе (головных конденсаторах) первой разделительной дистилляционной колонны.

В основу технологии в режиме двойного давления положено практическое использование зависимости давления азеотропной смеси двух веществ от давления. По мере повышения давления азеотропный состав смеси реакционного спирта (алкилового

спирта) с диалкил карбонатом, например, такой как смесь метанола с диметилкарбонатом, смещается в сторону повышения содержания реакционного спирта. В результате пропускания через первую разделительную дистилляционную колонну (колонну выделения диалкилкарбоната) смеси указанных компонентов, содержание реакционного спирта в которой ниже его содержания в азеотропной смеси, состав которой соответствует рабочему давлению в этой колонне, в качестве дистиллята получают смесь почти азеотропного состава, а в качестве кубового продукта практически чистый диалкилкарбонат. Полученную подобным образом азеотропную смесь направляют в другую разделительную дистилляционную колонну (колонну для выделения алкилового спирта). Эта разделительная колонна функционирует при более низком рабочем давлении по сравнению с колонной, используемой для выделения диалкилкарбоната. Вследствие этого происходит изменение азеотропного состава в сторону снижения содержания реакционного спирта. Благодаря этому азеотропную смесь, полученную в колонне выделения диалкилкарбоната, разделяют на дистиллят почти азеотропного состава и почти чистый реакционный спирт. Дистиллят колонны для выделения алкилового спирта возвращают в соответствующую точку колонны для выделения диалкилкарбоната.

Рабочее давление в колонне для выделения алкилового спирта предпочтительно устанавливают таким образом, чтобы ее можно было эксплуатировать, используя тепло, отдаваемое колонной для выделения диалкилкарбоната. Таким образом, рабочее давление в колонне для выделения алкилового спирта составляет от 0,1 до 2 бар, предпочтительно от 0,3 до 1 бар. Рабочее давление в колонне для выделения диалкилкарбоната составляет от 1 до 50 бар, предпочтительно от 2 до 20 бар.

Пример осуществления предлагаемого в изобретении способа с разделением диалкилкарбоната и реакционного спирта в режиме двойного давления показан на фиг.1.

Другим предпочтительным методом разделения образуемых реакционным спиртом и диалкилкарбонатом азеотропов является гибридная технология. Речь при этом идет о разделении смеси двух веществ, предусматривающем комбинированное использование дистиляции и мембранной технологии. В основу подобного метода положена возможность по меньшей мере частичного разделения компонентов, обладающих разной полярностью и молекулярной массой, при пропускании через мембрану. В случае разделения смеси реакционного спирта с диалкилкарбонатом, например, такой как смесь метанола с диметилкарбонатом, и использования надлежащих мембран благодаря испарению через полупроницаемую мембрану или фильтрации паров получают обогащенную реакционным спиртом смесь в качестве фильтрата и обедненную реакционным спиртом смесь в качестве концентрата. В результате пропускания через разделительную дистилляционную колонну (колонну дистиляции диалкилкарбоната) смеси этих компонентов, содержание реакционного спирта в которой ниже по сравнению с содержанием, соответствующим азеотропному составу при рабочем давлении в этой колонне, в качестве дистиллята получают смесь, содержание реакционного спирта в которой значительно превышает его содержание в исходном составе, а в качестве кубового продукта практически чистый диалкилкарбонат.

В случае использования гибридной технологии, включающей дистилляцию и фильтрацию паров, из колонны отбирают парообразный дистиллят. Отобранную парообразную смесь после при необходимости реализуемого перегрева направляют на фильтрацию. Фильтрацию осуществляют таким образом, чтобы в месте отбора концентрата установилось давление, практически соответствующее рабочему давлению

в колонне, а в месте отбора фильтрата более низкое давление. При этом рабочее давление в колонне составляет от 1 до 50 бар, предпочтительно от 1 до 20 бар, особенно предпочтительно от 2 до 10 бар. Давление в месте отбора фильтра составляет от 0,05 до 2 бар. При этом в качестве фильтрата получают обогащенную реакционным спиртом фракцию, содержание реакционного спирта в которой в пересчете на общую массу фракции составляет по меньшей мере 70% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс. Концентрат, который по сравнению с дистиллятом обладает более низким содержанием реакционного спирта, при необходимости конденсируют и возвращают в дистилляционную колонну.

В случае использования гибридной технологии, включающей дистилляцию и испарение через полупроницаемую мембрану, из колонны отбирают жидкий дистиллят. Отобранную смесь после при необходимости реализуемого нагревания испаряют через полупроницаемую мембрану. Подобный процесс осуществляют таким образом, чтобы в месте отбора концентрата установилось давление, идентичное или более высокое по сравнению с рабочим давлением в колонне или давлением в месте отбора фильтрата. Рабочее давление в колонне находится в интервале от 1 до 50 бар, предпочтительно от 1 до 20 бар, особенно предпочтительно от 2 до 10 бар. Давление в месте отбора фильтрата составляет от 0,05 до 2 бар. При этом в месте отбора фильтрата получают обогащенную реакционным спиртом парообразную фракцию, содержание реакционного спирта в которой в пересчете на ее общую массу составляет по меньшей мере 70% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс.. Жидкий концентрат, который по сравнению с дистиллятом разделительной дистилляционной колонны обладает пониженным содержанием реакционного спирта, возвращают в эту колонну. Для испарения фильтрата требуется тепло, которым в некоторых случаях в достаточной мере не обладает поток, направляемый на испарение через полупроницаемую мембрану. В связи с этим для мембранного разделения испарением через полупроницаемую мембрану при необходимости можно использовать дополнительные теплообменники, которые монтируют внутри системы испарения через полупроницаемую мембрану или при необходимости между несколькими подобными последовательно соединенными системами.

Разделение диалкилкарбоната и реакционного спирта в случае использования гибридной технологии особенно предпочтительно осуществляют путем комбинирования дистилляции и фильтрации паров.

Пример разделения диалкилкарбоната и реакционного спирта, предусматривающего использование гибридной технологии с фильтрацией паров, показан на фиг.3.

Независимо от выбранной технологии разделения диалкилкарбоната и реакционного спирта условия осуществления этого процесса, в частности, давление и температуру, предпочтительно выбирают таким образом, чтобы можно было эффективно использовать теплоту конденсации, происходящей в конденсаторе (конденсаторах) другой реакционной колонны (других реакционных колонн) и/или при необходимости имеющемся промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны.

С этой целью рабочее давление, а, следовательно, и рабочую температуру в разделительной дистилляционной колонне (разделительных дистилляционных колонн) технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта устанавливают таким образом, чтобы разделительную дистилляционную колонну (разделительные дистилляционные колонны) можно было полностью или частично эксплуатировать с использованием теплоты конденсации, выделяющейся в конденсаторе

(конденсаторах) другой реакционной колонны (других реакционных колонн) и/или при необходимости имеющемся промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны. Для этого рабочее давление в разделительной дистиляционной колонне (разделительных дистиляционных колонн) технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта 5 устанавливают таким образом, чтобы температура испарения в кубе этой колонне (этих колонн) была ниже температуры конденсации в конденсаторе (конденсаторах) другой реакционной колонны (других реакционных колонн) и/или и/или при необходимости имеющемся промежуточном конденсаторе (имеющихся промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны.

Тепло, необходимое для разделения смеси реакционного спирта с диалкилкарбонатом, 10 подводят при температуре от 100 до 300°C, предпочтительно от 100 до 230°C, особенно предпочтительно от 120 до 200°C. Для эффективного внутреннего потребления тепла посредством промежуточного конденсатора первой реакционной колонны или 15 конденсаторов второй реакционной колонны конденсацию в конденсаторе (конденсаторах) другой реакционной колонны (других реакционных колонн) и/или при необходимости имеющемся промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны осуществлять при температуре, превышающей указанную выше на величину, составляющую от 1 до 100°C, 20 предпочтительно от 2 до 50°C и особенно предпочтительно от 5 до 40°C.

При этом теплоту конденсации в конденсаторе (конденсаторах) другой реакционной колонны (других реакционных колонн) и/или при необходимости имеющемся 25 промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны можно полностью или частично использовать, например, для подогрева поступающих в разделительную дистиляционную колонну (разделительные дистиляционные колонны) потоков и/или для нагревания одной или нескольких зон колонн. В предпочтительном варианте теплоту конденсации в конденсаторе (конденсаторах) другой реакционной колонны (других реакционных колонн) и/или при 30 необходимости имеющемся промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны частично используют для подогрева потока (потоков), поступающего (поступающих) в разделительную дистиляционную колонну (разделительные дистиляционные колонны) технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта, а частично для испарения кубового 35 продукта этой колонны (этих колонн). В еще более предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа, в соответствии с которым в верхней части второй реакционной колонны используют каскад по меньшей мере из двух, предпочтительно из трех головных конденсаторов, теплоту конденсации в первом конденсаторе этого каскада используют для испарения кубового продукта разделительной дистиляционной колонны или первой разделительной дистиляционной 40 колонны технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта, а теплоту конденсации во втором конденсаторе этого каскада используют для подогревания потока, направляемого в разделительную дистиляционную колонну или первую разделительную дистиляционную колонну технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта.

Разделительная дистиляционная колонна (разделительные дистиляционные колонны) предпочтительно снабжена (снабжены) укрепляющей зоной с числом теоретических тарелок от 5 до 40, предназначенной для концентрирования реакционного спирта, а также исчерпывающей зоной с числом теоретических тарелок от 5 до 40,

предназначенной для концентрирования диалкилкарбоната.

Использование теплоты конденсации, происходящей в конденсаторе (конденсаторах) другой реакционной колонны (других реакционных колонн) и при необходимости имеющемся промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) первой реакционной колонны, позволяет отделять реакционный спирт от избыточного диалкилкарбоната с гораздо более низким энергопотреблением. При этом в аналогичной степени может быть уменьшена холодопроизводительность на стадиях переэтерификации. Таким образом, существенное преимущество предлагаемого в изобретении способа по сравнению со способами согласно уровню техники состоит в значительном снижении расхода энергии при получении диарилкарбонатов, соответственно алкиларилкарбонатов. Вместе с тем предлагаемый в изобретении способ может быть реализован при более низких затратах на оборудование, поскольку в связи с использованием скомпонованных указанным выше образом колонн отсутствует необходимость в использовании сложной системы реакторов с несколькими последовательно соединенными отдельными реакционными зонами.

Содержащий диарилкарбонат кубовый продукт, полученный в другой реакционной колонне (других реакционных колоннах) технологической стадии (b), согласно изобретению, направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию для очистки по меньшей мере в одной дистилляционной колонне (в дальнейшем называемой также первой колонной дистиляции диарилкарбоната), снабженной по меньшей мере одной укрепляющей зоной в верхней части и по меньшей мере одной исчерпывающей зоной в нижней части. Из этой первой колонны дистиляции диарилкарбоната предпочтительно отбирают содержащий диарилкарбонат боковой поток. Полученный в другой реакционной колонне (других реакционных колоннах) технологической стадии (b) кубовый продукт, содержащий диарилкарбонат, предпочтительно содержит также соединения, температуре кипения которых соответствует интервал между точками кипения диарилкарбоната и алкиларилкарбоната, образующегося в виде промежуточного продукта во время получения диарилкарбоната, в качестве примеси, которую отбирают в другом боковом потоке дистилляционной колонны выделения диарилкарбоната и при необходимости возвращают в другие реакционные колонны или одну из других реакционных колонн технологической стадии (b).

Кубовый продукт, полученный в другой реакционной колонне (других реакционных колоннах) технологической стадии (b) и называемый также сырым диарилкарбонатом, предпочтительно содержит от 10 до 90% масс., особенно предпочтительно от 20 до 80% масс., еще более предпочтительно от 40 до 80% масс. диарилкарбоната, а также от 5 до 90% масс., особенно предпочтительно от 5 до 60% масс., еще более предпочтительно от 5 до 40% масс. алкиларилкарбоната, от 1 до 90% масс., особенно предпочтительно от 1 до 50% масс., еще более предпочтительно от 1 до 30% масс. ароматического гидроксисоединения, от 0 до 5% масс., особенно предпочтительно от 0 до 2% масс., еще более предпочтительно от 0 до 0,5% масс. труднокипящих побочных компонентов, от 0 до 5% масс., особенно предпочтительно от 0,0001 до 2% масс., еще более предпочтительно от 0,0001 до 1% масс. среднекипящих побочных компонентов и от 0,01 до 10% масс., особенно предпочтительно от 0,1 до 5% масс., еще более предпочтительно от 1 до 5% масс. катализатора, причем сумма всех указанных выше компонентов в подлежащем очистке диарилкарбонате составляет 100% масс. Соответствующие данные в массовых процентах приведены в пересчете на общую массу подлежащего очистке сырого диарилкарбоната.

Предлагаемым в изобретении способом предпочтительно могут быть получены диарилкарбонаты, степень чистоты которых (то есть содержание чистого диарилкарбоната) составляет от 99 до 100% масс., особенно предпочтительно от 99,5 до 100% масс. и еще более предпочтительно от 99,9 до 100% масс. в пересчете на общую массу очищенного диарилкарбоната.

Диарилкарбонат, отбираемый в качестве бокового потока из первой колонны дистилляции диарилкарбоната, может находиться в виде жидкости или пара. Диарилкарбонат предпочтительно отбирают в виде пара. Однако в соответствии с предпочтительным вариантом осуществления предлагаемого в изобретении способа прежде всего в связи с конструктивными требованиями предпочтительным может являться боковой отбор жидкого диарилкарбоната.

Первая колонна дистилляции диарилкарбоната обладает по меньшей мере двумя секциями, а именно укрепляющей зоной, находящейся в верхней части этой колонны, и исчерпывающей зоной, находящейся в ее нижней части. Укрепляющая зона первой колонны дистилляции диарилкарбоната предпочтительно может быть разделена на нижнюю и верхнюю укрепляющие зоны. Кроме того, исчерпывающая зона первой колонны дистилляции диарилкарбоната предпочтительно может быть разделена на нижнюю и верхнюю исчерпывающие зоны.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа очистку содержащего Диарилкарбонат кубового продукта, получаемого в другой реакционной колонне (других реакционных колоннах) технологической стадии (b), выполняют по меньшей мере в одной колонне дистилляции диарилкарбоната, которая содержит по меньшей мере три секции. Под последними подразумевают по меньшей мере одну укрепляющую зону и по меньшей мере одну исчерпывающую зону, разделенную на нижнюю и верхнюю исчерпывающие зоны. Первая колонна дистилляции диарилкарбоната с одной укрепляющей зоной и одной исчерпывающей зоной, разделенной на нижнюю и верхнюю исчерпывающие зоны, особенно предпочтительно включает четыре секции, причем укрепляющая зона также разделена на нижнюю и верхнюю укрепляющие зоны.

Число теоретических тарелок, соответствующее совокупной разделяющей способности первой колонны дистилляции диарилкарбоната, предпочтительно составляет от 3 до 160, особенно предпочтительно от 10 до 90, еще более предпочтительно от 13 до 50. При этом число теоретических тарелок верхней укрепляющей зоны предпочтительно составляет от 0 до 40, особенно предпочтительно от 1 до 20, еще более предпочтительно от 1 до 10, нижней укрепляющей зоны предпочтительно от 1 до 40, особенно предпочтительно от 5 до 20, еще более предпочтительно от 5 до 15, верхней исчерпывающей зоны предпочтительно от 1 до 40, особенно предпочтительно от 2 до 30, еще более предпочтительно от 5 до 20 и нижней исчерпывающей зоны предпочтительно от 1 до 40, особенно предпочтительно от 2 до 20, еще более предпочтительно от 2 до 15.

Испарение осуществляют при температуре куба, преимущественно находящейся в интервале от 100 до 300°C, предпочтительно от 150 до 240°C и особенно предпочтительно от 180 до 230°C. Конденсацию паров в верхней части колонны можно осуществлять в одну или несколько ступеней, предпочтительно в одну или две ступени, преимущественно в температурном интервале от 40 до 250°C, предпочтительно от 50 до 200°C и особенно предпочтительно от 60 до 180°C.

Рабочее давление (абсолютное) в верхней части первой колонны дистилляции диарилкарбоната предпочтительно составляет от 1 до 1000 мбар, особенно

предпочтительно от 1 до 100 мбар, еще более предпочтительно от 5 до 50 мбар. Флегмовое число предпочтительно составляет от 0,1 до 10, особенно предпочтительно от 0,5 до 5 и еще более предпочтительно от 0,5 до 2.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа в качестве первой колонны дистилляции диарилкарбоната используют диафрагменную колонну.

Диафрагменные колонны пригодны также для разделения смесей на три фракции, а именно головной продукт, кубовый продукт и боковой поток, обладающий высокой степенью чистоты. Диафрагменная колонна как правило снабжена вертикально расположенной перегородкой (диафрагмой), которая отделяет сторону питания от стороны отбора бокового потока. При этом диафрагма предпочтительно проходит не по всей высоте колонны. В большинстве случаев выше диафрагмы находится укрепляющая зона, а ниже диафрагмы исчерпывающая зона. В месте расположения диафрагмы как со стороны питания, так и со стороны отбора бокового потока предпочтительно находятся по меньшей мере две секции. Верхняя секция со стороны питания служит для снижения содержания тяжелокипящих продуктов в питающем потоке, в то время как нижняя секция предназначена для снижения содержания легкокипящих продуктов в этом потоке. На стороне отбора бокового потока выше его местонахождения располагается также верхняя секция, предназначенная для уменьшения количества попадающих из укрепляющей зоны легкокипящих продуктов. Расположенная ниже отбора нижняя секция служит для снижения попадания тяжелокипящих продуктов из находящейся ниже диафрагмы исчерпывающей зоны.

Разделение стекающей из укрепляющей зоны жидкости, необходимое для решения особых задач разделения, можно осуществлять благодаря определенному конструктивному исполнению диафрагменной колонны, а также благодаря реализации технических мероприятий, относящихся к автоматическому регулированию. То же самое касается и выходящего из исчерпывающей зоны парового потока.

Диафрагменные колонны известны специалистам и описаны, например, в немецких заявках на патент DE-A 3302525 и DE-A 19914966.

В предпочтительном варианте исполнения диафрагменная колонна помимо по меньшей мере одной укрепляющей зоны в верхней части и по меньшей мере одной исчерпывающей зоны в нижней части содержит верхнюю и нижнюю секции соответственно со стороны питания и со стороны отбора диафрагмы, причем соответствующие питание и отбор реализуют между верхней и нижней секциями.

В особенно предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа укрепляющая зона диафрагменной колонны включает две секции, а именно нижнюю и верхнюю укрепляющие зоны.

В еще более предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа диафрагменная колонна содержит по меньшей мере семь секций, включая по меньшей мере одну исчерпывающую зону в нижней части колонны, соответственно верхнюю и нижнюю секции со стороны питания диафрагмы и со стороны отбора, а также верхнюю и нижнюю укрепляющие зоны в верхней части колонны.

Диафрагма предпочтительно расположена вдоль оси подобной диафрагменной колонны. Диафрагма препятствует массообмену между стороной питания и стороной отбора, что относится как к парам, так и к жидкостям.

Очищенный диарилкарбонат, выводимый из колонны со стороны отбора диафрагмы, может находиться в виде жидкости или пара. При проектировании колонны характер отбора иногда оказывает существенное влияние на расположение диафрагмы внутри

колонны. Диафрагма может быть смещена соответственно к стороне отбора или к стороне питания, вследствие чего поперечное сечение в соответствующем месте колонны может быть уменьшено или увеличено по сравнению с другими местами. В случае отбора очищенного диарилкарбоната со стороны отбора диафрагмы в виде пара поперечное сечение колонны со стороны отбора предпочтительно превышает поперечное сечение со стороны питания, что обуславливает увеличение расхода пара, поступающего из истощаемой зоны к стороне отбора. В случае жидкого отбора очищенного диарилкарбоната со стороны отбора диафрагмы поперечное сечение колонны со стороны питания предпочтительно идентично поперечному сечению со стороны отбора.

Число теоретических тарелок верхней укрепляющей зоны подобной диафрагменной колонны предпочтительно составляет от 0 до 40, особенно предпочтительно от 1 до 20, еще более предпочтительно от 1 до 10, нижней укрепляющей зоны предпочтительно от 1 до 40, особенно предпочтительно от 5 до 20, еще более предпочтительно от 5 до 15 и истощаемой зоны предпочтительно от 1 до 40, особенно предпочтительно от 2 до 20, еще более предпочтительно от 2 до 15. Разделяющей способности верхней секции и нижней секции со стороны питания диафрагмы, а также верхней секции и нижней секции со стороны отбора диафрагмы предпочтительно соответствуют от 1 до 40, особенно предпочтительно от 2 до 20 и еще более предпочтительно от 5 до 20 теоретических тарелок.

Остаточное содержание диарилкарбоната в кубовом продукте первой колонны дистилляции диарилкарбоната составляет менее 95% масс., предпочтительно менее 90% масс. и особенно предпочтительно менее 75% масс.

Во избежание потерь катализатора кубовый продукт первой колонны дистилляции диарилкарбоната полностью или частично, предпочтительно в количестве по меньшей мере 50%, особенно предпочтительно по меньшей мере 80% и еще более предпочтительно по меньшей мере 90% можно возвращать на переэтерификацию по меньшей мере одного диалкилкарбоната по меньшей мере одним ароматическим гидроксисоединением.

Остальную часть кубового продукта первой колонны дистилляции диарилкарбоната можно направлять на технологическую стадию, в дальнейшем называемую стадией концентрирования остатка, с целью концентрирования и частичной регенерации остаточного количества диарилкарбоната, еще содержащегося в кубовом продукте первой колонны дистилляции диарилкарбоната. В соответствии с особым вариантом осуществления предлагаемого в изобретении способа регенерированный путем концентрирования остатка диарилкарбонат в виде жидкости или пара, предпочтительно в виде пара, можно возвращать в первую колонну дистилляции диарилкарбоната.

Сконцентрированный остаток стадии концентрирования можно выводить из технологического процесса или направлять на дополнительную технологическую стадию регенерации катализатора. Таким образом, на технологической стадии (e) из кубового продукта по меньшей мере одной колонны дистилляции диарилкарбоната предпочтительно можно получать содержащий катализатор поток, который после при необходимости выполненной дополнительной очистки полностью или частично возвращают в технологический процесс, предпочтительно на стадию (a). Тем самым можно избежать потери дорогих катализаторов, а также потери целевого диарилкарбоната, а, следовательно, дополнительно повысить экономичность предлагаемого в изобретении способа.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа: (f) на технологической стадии (e) из кубового продукта по меньшей мере одной

колонны дистилляции диарилкарбоната получают содержащий катализатор поток, который после при необходимости выполненной дополнительной очистки полностью или частично возвращают в процесс, предпочтительно на технологическую стадию (а),

(g) на технологической стадии (е) по меньшей мере на одной колонне дистилляции диарилкарбоната получают поток, содержащий ароматическое гидроксисоединение (ароматические гидроксисоединения) и алкиларилкарбонат, который полностью или частично возвращают в процесс, предпочтительно на технологическую стадию (а) или (b), и

(h) на технологической стадии (е) по меньшей мере на одной колонне дистилляции диарилкарбоната совместно или независимо друг от друга из процесса полностью или частично выводят соединения с температурой кипения, превышающей точку кипения диарилкарбоната, и соединения, температуре кипения которых соответствует интервал между точками кипения диалкилкарбоната и алкиларилкарбоната, образующегося во время получения диарилкарбоната.

Выведение соединений из процесса на стадии (h) можно осуществлять из укрепляющей зоны по меньшей мере одной колонны дистилляции диарилкарбоната предпочтительно в виде жидкого бокового потока и/или частичного потока дистиллята этой колонны.

Содержащий ароматическое гидроксисоединение (ароматические гидроксисоединения) пар, отбираемый на стадии (b) из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны при необходимости после конденсации по меньшей мере в одном конденсаторе, согласно изобретению полностью или частично направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию, оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной, на которой выделяют соединения, температуре кипения которых соответствует интервал между точками кипения диалкилкарбоната и

алкиларилкарбоната, образующегося во время получения диарилкарбоната (в дальнейшем называемые также среднекипящими побочными соединениями). Дистилляционная колонна (дистилляционные колонны), используемая (используемые) на этой технологической стадии для выделения соединений, температуре кипения которых соответствует интервал между точками кипения диалкилкарбоната и алкиларилкарбоната, образующегося во время получения диарилкарбоната, в дальнейшем называют также колоннами дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа содержащий ароматическое гидроксисоединение (ароматические гидроксисоединения) пар, отбираемый на технологической стадии (b) из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны при необходимости после конденсации по меньшей мере в одном конденсаторе, направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию, оснащенную по меньшей мере двумя колоннами дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения, причем кубовый продукт первой из этих дистилляционных колонн передают на вторую дистилляционную колонну.

Ароматическое(ие) гидроксисоединение(я), выделенное(ые) из содержащих его (их) паров на технологической(их) стадии(ях) выделения соединений с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диалкилкарбоната и алкиларилкарбоната, образующегося во время получения диарилкарбоната, причем содержащие ароматическое(ие) гидроксисоединение(я) пары полностью или частично отбирают из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны технологической стадии (b) после при необходимости реализуемой конденсации по меньшей мере в одном конденсаторе, предпочтительно возвращают в первую

реакционную колонну. При этом полученное (полученные) в результате выделения ароматическое гидроксисоединения (ароматические гидроксисоединения) предпочтительно отбирают из первой и единственной колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения в качестве кубового продукта, или из второй или
5 другой колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения в качестве бокового потока или кубового продукта.

При этом продукт, отбираемый из верхней части первой колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения, предпочтительно содержит диалкилкарбонат и полностью или частично поступает на технологическую стадию
10 (с), оснащенную по меньшей мере одной разделительной дистилляционной колонной, предназначенной для выделения алкилового спирта.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа в первой колонне дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения в качестве
15 головного продукта выделяют реакционный спирт, диалкилкарбонат и при необходимости часть среднекипящих побочных компонентов (смотри, например, фиг.6). Соответствующая дистилляционная колонна предпочтительно имеет укрепляющую зону с числом теоретических тарелок от 5 до 40, предназначенную для концентрирования реакционного спирта и диалкилкарбоната, а также исчерпывающую зону с числом теоретических тарелок от 5 до 40, предназначенную для концентрирования
20 среднекипящих побочных соединений. Рабочее давление (абсолютное) в дистилляционной колонне предпочтительно составляет от 0,05 до 3 бар, особенно предпочтительно от 0,1 до 2 бар и еще более предпочтительно от 0,5 до 1,5 бар. Флегмовое число предпочтительно составляет от 0,1 до 10, особенно предпочтительно от 0,5 до 5 и еще более предпочтительно от 0,5 до 2.

В соответствии с указанным выше предпочтительным вариантом исполнения первой колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения ароматическое гидроксисоединение отбирают в качестве кубового продукта или бокового потока, особенно предпочтительно в качестве бокового потока, среднекипящие побочные
25 соединения с температурой кипения, превышающей точку кипения ароматического гидроксисоединения, в качестве кубового продукта, а среднекипящие побочные соединения с температурой кипения ниже точки кипения ароматического гидроксисоединения в качестве дистиллята. В соответствии с указанным предпочтительным вариантом дистилляционная колонна предпочтительно обладает укрепляющей зоной по меньшей мере с одной секцией и разделяющей способностью
30 от 5 до 40 теоретических тарелок, и исчерпывающей зоной предпочтительно по меньшей мере с одной секцией, особенно предпочтительно по меньшей мере с двумя секциями, разделяющая способность которых составляет от 5 до 60 теоретических тарелок. Рабочее давление (абсолютное) в колонне предпочтительно составляет от 0,05 до 3 бар, особенно предпочтительно от 0,1 до 2 бар и еще более предпочтительно от 0,5 до
35 1,5 бар. Флегмовое число предпочтительно составляет от 1 до 1000, особенно предпочтительно от 10 до 500 и еще более предпочтительно от 50 до 200.

В соответствии с особенно предпочтительным вариантом исполнения второй колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения ароматическое гидроксисоединение отбирают в виде парообразного бокового потока. Теплоту
40 конденсации парообразного бокового потока, можно использовать для производства теплоносителя или для непосредственного обогрева, осуществляемого на других технологических стадиях получения диарилкарбонатов.

В другом предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении

способа выделения ароматического гидроксисоединения осуществляют в диафрагменной колонне, используемой в качестве второй колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения (смотри, например, фиг.12). В соответствии с этим вариантом осуществления способа диафрагменная колонна предпочтительно состоит по меньшей мере из шести секций, включая по меньшей мере одну исчерпывающую зону в нижней части колонны, соответственно верхнюю и нижнюю секции со стороны питания и со стороны отбора диафрагмы, а также укрепляющую зону в верхней части колонны. Разделяющая способность секций предпочтительно составляет от 5 до 40 теоретических тарелок, причем секции могут обладать разным конструктивным исполнением в отношении разделяющей способности.

Диафрагма в подобной диафрагменной колонне расположена преимущественно в осевом направлении. Диафрагма предотвращает массообмен между стороной питания и стороной отбора как для паров, так и для жидкостей.

В случае если диалкилкарбонат и ароматическое гидроксисоединение образуют азеотроп с максимумом, для выделения среднекипящих побочных соединений может оказаться предпочтительной другая последовательность операций. Согласно соответствующему другому варианту исполнения первой колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения реакционный спирт, диалкилкарбонат и среднекипящие побочные соединения отбирают в качестве дистиллята, тогда как азеотропную смесь диалкилкарбоната с ароматическим гидроксисоединением отбирают в качестве кубового продукта.

В соответствии с подобным вариантом первая колонна дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения предпочтительно обладает укрепляющей зоной по меньшей мере с одной секцией и разделяющей способностью от 5 до 40 теоретических тарелок, а также исчерпывающей зоной по меньшей мере с одной секцией и разделяющей способностью от 5 до 40 теоретических тарелок. Рабочее давление (абсолютное) в колонне предпочтительно составляет от 0,05 до 3 бар, особенно предпочтительно от 0,1 до 2 бар и еще более предпочтительно от 0,1 до 1,5 бар. Флегмовое число преимущественно составляет от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,2 до 5 и особенно предпочтительно от 0,4 до 2.

В случае выделения диалкилкарбоната, реакционного спирта и среднекипящих побочных соединений в виде дистиллята первой колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения среднекипящие побочные соединения предпочтительно выделяют во второй колонне дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения в качестве кубового продукта. В подобном случае в качестве дистиллята второй колонны дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения получают смесь реакционного спирта с диалкилкарбонатом. В соответствии с этим вариантом осуществления способа вторая колонна дистилляции соединений с промежуточной точкой кипения предпочтительно также обладает укрепляющей зоной по меньшей мере с одной секцией и разделяющей способностью от 5 до 40 теоретических тарелок, а также исчерпывающей зоной по меньшей мере с одной секцией и разделяющей способностью от 5 до 40 теоретических тарелок. Рабочее давление (абсолютное) в этой колонне предпочтительно составляет от 0,05 до 10 бар, особенно предпочтительно от 0,05 до 2 бар и еще более предпочтительно от 0,08 до 1 бар. Флегмовое число предпочтительно составляет от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,2 до 5 и особенно предпочтительно от 0,4 до 2.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа по меньшей мере одна из используемых в соответствии со способом реакционных колонн и/или по меньшей мере одна из используемых в соответствии со способом

дистилляционных колонн может быть снабжена одним или несколькими встроенными в колонну головными конденсаторами, причем отношение d/D (d означает диаметр паропровода, соединяющего колонну с головным конденсатором (головными конденсаторами), D означает диаметр колонны) находится в интервале от 0,2 до 1, предпочтительно от 0,5 до 1. В особенно предпочтительном варианте конструктивного исполнения головной конденсатор может быть встроен в дистилляционную колонну, в связи с чем наличие паропровода между дистилляционной колонной и головным конденсатором не требуется. В этом случае отношение d/D составляет 1. При этом поперечное сечение колонны после входа в головной конденсатор в некоторых случаях может быть адаптировано к протеканию процесса конденсации. Подобный предпочтительный вариант в виде соответствующих фрагментов показан на фиг.5а и 5b на примере колонны дистилляции диарилкарбоната. Подобным конструктивным исполнением могут обладать также другие используемые в соответствии со способом дистилляционные и/или реакционные колонны. Одним из указанных выше головных конденсаторов предпочтительно снабжены несколько используемых в соответствии со способом реакционных и/или дистилляционных колонн.

В соответствии с показанным на фиг.5а вариантом конструктивного исполнения колонны ее диаметр в зоне конденсации остается постоянным. Пары (70), поднимающиеся из укрепляющей зоны (в случае ее наличия), предпочтительно из верхней укрепляющей зоны $K_N VT$, конденсируют во встроенном головном конденсаторе (встроенных головных конденсаторах) $K_N C_{1-N}$. Часть конденсата в виде флегмы (71) возвращают в верхнюю секцию колонны. Остальную часть конденсата отбирают из колонны в виде дистиллята (72). Инертные и/или несконденсировавшиеся пары (73) отбирают из верхней части колонны.

Для конденсаторов некоторых типов может оказаться благоприятным переменное поперечное сечение колонны. Так, например, в случае пропускания подлежащих конденсации паров через колонну снизу вверх их расход в указанном направлении постепенно сокращается. Благодаря уменьшению диаметра колонны в направлении верхней части свободное поперечное сечение, через которое перемещаются пары, оказывается адаптированным к соответствующему снижению расхода. Пример подобного варианта конструктивного исполнения колонны показан на фиг.5b. При этом исключается необходимость обязательного отбора несконденсировавшихся паров в верхней части колонны. Так, например, в случае выбора варианта конструктивного исполнения колонны, предусматривающего верхнее расположение пакета пластин или пучка труб, место отбора несконденсировавшихся паров может находиться также сбоку.

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа трубопроводы и агрегаты, используемые для пропускания смесей с характеристической точкой, превышающей $30^{\circ}C$, предпочтительно $40^{\circ}C$, можно нагревать до температур, превышающих указанную характеристическую точку предпочтительно более чем на $1^{\circ}C$, особенно предпочтительно более чем на $5^{\circ}C$. Благодаря этому можно предотвратить отложение твердых веществ на внутренних стенках соответствующих трубопроводов и агрегатов и значительно облегчить повторный пуск установок в эксплуатацию после простоев.

Предлагаемый в изобретении способ предпочтительно осуществляют в непрерывном режиме.

Примеры осуществления предлагаемого в изобретении способа приведены на Фиг.1-14.

На Фиг.1 показана первая стадия переэтерификации, в общем случае реализуемая посредством реакционной ректификации в первой реакционной колонне с промежуточным конденсатором, вторая стадия переэтерификации, соответственно диспропорционирования алкиларилкарбоната во второй реакционной колонне, и
5 разделение смеси, образующейся в качестве головного продукта в первой реакционной колонне и содержащей диалкилкарбонат и реакционный спирт, на другой технологической стадии, оснащенной по меньшей мере одной разделительной дистилляционной колонной.

На Фиг.2 показан особенно предпочтительный вариант исполнения первой
10 реакционной (реакционноректификационной) колонны с внешним расположением промежуточного конденсатора и испарением диалкилкарбоната, реализуемым с целью рекуперации теплоты конденсации.

На Фиг.3 показан предпочтительный вариант разделения диалкилкарбоната и реакционного спирта, предусматривающий использование гибридной технологии.

15 На Фиг.4 показан предпочтительный вариант реализации технологической стадии (е), предусматривающий очистку полученного в соответствии с двухступенчатой реакцией диарилкарбоната.

На Фиг.5а фрагментарно показана конденсация в верхней части используемой в соответствии со способом реакционной или дистилляционной колонны, которая обладает
20 постоянным диаметром в зоне конденсации.

На Фиг.5b фрагментарно показана конденсация в верхней части используемой в соответствии со способом реакционной или дистилляционной колонны, которая обладает уменьшающимся в направлении верхней части диаметром.

На Фиг.6 показана технологическая стадия (d) выделения среднекипящих побочных соединений, температуре кипения которых соответствует интервал между точками
25 кипения исходного диалкилкарбоната и образующегося из него алкиларилкарбоната.

На Фиг.7 показан предпочтительный вариант реализации стадии (е) очистки полученного в результате по меньшей мере двухступенчатой реакции диарилкарбоната, предусматривающий использование единственной дистилляционной колонны.

30 На Фиг.8 показан другой предпочтительный вариант реализации стадии (е) очистки полученного в результате по меньшей мере двухступенчатой реакции диарилкарбоната, предусматривающий использование интегрированной колонны с отбором бокового потока.

На Фиг.9 показан другой предпочтительный вариант реализации стадии (е) очистки
35 полученного в результате по меньшей мере двухступенчатой реакции диарилкарбоната, предусматривающий использование колонны с боковым потоком, которая обладает как укрепляющей, так и истощающей зоной.

На Фиг.10 показан другой предпочтительный вариант реализации стадии (е) очистки полученного в результате по меньшей мере двухступенчатой реакции диарилкарбоната,
40 причем дистилляционная колонна выполнена в виде диафрагменной колонны с отбором жидкого бокового потока.

На Фиг.11 показан другой предпочтительный вариант реализации стадии (е) очистки полученного в результате по меньшей мере двухступенчатой реакции диарилкарбоната, причем дистилляционная колонна выполнена в виде диафрагменной колонны с отбором
45 паробразного бокового потока.

На Фиг.12 показан предпочтительный вариант реализации стадии (d) выделения среднекипящих побочных соединений, температуре кипения которых соответствует интервал между точками кипения исходного диалкилкарбоната и образовавшегося во

время реакции алкиларилкарбоната, в соответствии с которым вторая колонна дистиляции соединений с промежуточной точкой кипения выполнена в виде диафрагменной колонны.

На Фиг.13 фрагментарно показан другой предпочтительный вариант реализации процесса конденсации в верхней части используемой в соответствии со способом реакционной или дистиляционной колонны, причем конденсацию осуществляют в дополнительной секции колонны и теплоту конденсации отводят посредством внешнего теплообменника.

На Фиг.14 показан предпочтительный вариант реализации общего технологического процесса, включающего стадии (а)-(е).

Указанные варианты осуществления способа служат для более подробного пояснения изобретения и не ограничивают его объема.

На Фиг.1-14 приведены следующие обозначения:

15	K ₁	реакционная колонна для алкиларилкарбоната (первая реакционная колонна)
	K ₁ C _{1-N}	головные конденсаторы 1-N колонны K ₁
	K ₁ E _{1-N}	испарители 1-N колонны K ₁
	K ₁ IC _{1-N}	промежуточные конденсаторы 1-N колонны K ₁
	K ₁ VT ₁	нижняя укрепляющая зона колонны K ₁
	K ₁ VT _N	верхняя укрепляющая зона колонны K ₁
20	K ₁ W ₁	подогреватель/испаритель/перегреватель колонны K ₁ для со- державшего диалкилкарбонат потока
	K ₁ W ₂	подогреватель/испаритель колонны K ₁ для содержащего ароматическое гидроксисоединение потока эдуктов
	K ₁ RZ	реакционная зона колонны K ₁
	K ₁ AT	исчерпывающая зона колонны K ₁
25	K ₁ E _{RZ1-N}	промежуточные испарители 1-N реакционной зоны колонны K ₁
	K ₂	реакционная колонна для диарилкарбоната (вторая реакционная колонна)
	K ₂ C _{1-N}	головные конденсаторы 1-N колонны K ₂
	K ₂ C _{N+1}	конденсаторы для содержащего среднекипящие побочные соединения потока остаточного вторичного пара из головных конденсаторов K ₂ C _{1-N}
30	K ₂ E _{1-N}	испарители 1-N колонны K ₂
	K ₂ VT	укрепляющая зона колонны K ₂
	K ₂ AT	исчерпывающая и реакционная зоны колонны K ₂
	K ₂ E _{AT1-N}	промежуточные испарители 1-N в исчерпывающей зоне колонны K ₂
35	K ₃	колонна четкой дистиляции диарилкарбоната (первая колонна дистиляции диарилкарбоната)
	K ₃ C _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые головные конденсаторы 1-N колонны K ₃
	K ₃ E _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые испарители 1-N колонны K ₃
	K ₃ E _{N+1}	дополнительные испарители для концентрирования невозвращаемого в технологический процесс потока кубов- вого продукта из колонны K ₃ и/или испарителей K ₃ E _{1-N} ,
	K ₃ SC _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые конденсаторы 1-N для паробразного бокового потока ко- лонны K ₃
40	K ₃ VT ₁	верхняя укрепляющая зона колонны K ₃
	K ₃ VT ₂	нижняя укрепляющая зона колонны K ₃
	K ₃ AT ₁	верхняя исчерпывающая зона колонны K ₃
	K ₃ AT ₂	нижняя исчерпывающая зона колонны K ₃
	K ₃ T	диафрагма колонны K ₃
45	K ₃ TLO	укрепляющая зона колонны K ₃ со стороны питания диафрагмы
	K ₃ TLU	исчерпывающая зона колонны K ₃ со стороны питания диафрагмы
	K ₃ TRU	укрепляющая зона колонны K ₃ со стороны отбора диафрагмы

	K ₃ TRO	исчерпывающая зона колонны K ₃ со стороны отбора диафрагмы
	K ₄	колонна с боковым отбором диарилкарбоната (вторая колонна дистилляции диарилкарбоната)
	K ₄ C _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые головные конденсаторы 1-N колонны K ₄
	K ₄ VT	укрепляющая зона колонны K ₄
5	K ₄ AT	исчерпывающая зона колонны K ₄
	K ₄ E _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые испарители 1-N колонны K ₄
	K ₅	колонна дистилляции диалкилкарбоната
	K ₅ VT	укрепляющая зона колонны K ₅
	K ₅ AT	исчерпывающая зона колонны K ₅
10	K ₅ W ₁	подогреватель/испаритель колонны K ₅ для потока, содержащего реакционный спирт и диалкилкарбонат
	K ₅ C _{1-N}	головные конденсаторы 1-N колонны K ₅
	K ₅ E _{1-N}	испарители 1-N колонны K ₅
	K ₅ E _{AT1-N}	промежуточные испарители 1-N в исчерпывающей зоне колонны K ₅
	K ₆	колонна дистилляции реакционного спирта
15	K ₆ C _{1-N}	головные конденсаторы 1-N колонны K ₆
	K ₆ E _{1-N}	испарители 1-N колонны K ₆
	K ₆ VT	укрепляющая зона колонны K ₆
	K ₆ AT	исчерпывающая зона колонны K ₆
	M	мембранное разделение (фильтрация паров или испарение через полупроницаемую мембрану)
20	MRC	конденсатор для концентрата после мембранного разделения
	MPC	конденсатор для фильтрата после мембранного разделения
	K ₇	колонна предварительного концентрирования алкиларилового эфира (первая колонна для соединений с промежуточной точкой кипения)
	K ₇ C _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые головные конденсаторы 1-N колонны K ₇
	K ₇ E _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые испарители 1-N колонны K ₇
25	K ₇ VT	укрепляющая зона колонны K ₇
	K ₇ AT	исчерпывающая зона колонны K ₇
	K ₈	колонна для алкиларилового эфира (вторая колонна для соединений с промежуточной точкой кипения)
	K ₈ C _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые головные конденсаторы 1-N колонны K ₈
	K ₈ SC _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые конденсаторы 1-N для парообразного бокового потока колонны K ₈
30	K ₈ E _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые испарители 1-N колонны K ₈
	K ₈ VT	укрепляющая зона колонны K ₈
	K ₈ AT ₁	верхняя исчерпывающая зона колонны K ₈
	K ₈ AT ₂	нижняя исчерпывающая зона колонны K ₈
	K ₈ T	диафрагма колонны K ₈
35	K ₈ TLO	укрепляющая зона колонны K ₈ со стороны питания диафрагмы
	K ₈ TLU	исчерпывающая зона колонны K ₈ со стороны питания диафрагмы
	K ₈ TRU	укрепляющая зона колонны K ₈ со стороны отбора диафрагмы
	K ₈ TRO	исчерпывающая зона колонны K ₈ со стороны отбора диафрагмы
40	K _N	одна из реакционных или дистилляционных колонн K ₁ -K ₈
	K _N C _{1-N}	при необходимости имеющиеся многоступенчатые головные конденсаторы 1-N колонны K _N
	K _N VT	укрепляющая зона колонны K _N
	K _N CS _{1-N}	сегменты 1-N колонны K _N с непосредственной конденсацией
	K _N W _{1-N}	теплообменники 1-N для охлаждения циркуляционного потока, используемого для конденсации в сегментах K _N CS _{1-N} колонны K _N
45		

Кроме того, на Фиг.1-14 указаны следующие материальные потоки:

- 1 поток эдуктов, содержащий диалкилкарбонат,
- 2 поток эдуктов, содержащий ароматическое гидроксисоединение,

- 3 дистиллят колонны K₂,
- 4 дистиллят колонны K₁,
- 5 поток, содержащий диалкилкарбонат и реакционный спирт,
- 6 кубовый продукт колонны K₁,
- 5 7 примеси с промежуточной точкой кипения,
- 8 кубовый продукт колонны K₂,
- 9 поток, содержащий алкиларилкарбонат и ароматическое гидроксисоединение,
- 10 выгружаемый из колонны K₆ реакционный спирт,
- 11 содержащий диалкилкарбонат поток из колонны K₅,
- 10 12 дистиллят колонны K₆,
- 13 дистиллят колонны K₅,
- 14 поток, содержащий диалкилкарбонат и реакционный спирт,
- 15 15 поток, содержащий диалкилкарбонат, в колонну K₁,
- 16 поток, содержащий ароматическое гидроксисоединение, в колонну K₁,
- 17 содержащий диалкилкарбонат испаренный поток,
- 18 18 поток, содержащий ароматическое гидроксисоединение, после нагревания,
- 19 паровой поток из верхней части колонны K₁,
- 20 жидкий поток из исчерпывающей зоны колонны K₁,
- 21 смесь паров с жидкостью из кубового испарителя колонны K₁,
- 22 паровая смесь из нижней укрепляющей зоны колонны K₁,
- 20 23 конденсат из промежуточного конденсатора (промежуточных конденсаторов) колонны K₁,
- 24 жидкая смесь из верхней укрепляющей зоны колонны K₁,
- 25 флегма колонны K₁,
- 26 остаточная смесь паров из конденсаторов колонны K₁,
- 27 27 поток паров из верхней части колонны K₁,
- 25 28 жидкая смесь из реакционной зоны или при необходимости имеющейся исчерпывающей зоны колонны K₂,
- 29 смесь паров с жидкостью из кубового испарителя колонны K₂,
- 30 флегма колонны K₂,
- 31 паровой поток из верхней части колонны K₅,
- 30 32 флегма колонны K₅,
- 33 смесь в колонну K₅,
- 34 дистиллят колонны K₅ на мембранное разделение (М),
- 35 концентрат после мембранного разделения (М) в конденсатор (MRC),
- 36 жидкий концентрат в колонну K₅,
- 37 37 фильтрат после мембранного разделения (М) в конденсатор (MPC),
- 38 38 поток, содержащий среднекипящие побочные соединения,
- 39 содержащий ароматическое гидроксисоединение поток из колонны K₈,
- 40 40 дистиллят, содержащий соединения с промежуточной точкой кипения,
- 41 кубовый продукт, содержащий соединения с промежуточной точкой кипения, на утилизацию,
- 42 кубовый продукт из колонны K₈ в колонну K₁ или K₂,
- 43 43 кубовый продукт, содержащий ароматическое гидроксисоединение и среднекипящие побочные соединения,
- 44 паровой поток из верхней части колонны K₇,
- 45 флегма колонны K₇,
- 46 остаточный паровой поток после конденсации в K₇C_{1-N},
- 47 паровой поток из верхней части колонны K₈,
- 48 флегма колонны K₈,
- 45 49 49 остаточный паровой поток после конденсации в K₈C_{1-N},
- 50 50 поток, содержащий ароматическое гидроксисоединение и катализатор,
- 51 51 поток, содержащий диарилкарбонат с высокой степенью чистоты,
- 52 52 поток, содержащий труднокипящие побочные соединения и катализатор,

- 53 поток, содержащий среднекипящие побочные соединения,
 54 поток, содержащий труднокипящие побочные соединения и катализатор, на утилизацию,
 55 поток, содержащий труднокипящие побочные соединения и катализатор,
 56 содержащий диарилкарбонат вторичный паровой поток в колонну K_3 ,
 57 содержащий диарилкарбонат вторичный паровой поток в колонну K_4 ,
 58 вторичный паровой поток колонны K_3 ,
 59 остаточный паровой поток после конденсации в K_3C_{1-N} ,
 60 флегма колонны K_3 ,
 61 кубовый продукт колонны K_4 ,
 62 вторичный паровой поток колонны K_4 ,
 63 флегма колонны K_4 ,
 64 жидкость из нижней исчерпывающей зоны колонны K_3 ,
 65 кубовый продукт колонны K_8 ,
 66 поток остаточного вторичного пара после конденсации в K_4C_{1-N} ,
 67 поток побочных соединений, выделенных из кубового продукта колонны K_4 ,
 68 боковой поток, содержащий ароматическое гидроксисоединение из колонны K_8 ,
 69 вторичный паровой поток из исчерпывающей зоны колонны K_3 к стороне питания (в случае диафрагменной колонны),
 70 вторичный паровой поток из укрепляющей зоны колонны K_N на конденсацию,
 71 флегма в укрепляющую зону колонны K_N ,
 72 дистиллят,
 73 поток остаточного вторичного пара после конденсации,
 74 внешний циркуляционный контур при конденсации внутри колонны перед охлаждением,
 75 внешний циркуляционный контур при конденсации внутри колонны после охлаждения,
 76 вторичный паровой поток из исчерпывающей зоны колонны K_3 к стороне отбора (в случае диафрагменной колонны),
 77 жидкость из укрепляющей зоны колонны K_3 к стороне питания (в случае диафрагменной колонны),
 78 жидкость из исчерпывающей зоны колонны K_3 к стороне отбора (в случае диафрагменной колонны).

На Фиг.1 показана первая реакционная колонна K_1 , перемещающиеся через которую навстречу друг другу потоки эдуктов, а именно содержащий ароматическое гидроксисоединение поток 16 и поток 15, содержащий подлежащий переэтерификации диалкилкарбонат, взаимодействуют в реакционной зоне RZ с образованием алкиларилкарбонатов и незначительных количеств диарилкарбонатов.

В содержащем диалкилкарбонат потоке 15, прежде всего в случае непрерывного осуществления способа, помимо диалкилкарбоната могут присутствовать также частичные количества ароматического гидроксисоединения, образовавшееся

алифатическое гидроксисоединение R^1 -ОН и/или R^2 -ОН (реакционный спирт), весьма незначительные количества образовавшегося в результате переэтерификации алкиларилкарбоната и/или диарилкарбоната и нежелательные побочные реакционные продукты. В содержащем диалкилкарбонат потоке 15 могут присутствовать, например, следующие соединения: от 0 до 5% масс., предпочтительно от 0,05 до 3% масс., особенно предпочтительно от 0,05 до 2% масс. реакционного спирта, от 0 до 40% масс., предпочтительно от 0 до 10% масс., особенно предпочтительно от 0 до 5% масс. ароматического гидроксисоединения, от 0 до 5% масс. алкиларилкарбоната, от 0 до 5% масс. диарилкарбоната и от 0 до 5% масс. побочных реакционных продуктов (например, таких как алкилариловый эфир) или содержащихся в эдуктах примесей, соответственно в пересчете на общую массу содержащего диалкилкарбонат потока. В содержащем диалкилкарбонат потоке 15 предпочтительно присутствует от 50 до 100% масс. диалкилкарбоната в пересчете на общую массу содержащего диалкилкарбонат потока, причем суммарное количество указанных выше индивидуальных компонентов

составляет 100% масс. В содержащем ароматическое гидроксисоединение потоке 16, прежде всего в случае непрерывного осуществления способа, помимо ароматического гидроксисоединения могут присутствовать также частичные количества диалкилкарбоната, образовавшийся в результате переэтерификации алкиларилкарбонат и/или диарилкарбонат, весьма незначительные количества реакционного спирта и нежелательные побочные продукты реакции. Так, например, содержание диалкилкарбоната может составлять от 0 до 50% масс., реакционного спирта от 0 до 10% масс., предпочтительно от 0 до 5% масс., алкиларилкарбоната и диарилкарбоната соответственно от 0 до 10% масс., предпочтительно от 0 до 5% масс., и нежелательных побочных продуктов от 0 до 5% масс., предпочтительно от 0 до 1% масс., соответственно в пересчете на общую массу содержащего ароматическое гидроксисоединение потока. В реакционную колонну с содержащим ароматическое гидроксисоединение потоком 16 может поступать катализатор. В этом случае содержание катализатора предпочтительно составляет от 0 до 5% масс. в пересчете на общую массу содержащего ароматическое гидроксисоединение потока. Предпочтительное содержание ароматического гидроксисоединения в потоке 16 составляет от 50 до 100% масс. в пересчете на общую массу этого потока, причем суммарное количество указанных выше индивидуальных компонентов составляет 100% масс.

Содержащий диалкилкарбонат поток 15 перед подачей в колонну K_1 частично или полностью испаряют и при необходимости перегревают. Содержащий ароматическое гидроксисоединение поток 16 перед подачей в колонну K_1 перегревают и при этом при необходимости частично испаряют. Потоки эдуктов 17 и 18, соответственно после испарения и при необходимости выполненного перегрева или нагревания, пропускают через реакционную зону K_1RZ в режиме противотока, то есть содержащий ароматическое гидроксисоединение поток 18 вводят в верхнюю часть реакционной зоны K_1RZ в нагретом, преимущественно жидком состоянии, тогда как содержащий диалкилкарбонат поток 17 подают в нижнюю часть реакционной зоны K_1RZ преимущественно в газообразном или при необходимости слегка перегретом состоянии. Образующееся в результате взаимодействия указанных соединений алифатическое гидроксисоединение формулы R^1-OH и/или R^2-OH совместно с еще непревращенной частью диалкилкарбоната удаляют из верхней части колонны в виде пара (19), в то время как менее летучий алкиларилкарбонат совместно с еще непревращенной частью ароматического гидроксисоединения, диарилкарбонатом и при необходимости другими труднолетучими соединениями отбирают из колонны K_1 в качестве жидкого кубового продукта (6). Тепловую энергию для формирования необходимого температурного профиля можно генерировать, в частности, в кубе колонна посредством одного или нескольких испарителей K_1E_{1-N} . С этой целью осуществляют частичное испарение жидкой смеси (20), стекающей из исчерпывающей зоны K_1AT , а в случае отсутствия последней из реакционной зоны K_1RZ . В зависимости от конструктивного исполнения испарителя на выходе из него получают только пар или смесь пара с жидкостью (поток 21). Содержащийся в потоке 21 пар поступает снизу в исчерпывающую зону (K_1AT), а в случае отсутствия исчерпывающей зоны снизу в реакционную зону K_1RZ . В реакционную зону можно подводить тепло посредством дополнительного промежуточного испарителя $K_1E_{RZ_{1-N}}$. В промежуточной исчерпывающей зоне K_1AT , расположенной между реакционной зоной K_1RZ и испарителем K_1E_{1-N} , происходит

концентрирование образовавшегося алкиларилкарбоната и диарилкарбоната, причем уже в этой части колонны K_1 в существенной степени протекает диспропорционирование алкиларилкарбоната в диарилкарбонат при сокращении количества диалкилкарбоната.

В одной или нескольких укрепляющих зонах, расположенных между конденсатором (конденсаторами) K_1C_{1-N} и реакционной зоной K_1RZ , осуществляют концентрирование образующегося алифатического гидроксисоединения (реакционного спирта) и избыточного диалкилкарбоната. При этом содержание ароматического гидроксисоединения (ароматических гидроксисоединений) в дистилляте 4 следует устанавливать таким образом, чтобы оно находилось в интервале от 0 до 40% масс. предпочтительно от 0 до 10% масс., особенно предпочтительно от 0 до 5% масс. в пересчете на общую массу дистиллята 4. Укрепляющая зона разделена по меньшей мере на две секции (верхнюю и нижнюю укрепляющие зоны), причем между верхней K_1VT_N и нижней K_1VT_1 укрепляющими зонами находится один или несколько промежуточных конденсаторов K_1IC_{1-N} , предпочтительно по меньшей мере один промежуточный конденсатор K_1IC_1 . В подобных промежуточных конденсаторах K_1IC_{1-N} , соответственно промежуточном конденсаторе K_1IC_1 , происходит конденсация части паров 22, поднимающихся из нижней укрепляющей зоны K_1VT_1 . Парообразная смесь 22, поступающая в промежуточный конденсатор (промежуточные конденсаторы) K_1IC_{1-N} , предпочтительно по меньшей мере в один промежуточный конденсатор K_1IC_1 , предпочтительно содержит от 10 до 80% масс. ароматического гидроксисоединения. В связи с наличием сравнительно больших количеств ароматического гидроксисоединения температура конденсации в промежуточных конденсаторах K_1IC_{1-N} существенным образом превышает температуру конденсации в головном конденсаторе K_1C_{1-N} (индекс N в данном случае означает, что конденсатор при необходимости является многоступенчатым). В зависимости от рабочего давления и концентрационного профиля температура конденсации в промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) предпочтительно находится в интервале от 100 до 300°C, особенно предпочтительно от 120 до 250°C, еще более предпочтительно от 150 до 240°C, тогда как температура конденсации в головном конденсаторе предпочтительно составляет от 0 до 250°C, особенно предпочтительно от 40 до 200°C. Образующийся в промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) K_1IC_{1-N} конденсат 23, а также жидкость 24, стекающая из расположенной над ним верхней укрепляющей зоны K_1VT_N , поступают в нижнюю укрепляющую зону K_1VT_1 . Парообразная смесь после промежуточного конденсатора (промежуточных конденсаторов) поступает в верхнюю укрепляющую зону K_1VT_N . Выходящий из верхней укрепляющей зоны K_1VT_N пар 19 в максимальной степени конденсируется в конденсаторе (конденсаторах) K_1C_{1-N} , причем часть конденсата в виде флегмы (25) возвращают в верхнюю укрепляющую зону K_1VT_N , в то время как другую часть конденсата отбирают в виде потока дистиллята 4. Последний в основном содержит используемый в избытке диалкилкарбонат, соответствующий реакционный алкиловый спирт R^1 -ОН и/или R^2 -ОН и при необходимости незначительные количества ароматического гидроксисоединения. Остаточную паровую смесь отбирают из конденсатора (конденсаторов) K_1C_{1-N} в виде парового потока 26.

Как указано выше, в соответствии с предлагаемым в изобретении способом, теплоту,

выделяющуюся при конденсации в промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) K_1IC_{1-N} , предпочтительно по меньшей мере в промежуточном конденсаторе K_1IC_1 , можно непосредственно или косвенно возвращать в

технологический процесс (подобный рецикл тепловой энергии на Фиг.1-14 не показан).

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа теплоту конденсации в промежуточном конденсаторе (промежуточных конденсаторах) K_1IC_{1-N} , предпочтительно по меньшей мере в промежуточном конденсаторе K_1IC_1 , используют для нагревания теплоносителя. Последний вновь используют для испарения и перегрева потока 15, поступающего в реакционную колонну K_1 на противоточную переэтерификации содержащегося в этом потоке исходного диалкилкарбоната. Речь при этом идет о предпочтительном варианте, предусматривающем непосредственное использование теплоты конденсации.

Другой предпочтительный вариант осуществления переэтерификации в первой реакционной колонне, предусматривающий использование по меньшей мере одного промежуточного конденсатора, показан на Фиг.2. В этом случае промежуточный конденсатор (промежуточные конденсаторы) располагается (располагаются) вне первой реакционной колонны. Нагревание, испарение и при необходимости перегрев содержащего диалкилкарбонат потока 15 осуществляют также в промежуточном конденсаторе. При этом парообразную смесь 22 из нижней укрепляющей зоны K_1VT_1 направляют в промежуточный конденсатор (промежуточные конденсаторы) K_1IC_{1-N} , предпочтительно по меньшей мере в один промежуточный конденсатор K_1IC_1 , где происходит частичная конденсация смеси 22. Образующийся при этом конденсат 23 возвращают в нижнюю укрепляющую зону K_1VT_1 , а несконденсировавшиеся пары направляют в верхнюю укрепляющую зону K_1VT_N . В остальном показанный на фиг.2 вариант осуществления предлагаемого в изобретении способа аналогичен варианту, показанному на Фиг.1. То же самое относится и к соответствующим пояснениям.

Как показано на Фиг.1, кубовый продукт 6 первой реакционной колонны K_1 направляют во вторую реакционную колонну K_2 . Кубовый продукт 6 может содержать от 0 до 60% масс. диарилкарбоната, от 5 до 80% масс. алкиларилкарбоната, от 5 до 95% масс. ароматического гидроксисоединения, от 1 до 80% масс. диалкилкарбоната, от 0 до 5% масс. катализатора и от 0 до 5% масс. побочных реакционных органических соединений (например, таких как алкилариловый эфир) или присутствовавших в эдуктах примесей (соответственно в пересчете на общую массу потока кубового продукта 6). Указанные выше процентные данные относятся к общей массе потока кубового продукта 6, причем их сумма составляет 100% масс.

Помимо кубового продукта первой реакционной колонны во вторую реакционную колонну можно направлять также по меньшей мере один другой содержащий алкиларилкарбонат поток 9. Подобный дополнительный поток 9 может поступать, например, со стадии очистки диарилкарбоната, в частности, из колонны дистилляции диарилкарбоната K_3 .

Поток 9 может содержать от 0 до 10% масс. диарилкарбоната, от 10 до 100% масс. алкиларилкарбоната, от 0 до 90% масс. ароматического гидроксисоединения, от 0 до 20% масс. диалкилкарбоната и от 0 до 20% масс. побочных реакционных соединений (например, таких как алкилариловый эфир) или присутствовавших в эдуктах примесей, соответственно в пересчете на общую массу содержащего диалкилкарбонат потока. Указанные выше процентные данные относятся к общей массе потока 9, причем

суммарное количество индивидуальных компонентов составляет 100% масс.

Потоки 6 и 9 вводят в реакционную зону K_2AT второй реакционной колонны.

Образующиеся в результате переэтерификации реакционный спирт R^1-OH и/или R^2-OH совместно с непревращенным или высвободившимся при диспропорционировании диалкилкарбонатом и непревращенным ароматическим гидроксисоединением выводят из верхней части колонны K_2 в виде паров (27), тогда как труднолетучий диарилкарбонат совместно с непревращенным ароматическим гидроксисоединением, алкиларилкарбонатом и при необходимости другими труднолетучими соединениями отбирают в виде жидкого потока (8) из куба второй реакционной колонны K_2 .

Тепловую энергию для установления необходимого температурного профиля во второй реакционной колонне K_2 можно генерировать, в частности, в кубе этой колонны посредством одного или нескольких испарителей K_2E_{1-N} . С этой целью осуществляют частичное испарение стекающей из реакционной зоны жидкой смеси (28). В зависимости от конструктивного исполнения испарителя на его выходе получают только пар или смесь пара с жидкостью (поток 29). Содержащий пар поток 29 поступает снизу в исчерпывающую зону (K_2AT), которая одновременно выполняет также функцию реакционной зоны и состоит из нескольких секций. Тепло в реакционную зону можно подводить посредством дополнительного промежуточного испарителя K_2E_{AT1-N} . В реакционной зоне K_2AT и испарителе K_2E_{1-N} одновременно протекает реакция (переэтерификация и/или предпочтительно диспропорционирование) и разделение образующихся легкокипящих реакционных продуктов (реакционного спирта и диалкилкарбоната) и ароматического гидроксисоединения.

В укрепляющей зоне K_2VT , находящейся между конденсатором (конденсаторами K_2C_{1-N}) и реакционной зоной K_2AT , происходит снижение содержания труднокипящих соединений, например, таких как алкиларилкарбонат или диарилкарбонат. При этом содержание алкиларилкарбоната в дистилляте 3 преимущественно устанавливают в интервале от 0 до 20% масс., предпочтительно от 0 до 5% масс., особенно предпочтительно от 0 до 2% масс. в пересчете на общую массу дистиллята 3. Укрепляющая зона аналогично первой реакционной колонне может быть оснащена одним или несколькими промежуточными конденсаторами. Однако в соответствии с показанными на фиг.1 и 14 предпочтительными вариантами укрепляющая зона реакционной колонны K_2 не оснащена промежуточным конденсатором (промежуточными конденсаторами).

В конденсаторе (конденсаторах) K_2C_{1-N} (в соответствии с еще более предпочтительным вариантом в каскаде конденсаторов) верхней части реакционной колонны K_2 осуществляют частичную конденсацию паров 27, поднимающихся из укрепляющей зоны K_2VT . Поступающая в конденсатор (конденсаторы) K_2C_{1-N} парообразная смесь 27 предпочтительно содержит от 10 до 90% масс. ароматических гидроксисоединений. В связи со сравнительно высоким содержанием ароматических гидроксисоединений конденсация в указанных конденсаторах происходит при высокой температуре. В зависимости от рабочего давления и состава парообразной смеси 27 температура конденсации предпочтительно может находиться в интервале от 100 до 300°C, особенно предпочтительно от 120 до 250°C, еще более предпочтительно от 150 до 240°C. Часть конденсата в виде флегмы 30 возвращают в укрепляющую зону K_2VT ,

в то время как другую часть отбирают в виде потока дистиллята 3.

Поток дистиллята 3, в основном содержащий ароматические гидроксисоединения и незначительные количества (предпочтительно от 0 до 5% масс.) реакционного спирта, может быть соединен с потоком эдуктов первой реакционной колонны.

5 С целью отделения диалкилкарбоната от образовавшегося реакционного спирта дистиллят первой реакционной колонны (4) при необходимости совместно с другими содержащими реакционный спирт и диалкилкарбонат потоками (5 и/или 12) после при необходимости реализуемого нагревания и/или частичного испарения направляют в дистиляционную колонну K_5 (колонну дистиляции диалкилкарбоната), полученный
10 в которой содержащий диалкилкарбонат поток 11 соединяют с направляемым в первую реакционную колонну содержащим диалкилкарбонат потоком 15, в то время как выделенный реакционный спирт (10) выводят из технологического процесса. При этом, например, со стадий дополнительной очистки или стадий выделения побочных
15 продуктов, в частности, таких как выделение среднекипящих побочных соединений в колонн K_7 , может поступать поток 5.

В случае если реакционный спирт и диалкилкарбонат образуют азеотропную смесь, в качестве дистиллята (13) дистиляционной колонны K_5 предпочтительно получают смесь почти азеотропного состава. В связи с этим для полного разделения реакционного
20 спирта и диалкилкарбоната необходима по меньшей мере одна дополнительная стадия разделения.

В случае если реакционный спирт и диалкилкарбонат не образуют азеотропа, в качестве дистиллята предпочтительно получают реакционный спирт концентрацией от 95 до 100% масс..

25 В качестве кубового продукта из дистиляционной колонны K_5 отбирают смесь диалкилкарбоната с реакционным спиртом, содержание которого составляет менее 5% масс.

Колонна дистиляции диалкилкарбоната K_5 включает укрепляющую зону с предпочтительным числом теоретических тарелок от 5 до 40, предназначенную для
30 концентрирования реакционного спирта, и исчерпывающую зону с предпочтительным числом теоретических тарелок от 5 до 40, предназначенную для концентрирования диалкилкарбоната.

Тепловую энергию, необходимую для выполнения дистиляции в колонне дистиляции диалкилкарбоната, можно генерировать, в частности, в кубе этой колонны посредством
35 одного или нескольких испарителей K_5E_{1-N} . Тепло в исчерпывающую зону K_5AT можно подводить посредством дополнительного промежуточного испарителя K_5E_{AT1-N} .

Поднимающиеся из укрепляющей зоны K_5VT пары 31 конденсируют в конденсаторе (конденсаторах) K_5C_{1-N} . Часть конденсата в виде флегмы 32 возвращают в укрепляющую
40 зону K_5VT , тогда как другую часть отбирают в виде потока дистиллята 13.

Поток дистиллята 13 содержит реакционный спирт и диалкилкарбонат в виде смеси почти азеотропного состава. В случае если реакционный спирт и диалкилкарбонат не образуют азеотропа, в качестве дистиллята получают практически чистый реакционный спирт.

45 Рабочее давление в колонне дистиляции диалкилкарбоната (K_5) устанавливают таким образом, чтобы эта колонна могла функционировать в режиме отвода тепла из процесса переэтерификации. Для этого предпочтительно используют теплоту конденсации, происходящей в промежуточном конденсаторе первой реакционной

колонны и/или конденсаторе (конденсаторах) второй реакционной колонны. Рабочее давление в дистиляционной колонне K_5 предпочтительно устанавливают таким образом, чтобы температура испарения в кубе колонны K_5 была ниже температуры конденсации в промежуточном конденсаторе первой реакционной колонны и/или конденсаторе (конденсаторах) второй реакционной колонны.

В случае если реакционный спирт и диалкилкарбонат в режиме эксплуатации дистиляционной колонны K_5 образуют азеотроп, последний может быть разделен ректификацией с разделяющим агентом или экстракционной ректификацией, посредством технологии в режиме двойного давления или благодаря комбинированному использованию ректификации и мембранного разделения. Для разделения реакционного спирта и диалкилкарбоната особенно предпочтительно используют технологию в режиме двойного давления, пример которой показан также на Фиг.1.

В случае если дистиллят дистиляционной колонны K_5 обладает азеотропным составом, его направляют на другую колонну (колонну K_6 дистиляции реакционного спирта, показанную на Фиг.1 и 14), рабочее давление в которой ниже чем в дистиляционной колонне K_5 . Благодаря различию рабочих давлений в указанных колоннах азеотропный состав смещается в сторону уменьшения содержания реакционного спирта. В качестве кубового продукта 10 дистиляционной колонны K_6 получают реакционный спирт со степенью чистоты от 90 до 100% масс., а в качестве дистиллята почти азеотропную смесь. Функционирующую при более низком рабочем давлении колонну K_6 в соответствии с особенно предпочтительным вариантом осуществления способа эксплуатируют, используя теплоту конденсации в головном конденсаторе (головных конденсаторах) колонны K_5 .

Колонна дистиляции реакционного спирта K_6 обладает укрепляющей зоной K_6VT с числом теоретических тарелок от 5 до 40, предназначенной для концентрирования реакционного спирта, и исчерпывающей зоной K_6AT с числом теоретических тарелок от 5 до 40, предназначенной для концентрирования диалкилкарбоната.

Кроме того, азеотропную смесь реакционного спирта с диалкилкарбонатом можно разделять, предпочтительно используя гибридную технологию, представляющую собой комбинацию ректификации с мембранным разделением (смотри, например, Фиг.3). В этом случае дистиллят колонны K_5 направляют в узел мембранного разделения М, различные варианты исполнения которого рассмотрены выше. При этом со стороны фильтрата получают обогащенную реакционным спиртом фракцию 37 с содержанием реакционного спирта, составляющим по меньшей мере 70% масс., предпочтительно по меньшей мере 90% масс. (в пересчете на общую массу фракции), которую конденсируют в конденсаторе МРС. Концентрат 35 с содержанием реакционного спирта, более низким по сравнению с дистиллятом колонны K_5 , конденсируют в конденсаторе МРС и предпочтительно возвращают в дистиляционную колонну K_5 в виде потока 36.

На Фиг.7 показан особенно предпочтительный вариант осуществления предлагаемого в изобретении способа очистки содержащего диарилкарбонат кубового продукта, полученного в реакционной колонне или других реакционных колоннах технологической стадии (b). В соответствии с этим вариантом первая колонна дистиляции диарилкарбоната K_3 включает четыре секции: нижнюю исчерпывающую зону (K_3AT_2) и верхнюю исчерпывающую зону (K_3AT_1), а также нижнюю укрепляющую зону (K_3VT_2)

и верхнюю укрепляющую зону (K_3VT_1). Кубовый продукт второй реакционной колонны (8) вводят между нижней укрепляющей зоной K_3VT_2 и верхней исчерпывающей зоной K_3AT_1 этой колонны.

5 Кроме того, первая колонна дистилляции диарилкарбоната снабжена одноступенчатым или многоступенчатым (N ступеней) головным конденсатором K_3C_{1-N} , а также одноступенчатым или многоступенчатым (N ступеней) испарителем K_3E_{1-N} кубового продукта. Для конденсации или испарения в нескольких аппаратах (конденсаторах, соответственно испарителях) их можно соединять друг с другом
10 параллельно и/или последовательно или использовать комбинированную (параллельную + последовательную) схему соединения.

Конденсацию в головном конденсаторе можно осуществлять в соответствии с разными вариантами. Помимо показанных на Фиг.5а и 5b вариантов встроенного конструктивного исполнения головного конденсатора возможен другой
15 предпочтительный вариант (смотри Фиг.13), который можно использовать также на других технологических стадиях осуществления предлагаемого в изобретении способа. При этом конденсацию поднимающихся из укрепляющей зоны паров (70) в одной или нескольких дополнительных секциях (K_NCS_{1-N}) осуществляют посредством конденсата, охлаждаемого во внешнем циркуляционном контуре. Для этого с нижней стороны
20 указанной дополнительной секции отбирают часть жидкости (71) и с целью отведения теплоты конденсации направляют ее в один или несколько внешних охладителей K_NW_{1-N} , которые могут быть соединены друг с другом как последовательно, так и параллельно. Остальную жидкость выводят из системы в виде дистиллята (72) или направляют в укрепляющую зону K_NVT в качестве флегмы (71). Охлажденную жидкость (75)
25 возвращают в дистилляционную колонну, вводя ее выше дополнительной секции (дополнительных секций) K_NCS_{1-N} . Для реализуемой в колонне конденсации можно использовать рассмотренные выше тарелки, насадочные тела или структурированную насадку. Несконденсировавшиеся пары или инертные газы (73) отбирают выше секции (секций) K_NCS_{1-N} .
30

Как показано на Фиг.7, стекающую из нижней исчерпывающей зоны K_3AT_2 жидкость 64 испаряют в одноступенчатой или многоступенчатой (N ступеней) системе испарения, и пары образующейся смеси пар/жидкость возвращают в нижнюю исчерпывающую
35 зону K_3AT_2 . Испарение осуществляют при температуре в кубе колонны, преимущественно находящейся в интервале от 150 до 300°C, предпочтительно от 160 до 240°C, особенно предпочтительно от 180 до 230°C. Температура в верхней части колонны преимущественно составляет от 40 до 250°C, предпочтительно от 50 до 200°C и особенно предпочтительно от 60 до 180°C. Получают кубовый продукт (55) с остаточным содержанием диарилкарбоната менее 95% масс., предпочтительно менее
40 90% масс., особенно предпочтительно менее 75% масс.

Очищенный диарилкарбонат предпочтительно отбирают выше нижней исчерпывающей зоны K_3AT_2 в виде парообразного бокового потока (57), который затем конденсируют в одноступенчатом или многоступенчатом (N ступеней) конденсаторе
45 K_3SC_{1-N} и выводят в виде жидкого потока (51).

Теплоту конденсации, реализуемой в одном или нескольких конденсаторах K_3SC_{1-N} , в соответствии с предпочтительным вариантом можно использовать для генерирования греющего пара или для обогрева на других технологических стадиях, например, стадиях

получения диарилкарбонатов.

Рабочее давление (абсолютное) в верхней части первой колонны K_3 дистилляции диарилкарбоната предпочтительно составляет от 1 до 1000 мбар, особенно предпочтительно от 1 до 100 мбар и еще более предпочтительно от 5 до 50 мбар. При этом флегмовое число предпочтительно устанавливают таким образом, чтобы содержание диарилкарбоната в дистилляте 10 в пересчете на общую массу дистиллята предпочтительно составляло менее 10% масс., особенно предпочтительно менее 5% масс. и еще более предпочтительно менее 1% масс.. В этом случае флегмовое число предпочтительно находится в интервале от 0,2 до 5, особенно предпочтительно от 0,2 до 2 и еще более предпочтительно от 0,3 до 1,6.

В случае если сырой диарилкарбонат в качестве примесей содержит соединения с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диарилкарбоната и алкиларилкарбоната, образовавшегося в виде побочного продукта во время получения диарилкарбоната, подобные соединения согласно изобретению можно отбирать в качестве другого бокового потока (53) первой дистилляционной колонны.

Во избежание потерь катализатора по меньшей мере 50%, предпочтительно по меньшей мере 80% и особенно предпочтительно по меньшей мере 90% кубового продукта (55) первой колонны дистилляции диарилкарбоната, как показано на Фиг.7, можно возвращать в качестве потока (52) на реализуемую с целью получения диарилкарбоната переэтерификацию по меньшей мере одного диалкилкарбоната по меньшей мере одним ароматическим гидроксисоединением. Остальную часть кубового продукта (55) в соответствии с особенно предпочтительным вариантом направляют в один или несколько последовательно или параллельно соединенных испарителей K_3E_{N+1} с целью концентрирования и частичной регенерации диарилкарбоната, еще присутствующего в кубовом продукте первой дистилляционной колонны.

Сконцентрированный диарилкарбонат (56) можно возвращать в первую дистилляционную колонну в виде жидкости или пара, предпочтительно в виде пара. Сконцентрированный остаток (54) можно выводить из технологического процесса или направлять на другую технологическую стадию для регенерации катализатора.

В случае выведения сконцентрированного остатка (54) из технологического процесса потери диарилкарбоната составляют менее 5%, предпочтительно менее 2%, особенно предпочтительно менее 1% и еще более предпочтительно менее 0,5% в пересчете на количество очищенного диарилкарбоната.

Описанную выше переработку кубового продукта первой колонны дистилляции диарилкарбоната при необходимости можно выполнять также во всех других приведенных ниже вариантах осуществления предлагаемого в изобретении способа.

В другом особенно предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа диарилкарбонат, присутствующий в боковом потоке (57), отбираемом из первой колонны дистилляции диарилкарбоната, подвергают очистке по меньшей мере в одной колонне дистилляции диарилкарбоната, предпочтительно во второй колонне дистилляции диарилкарбоната. Вторая дистилляционная колонна в особенно предпочтительном варианте обладает конструктивным исполнением, характеризующимся отсутствием исчерпывающей зоны. Подобный особенно предпочтительный вариант показан на Фиг.4.

В соответствии с этим особенно предпочтительным вариантом осуществления способа диарилкарбонат подвергают очистке в первой колонне дистилляции диарилкарбоната

К₃, аналогичной показанной на Фиг.7 колонне К₃, и на дополнительной колонне К₄ для бокового потока. Парообразный боковой поток 57 вводят предпочтительно в нижнюю часть второй колонны дистилляции диарилкарбоната К₄. В отличие от показанной на Фиг.7 колонны дистилляционная колонна К₃ обладает расположенным выше нижней исчерпывающей зоны К₃АТ₂ дополнительным вводом (61), через который осуществляют рецикл жидкого кубового продукта колонны К₄ в колонну К₃.

Колонна К₄ предпочтительно обладает по меньшей мере одной секцией. Как показано на Фиг.4, последняя особенно предпочтительно представляет собой укрепляющую зону К₄VT₁, разделяющая способность которой предпочтительно составляет от 1 до 50, особенно предпочтительно от 2 до 30 и еще более предпочтительно от 5 до 20 теоретических тарелок.

Рабочее давление (абсолютное) в верхней части второй колонны дистилляции диарилкарбоната К₄ предпочтительно составляет от 1 до 1000 мбар, особенно предпочтительно от 1 до 100 мбар и еще более предпочтительно от 5 до 50 мбар. Колонна К₄ функционирует с флегмовым числом, предпочтительно находящимся в интервале от 0,1 до 10, особенно предпочтительно от 0,2 до 5 и еще более предпочтительно от 0,2 до 2.

Конденсацию паров (62) в верхней части колонны К₄ можно осуществлять в одноступенчатом или многоступенчатом головном конденсаторе К₄С_{1-N}.

Предпочтительной является одноступенчатая или двухступенчатая конденсация, осуществляемая в температурном интервале от 70 до 250°C, особенно предпочтительно от 90 до 230°C и еще более предпочтительно от 90 до 210°C. Теплоту конденсации в предпочтительном варианте осуществления способа можно использовать для генерирования греющего пара или для обогрева, осуществляемого на других технологических стадиях, например, стадии получения диарилкарбонатов. Образующийся конденсат частично возвращают в колонну К₄ в качестве флегмы (63).

Другую часть конденсата отбирают в виде дистиллята (51) (очищенного диарилкарбоната). Инертные и/или несконденсировавшиеся пары (66) выводят из технологического процесса.

Для осуществления конденсации в конденсаторе К₄С_{1-N} пригодны варианты, аналогичные указанным выше вариантам конденсации в конденсаторах (К₃С_{1-N}) верхней части первой колонны дистилляции диарилкарбоната К₃.

Другой особенно предпочтительный вариант очистки содержащего диарилкарбонат кубового продукта, полученного в другой реакционной колонне (других реакционных колоннах) технологической стадии (b), показан на Фиг.8. В случае особенно предпочтительного варианта, в соответствии с которым вторая колонна дистилляции диарилкарбоната не обладает исчерпывающей зоной, укрепляющая зона этой колонны может быть встроена в первую дистилляционную колонну для диарилкарбоната (К₃). При этом с целью снижения содержания высококипящих соединений часть выходящих из нижней исчерпывающей зоны первой дистилляционной колонны (К₃АТ₂) паров (57) поступает во встроенную укрепляющую зону (К₄VT₁). Выходящие из верхней части этой встроенной укрепляющей зоны пары (62) конденсируют во внешнем конденсаторе (внешних конденсаторах) К₄С_{1-N}, причем часть конденсата возвращают в виде флегмы (63) в верхнюю часть второй колонны дистилляции диарилкарбоната. Остальной

конденсат отбирают в виде дистиллята (51) (очищенного диарилкарбоната). Несконденсировавшиеся пары (66) выводят из технологического процесса.

В соответствии с другим особенно предпочтительным вариантом осуществления показанного на Фиг.8 особенно предпочтительного варианта предлагаемого в изобретении способа, предусматривающего использование второй колонны дистилляции диарилкарбоната, последнюю снабжают по меньшей мере одной укрепляющей зоной и по меньшей мере одной исчерпывающей зоной. Подобный вариант показан на Фиг.9.

Как показано на Фиг.9, вторая колонна дистилляции диарилкарбоната K_4 обладает исчерпывающей зоной K_4AT_1 и укрепляющей зоной K_4AT_2 . В этом случае парообразный боковой поток 57 первой колонны дистилляции диарилкарбоната K_3 сначала может быть сконденсирован в одноступенчатом или многоступенчатом конденсаторе K_3SC_{1-N} , а затем направлен в колонну K_4 . Рабочее давление (абсолютное) в верхней части второй колонны дистилляции диарилкарбоната K_4 преимущественно составляет от 1 до 1000 мбар, предпочтительно от 1 до 100 мбар, особенно предпочтительно от 5 до 50 мбар. При этом температура куба колонны находится в интервале от 150 до 300°C, предпочтительно от 160 до 240°C, особенно предпочтительно от 180 до 230°C.

Совокупная разделяющая способность показанной на Фиг.9 второй колонны дистилляции диарилкарбоната K_4 преимущественно составляет от 5 до 100, предпочтительно от 10 до 80 и особенно предпочтительно от 30 до 80 теоретических тарелок, причем разделяющей способности укрепляющей зоны соответствует от 1 до 99, предпочтительно от 1 до 79 и особенно предпочтительно от 2 до 79 теоретических тарелок. Флегмовое число при эксплуатации колонны K_4 преимущественно находится в интервале от 0,5 до 20, предпочтительно от 1 до 10 и особенно предпочтительно от 1 до 5.

Конденсацию паров (62) в верхней части колонны K_4 можно осуществлять в одноступенчатом или многоступенчатом головном конденсаторе K_4C_{1-N} .

Предпочтительной является одноступенчатая или двухступенчатая конденсация, осуществляемая в температурном интервале от 70 до 250°C, особенно предпочтительно от 90 до 230°C и еще более предпочтительно от 90 до 210°C. Теплоту конденсации предпочтительно можно использовать для генерирования греющего пара или для обогрева, осуществляемого на других технологических стадиях, например, стадии получения диарилкарбонатов. Часть образующегося конденсата в виде флегмы (63) возвращают во вторую колонну дистилляции диарилкарбоната. Остальной конденсат отбирают в виде дистиллята (51) (очищенного диарилкарбоната).

Несконденсировавшиеся пары (66) выводят из технологического процесса.

Испарение жидкости, стекающей из исчерпывающей зоны K_4AT_1 второй колонны дистилляции диарилкарбоната, можно осуществлять также одноступенчато или многоступенчато в испарителе K_4E_{1-N} .

Затем кубовый продукт (67) второй колонны дистилляции диарилкарбоната K_4 может быть полностью или частично выведен из технологического процесса и/или полностью или частично возвращен в первую колонну дистилляции диарилкарбоната K_3 в виде потока (61).

Рассмотренный выше особенно предпочтительный вариант осуществления предлагаемого в изобретении способа, предусматривающий использование второй колонны дистилляции диарилкарбоната, прежде всего пригоден для очистки

диарилкарбонатов, к качеству которых предъявляют повышенные требования.

Подобным требованием может являться, например, пониженное содержание высококипящих побочных компонентов в диарилкарбонате, которое может быть сокращено по сравнению со способом, предусматривающим использование только одной дистиляционной колонны, на величину, составляющую от 10 до 100% масс., предпочтительно от 20 до 90% масс. и особенно предпочтительно от 25 до 80% масс..

В соответствии с другим особенно предпочтительным вариантом осуществления предлагаемого в изобретении способа первая колонна дистиляции диарилкарбоната может быть выполнена в виде диафрагменной колонны.

Подобный вариант осуществления способа с первой колонной дистиляции диарилкарбоната, выполненной в виде диафрагменной колонны с семью секциями, показан на Фиг.10. Диафрагменная колонна K_3 обладает расположенной в ее нижней части исчерпывающей зоной K_3AT_1 , расположенными со стороны питания диафрагмы Т верхней секцией K_3TLO и нижней секцией K_3TLU , расположенными со стороны отбора диафрагмы Т верхней секцией K_3TRO и нижней секцией K_3TRU , а также расположенными в верхней части колонны верхней укрепляющей зоной K_3VT_1 и нижней укрепляющей зоной K_3VT_2 . Сырой диарилкарбонат (8) вводят в колонну со стороны питания диафрагмы Т между верхней секцией K_3TLO и нижней секцией K_3TLU , очищенный диарилкарбонат (51) отбирают из колонны со стороны отбора диафрагмы Т, причем место отбора находится между верхней секцией K_3TRO и нижней секцией K_3TRU .

Верхняя секция K_3TLO , расположенная со стороны питания диафрагмы, предназначена для выделения содержащихся в питающем потоке тяжелокипящих соединений. Нижняя секция K_3TLU , расположенная со стороны питания диафрагмы, предназначена для выделения легкокипящих соединений, содержащихся в сыром диарилкарбонате, соответственно в кубе второй реакционной колонны (8). Верхняя секция K_3TRO , расположенная со стороны отбора диафрагмы, предназначена для выделения легкокипящих соединений, присутствующих в жидком потоке (78), выходящем из укрепляющей зоны K_3VT_2 в верхней части колонны. Нижняя секция K_3TRU , расположенная со стороны отбора, предназначена для выделения тяжелокипящих соединений, содержащихся в выходящем из исчерпывающей зоны K_3AT_1 паровом потоке (76).

Очищенный диарилкарбонат, выводимый из колонны со стороны отбора диафрагмы, может находиться в виде жидкости или пара. При проектировании колонны характер отбора иногда оказывает существенное влияние на положение диафрагмы внутри колонны. Диафрагма может быть смещена соответственно к стороне отбора или к стороне питания, вследствие чего поперечное сечение в соответствующем месте колонны может быть уменьшено или увеличено по сравнению с другими местами. В случае отбора очищенного диарилкарбоната со стороны отбора диафрагмы в виде пара поперечное сечение колонны со стороны отбора предпочтительно превышает поперечное сечение со стороны питания, что обуславливает увеличение расхода пара, поступающего из исчерпывающей зоны к стороне отбора. В случае жидкого отбора очищенного диарилкарбоната со стороны отбора диафрагмы поперечное сечение колонны со стороны питания предпочтительно идентично поперечному сечению со стороны отбора.

В случае показанного, например, на Фиг.10 отбора очищенного диарилкарбоната

в виде жидкости от 10 до 90%, предпочтительно от 20 до 90%, особенно предпочтительно от 50 до 85% жидкости, стекающей из исчерпывающей зоны K_3TRO , расположенной со стороны отбора диафрагмы, выводят в виде бокового потока 51. Остальная жидкость поступает в расположенную со стороны отбора диафрагмы нижнюю секцию K_3TRU .

От 5 до 50%, предпочтительно от 10 до 50%, особенно предпочтительно от 10 до 40% жидкости, стекающей из укрепляющей зоны K_3VT_2 , поступает в виде потока (77) к стороне питания диафрагмы, то есть в секцию K_3TLO . Остальная жидкость в виде потока (78) поступает к стороне отбора диафрагмы в зону K_3TRO . От 5 до 90%, предпочтительно от 10 до 80%, особенно предпочтительно от 20 до 75% поднимающихся из исчерпывающей зоны K_3AT_1 паров поступает в виде потока (69) к стороне питания диафрагмы.

В случае отбора очищенного диарилкарбоната в виде пара, показанного, например, на Фиг.11, от 10 до 90%, предпочтительно от 20 до 90%, особенно предпочтительно от 50 до 85% выходящих из нижней секции K_3TRU паров выводят из системы в качестве бокового потока (57) со стороны отбора диафрагмы. Остальные пары поступают в верхнюю секцию K_3TRO , расположенную со стороны отбора диафрагмы. От 5 до 90%, предпочтительно от 10 до 80%, особенно предпочтительно от 20 до 60% жидкости, стекающей из укрепляющей зоны K_3VT_2 , поступает в виде потока (77) к стороне питания диафрагмы в зону K_3TLO . Остальная жидкость в виде потока (78) поступает к стороне отбора диафрагмы в зону K_3TRO . От 5 до 90%, предпочтительно от 10 до 80%, особенно предпочтительно от 20 до 60% поднимающихся из исчерпывающей зоны K_3AT_1 паров поступает в виде потока (69) к стороне питания диафрагмы. В случае отбора очищенного диарилкарбоната в виде пара отбираемый боковой поток (57) предпочтительно конденсируют в одноступенчатом или многоступенчатом конденсаторе (конденсаторах) K_3SC_{1-N} и выводят из системы в виде потока жидкого диарилкарбоната (51).

Разделяющей способности верхней укрепляющей зоны подобной диафрагменной колонны предпочтительно соответствует от 0 до 40, особенно предпочтительно от 1 до 20, еще более предпочтительно от 1 до 10 теоретических тарелок, нижней укрепляющей зоне предпочтительно соответствует от 1 до 40, особенно предпочтительно от 5 до 20, еще более предпочтительно от 5 до 15 теоретических тарелок и исчерпывающей зоне предпочтительно соответствует от 1 до 40, особенно предпочтительно от 2 до 20, еще более предпочтительно от 2 до 15 теоретических тарелок. Разделяющая способность верхней секции K_3TLO и нижней секции K_3TLU , расположенных со стороны питания диафрагмы, а также верхней секции K_3TRO и нижней секции K_3TRU , расположенных со стороны отбора диафрагмы, предпочтительно составляет соответственно от 1 до 40, особенно предпочтительно от 2 до 20 и еще более предпочтительно от 5 до 20 теоретических тарелок.

Диафрагменная колонна снабжена одноступенчатым или многоступенчатым (N ступеней) головным конденсатором K_3C_{1-N} , а также одноступенчатым или многоступенчатым (N ступеней) испарителем K_3E_{1-N} кубового продукта.

Конденсацию паров в верхней части диафрагменной колонны можно осуществлять в одну или несколько ступеней, предпочтительно в одну или две ступени, в температурном интервале от 40 до 250°C, предпочтительно от 50 до 200°C и особенно предпочтительно от 60 до 180°C. В качестве головных конденсаторов можно

использовать конденсаторы, указанные выше при рассмотрении различных вариантов исполнения конденсаторов для дистилляционных колонн.

Жидкость (64), стекающую из исчерпывающей зоны K_3AT_1 , испаряют в одноступенчатой или многоступенчатой (N ступеней) системе испарения, причем пары образующейся смеси пара с жидкостью возвращают в нижнюю исчерпывающую зону K_3AT_1 . Испарение преимущественно осуществляют в температурном интервале от 100 до 250°C, предпочтительно от 150 до 240°C и особенно предпочтительно от 180 до 220°C.

Рабочее давление (абсолютное) в верхней части диафрагменной колонны составляет от 1 до 1000 мбар, особенно предпочтительно от 1 до 100 мбар, еще более предпочтительно от 5 до 50 мбар. При этом флегмовое число устанавливают таким образом, чтобы содержание диарилкарбоната в дистилляте 10 предпочтительно составляло менее 10% масс., особенно предпочтительно менее 5% масс., еще более предпочтительно менее 1% масс. в пересчете на общую массу дистиллята. Флегмовое число предпочтительно устанавливают в интервале от 0,2 до 5, особенно предпочтительно от 0,2 до 2 и еще более предпочтительно от 0,3 до 1,6, причем под флегмовым числом в соответствии с изобретением подразумевают массовое отношение возвращаемого в колонну конденсата к отбираемому в верхней части колонны пару за вычетом возвращаемого конденсата.

В случае если подлежащий очистке диарилкарбонат содержит в качестве примесей соединения с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диарилкарбоната и алкиларилкарбоната, образующегося в качестве промежуточного продукта в процессе синтеза диарилкарбоната, указанные соединения согласно изобретению выводят из диафрагменной колонны в виде другого бокового потока (53).

В предпочтительном варианте осуществления предлагаемого в изобретении способа среднекипящие побочные соединения выделяют в двух дистилляционных колоннах. Соответствующий предпочтительный вариант показан на Фиг.6.

Показанная на Фиг.6 первая колонна для выделения соединений с промежуточной точкой кипения (колонна предварительного концентрирования алкиларилового эфира) K_7 обладает исчерпывающей зоной K_7AT с числом теоретических тарелок от 5 до 40 и укрепляющей зоной K_7VT с числом теоретических тарелок от 5 до 40. Предпочтительно жидкий поток 8, выходящий из второй реакционной колонны K_2 (поток 38 на Фиг.6), поступает в колонну K_7 выше исчерпывающей зоны. Рабочее давление (абсолютное) в верхней части первой колонны для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_7 преимущественно составляет от 50 до 3000 мбар, предпочтительно от 100 до 2000 мбар и особенно предпочтительно от 500 до 1500 мбар.

Флегмовое число при эксплуатации первой колонны K_7 , предназначенной для выделения соединений с промежуточной точкой кипения, преимущественно находится в интервале от 0,1 до 10, предпочтительно от 0,5 до 5 и особенно предпочтительно от 0,5 до 2.

Конденсацию паров (44) в верхней части колонны K_7 можно осуществлять в одну или несколько ступеней в головном конденсаторе K_7C_{1-N} . Часть образующегося конденсата возвращают в первую колонну для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_7 в качестве флегмы (45). Остальной конденсат отбирают в виде дистиллята (5), содержащего реакционный спирт и диалкилкарбонат. Несконденсировавшиеся пары (46) выводят из технологического процесса.

Испарение жидкости, стекающей из исчерпывающей зоны K_7AT первой колонны для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_7 , можно осуществлять в одну или несколько ступеней в испарителе K_7E_{1-N} .

Кубовый продукт (43) первой колонны для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_7 , содержащий ароматическое гидроксисоединение и среднекипящие побочные соединения, в случае показанного на фиг.6 особого варианта осуществления способа направляют во вторую колонну K_8 , предназначенную для выделения соединений с промежуточной точкой кипения (колонну для выделения алкиларилового эфира).

Вторая колонна для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_8 обладает исчерпывающей зоной с двумя секциями (K_8AT_1 и K_8AT_2), разделяющая способность каждой из которых составляет от 5 до 40 теоретических тарелок, а также укрепляющей зоной K_8VT с числом теоретических тарелок от 5 до 40. Кубовый продукт первой колонны для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_7 вводят во вторую колонну для соединений с промежуточной точкой кипения K_8 выше верхней исчерпывающей зоны K_8AT_1 . Рабочее давление (абсолютное) в верхней части второй колонны для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_8 предпочтительно составляет от 50 до 3000 мбар, предпочтительно от 100 до 2000 мбар и особенно предпочтительно от 500 до 1500 мбар.

Вторую колонну для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_8 преимущественно также эксплуатируют с флегмовым числом от 1 до 1000, предпочтительно от 10 до 500, особенно предпочтительно от 50 до 200.

Конденсацию паров (47) в верхней части колонны K_8 можно осуществлять одноступенчато или в несколько ступеней в головном конденсаторе K_8C_{1-N} . Часть образующегося конденсата возвращают в качестве флегмы (48) во вторую колонну для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_8 . Остальной конденсат отбирают в виде дистиллята (40), содержащего среднекипящие побочные соединения, температура кипения которых ниже точки кипения ароматического гидроксисоединения. Несконденсировавшиеся пары (49) выводят из технологического процесса.

Испарение жидкости, стекающей из исчерпывающей зоны K_8AT второй колонны для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_8 , можно осуществлять одноступенчато или в несколько ступеней в испарителе K_8E_{1-N} .

Кубовый продукт (65) второй колонны для выделения соединений с промежуточной точкой кипения K_8 , содержащий ароматические среднекипящие побочные соединения и алкиларилкарбонат, в зависимости от содержания среднекипящих побочных соединений с температурой кипения выше точки кипения ароматических гидроксисоединений выводят из технологического процесса в виде потока (41) или возвращают в процесс в виде потока (42).

Ароматическое гидроксисоединение отбирают предпочтительно в виде бокового потока, особенно предпочтительно в виде парообразного бокового потока, выше нижней исчерпывающей зоны K_8AT_2 . В случае отбора бокового потока в виде пара поток (68) конденсируют в конденсаторе K_8SC_{1-N} , и конденсат возвращают в виде потока (39) на реализуемую в первой реакционной колонне реакцию. Теплоту конденсации парообразного бокового потока (68) можно использовать для производства

теплоносителя или для внутреннего потребления тепловой энергии.

В другом предпочтительном варианте осуществления изобретения среднекипящие побочные соединения можно выделять в двух дистилляционных колоннах, причем вторая колонна для выделения соединений с промежуточной точкой кипения выполнена в виде диафрагменной колонны. Подобный особый вариант показан на Фиг.12.

В этом случае боковой поток (68) отбирают в виде пара или жидкости, особенно предпочтительно в виде пара.

Диафрагменная колонна K_8 предпочтительно состоит по меньшей мере из шести секций, а именно исчерпывающей зоны K_{8AT} в нижней части колонны K_8 , соответственно верхней секции K_{8TLO} и нижней секции K_{8TLU} со стороны питания диафрагмы Т, верхней секции K_{8TRO} и нижней секции K_{8TRU} со стороны отбора диафрагмы Т, а также укрепляющей зоны K_{8VT} в верхней части колонны соответственно с 5 до 40 теоретическими тарелками.

Указанные выше предпочтительные параметры первой колонны для соединений с промежуточной точкой кипения K_7 , а также предпочтительные параметры других потоков, конденсаторов и испарителей второй колонны для соединений с промежуточной точкой кипения K_8 , относящиеся к показанному на Фиг.6 варианту, относятся также к показанному на Фиг.12 предпочтительному варианту.

Приведенный ниже пример служит для пояснения изобретения и не ограничивает его объема.

Примеры

Пример 1 (согласно изобретению)

Пример осуществления предлагаемого в изобретении способа показан на Фиг.14 в виде общей технологической схемы.

В верхнюю часть реакционной зоны (K_1RZ) первой реакционной колонны (K_1), включающей верхнюю укрепляющую зону (K_1VT_2) с четырьмя теоретическими тарелками, промежуточный конденсатор (K_1IC_1), нижнюю укрепляющую зону (K_1VT_1) с четырьмя теоретическими тарелками, реакционную зону (K_1RZ) с тридцатью реакционными тарелками (объем жидкой фазы 12 л), три из которых снабжены нагревательными элементами ($K_1E_RZ_{1-3}$), а также исчерпывающую зону K_1AT с шестью тарелками (объем жидкой фазы 12 л), подают 399,3 кг/ч смеси (18), содержащей 85,4% масс. фенола, 9,2% масс. диметилкарбоната, 3,2% масс. дифенилкарбоната, 1,5% масс. титантетрафенолата, 0,3% масс. анизола, 0,3% масс. метилфенилкарбоната и 0,1% масс. метанола. В нижнюю часть реакционной зоны (K_1RZ) поступает 539,6 кг/ч перегретой на 5°C паровой смеси (17), содержащей 98,8% масс. диметилкарбоната, 0,9% масс. фенола, 0,2% масс. анизола и 0,1% масс. метанола.

При этом из куба колонны выводят 452,4 кг/ч смеси реакционных продуктов (6), содержащей 49,8% масс. фенола, 28,2% масс. метилфенилкарбоната, 12,3% масс. дифенилкарбоната, 8,1% масс. диметилкарбоната, 0,2% масс. анизола и 1,4% масс. тетрафенолата титана.

Рабочее давление в верхней части колонны K_1 (выше зоны K_1VT_2) составляет 3,6 бар, флегмовое число 1,15. Установившаяся в этих условиях температура в кубе колонны составляет 230°C, а средняя реакционная температура в реакционной зоне (K_1RZ) 215°C. Нагревание кубового испарителя K_1E_1 и трех промежуточных испарителей ($K_1E_RZ_{1-3}$) реакционной зоны осуществляют посредством греющего пара с давлением 35 бар,

причем в качестве кубового испарителя (K_1E_1) используют испаритель с естественной циркуляцией, а в качестве промежуточных испарителей смонтированную на реакционных тарелках нагревательную секцию. Температура на входе в промежуточный конденсатор (выше K_1C_1) составляет 205°C , температура на выходе 193°C ,

холодопроизводительность 57 кВт. Теплоту конденсации в промежуточных конденсаторах можно использовать для генерирования греющего пара, давление которого составляет 8 бар (точка росы $170,4^{\circ}\text{C}$). Теплопроизводительность, необходимая для испарения содержащего диметилкарбонат потока (15), составляет 52 кВт. Испарение и перегрев диметилкарбоната осуществляют при температуре от 135 до 152°C , для достижения которой без каких-либо проблем можно применять использованный в промежуточном конденсаторе пар.

Кубовый продукт (6) первой реакционной колонны (K_1) направляют во вторую реакционную колонну (K_2), которая включает укрепляющую зону (K_2VT) с десятью теоретическими тарелками и исчерпывающую зону (K_2AT) с 22 теоретическими тарелками.

Помимо этого в исчерпывающую зону (K_2AT) из колонны (K_3) четкой дистилляции дифенилкарбоната направляют $81,9$ кг/ч смеси (9), содержащей 69,9% масс. метилфенилкарбоната, 28,3% масс. фенола, 1,2% масс. диметилкарбоната, 0,5% масс. дифенилового эфира и 0,1% масс. дифенилкарбоната.

При этом из куба второй реакционной колонны (K_2) выводят 236,6 кг/ч смеси реакционных продуктов (8), содержащей 62,8% масс. дифенилкарбоната, 24,2% масс. метилфенилкарбоната, 9,8% масс. фенола, 0,4% масс. диметилкарбоната, 2,6% масс. тетрафенолата титана и 0,2% масс. дифенилового эфира.

Кроме того, отбирают 238,2 кг/ч жидкого дистиллята (3), содержащего 83,5% масс. фенола, 15,5% масс. диметилкарбоната, 0,6% масс. метилфенилкарбоната, 0,3% масс. анизол и 0,1% масс. метанола.

Выходящую из второй реакционной колонны (K_2) паровую смесь с целью выведения из технологического процесса среднекипящих побочных соединений, прежде всего анизол, подвергают частичной конденсации (K_2C_{1-3}), отбирая 60 кг/ч потока продуктов (7) в виде пара. Этот поток содержит 59,8% масс. диметилкарбоната, 38,2% масс. фенола, 1,6% масс. метанола, 0,3% масс. анизол и 0,1% масс. метилфенилкарбоната.

Рабочее давление в верхней части второй реакционной колонны (K_2) (выше зоны K_2VT) составляет 1 бар, флегмовое число 0,65. Благодаря использованию структурированной насадки в укрепляющей и исчерпывающей зонах потери давления в колонне составляют менее 50 мбар. Стекающую из исчерпывающей зоны (K_2AT) смесь с температурой 198°C поступает на двухступенчатое испарение. Температура после первой ступени испарения (K_2E_1) составляет 209°C , после второй ступени испарения (K_2E_2) 230°C . На первой ступени испарения используют испаритель с естественной циркуляцией, на второй ступени испаритель типа котла. Совокупная теплопроизводительность испарителей составляет 66,4 кВт. Поскольку катализатор не обладает летучестью, протекание реакции ограничено исчерпывающей зоной, кубом колонны и испарителем. В связи со сравнительно невысокой температурой в исчерпывающей зоне (188 - 198°C) реакция преимущественно протекает в кубе колонны и испарителях.

Конденсацию отбираемой из верхней части второй реакционной колонны паровой

смеси (27) осуществляют в три ступени: на первой ступени при 174-165°C (45 кВт), на второй ступени при 165-155°C (17 кВт) и на третьей ступени при 155-154°C (1 кВт). Теплоту конденсации первой и второй ступеней используют для разделения смеси диметилкарбоната с метанолом.

Дистиллят (4) первой реакционной колонны K_1 , содержащий 90,6% масс. диметилкарбоната, 8,2% масс. метанола, 1% масс. фенола и 0,2% масс. анизола, при общем расходе 486,6 кг/ч совместно с 36,6 кг/ч другого потока (5), содержащего 97,3% масс. диметилкарбоната и 2,7% масс. метанола, направляют в две дистилляционные колонны K_5 и K_6 с целью выделения метанола и регенерации диметилкарбоната.

При этом получают 482 кг/ч фракции диметилкарбоната (11), содержащей 98,75% масс. диметилкарбоната, 1% масс. фенола, 0,2% масс. анизола и 0,05% масс. метанола, а также 41 кг/ч фракции метанола (10), содержащей 99,5% масс. метанола и 0,5% масс. диметилкарбоната.

Поскольку метанол и диметилкарбонат образуют азеотроп, разделение соответствующей смеси осуществляют, используя технологию в режиме двойного давления. При этом смесь сначала нагревают в подогревателе до 137°C и при этом также частично испаряют, а затем разделяют в дистилляционной колонне K_5 на указанную выше фракцию диметилкарбоната в качестве кубового продукта (11) и 113,4 кг/ч дистиллята (13), представляющего собой фракцию почти азеотропного состава, содержащую 76,1% масс. метанола и 23,9% масс. диметилкарбоната.

Рабочее давление в верхней части колонны дистилляции диметилкарбоната (K_5) составляет 5,5 бар, флегмовое число 1,2, причем колонна включает укрепляющую зону (K_5VT) с шестнадцатью теоретическими тарелками и исчерпывающую зону (K_5AT) с семью теоретическими тарелками.

Температура, устанавливаемая в указанных выше условиях в кубе колонны, составляет 155,8°C. Необходимая теплота испарения составляет 58,2 кВт. Испарение кубового продукта осуществляют в двух испарителях (K_5E_{1-2}) с естественной циркуляцией, причем основной теплообмен (45 кВт) происходит в циркуляционном испарителе, одновременно выполняющем функцию первого конденсатора второй реакционной колонны. Остальная теплота испарения поступает во второй циркуляционный испаритель, обогреваемый греющим паром.

Теплообменник (K_5W_1), используемый для подогревания поступающего в колонну дистилляции диметилкарбоната потока, одновременно выполняет функцию второго конденсатора второй реакционной колонны, причем количество передаваемого в нем тепла составляет 17 кВт.

В колонне (K_6) дистилляции метанола, рабочее давление в верхней части которой составляет 600 мбар, а флегмовое число 2,3, в качестве кубового продукта выделяют 41 кг/ч смеси, содержащей 99,5% масс. метанола и 0,5% масс. диметилкарбоната. Дистиллят (12), содержащий 62,4% масс. метанола и 37,6% масс. диметилкарбоната, при общем расходе 72,3 кг/ч возвращают в колонну дистилляции диметилкарбоната.

Разделяющая способность колонны (K_6) дистилляции метанола составляет тридцать теоретических тарелок и поровну распределена между укрепляющей и исчерпывающей зонами.

Теплоту, необходимую для функционирования испарителя колонны дистилляции метанола (56 кВт), получают за счет конденсации паров колонны дистилляции диметилкарбоната. Таким образом, конденсатор колонны дистилляции

диметилкарбоната одновременно выполняет функцию испарителя колонны дистилляции метанола.

Образующийся в реакционной колонне (K_2) кубовый продукт (8), содержащий 62,7% масс. дифенилкарбоната, 24,2% масс. метилфенилкарбоната, 9,8% масс. фенола, 0,4% масс. диметилкарбоната, 2,6% масс. тетрафенолята титана и 0,03% масс.

фенилсалицилата, с общим расходом 236,6 кг/ч поступает в систему дистилляционной переработки, целью которой является выделение дифенилкарбоната, высококипящих соединений, катализатора и легкокипящих соединений. Эта система включает колонну K_3 четкой дистилляции дифенилкарбоната и колонну K_4 дистилляции бокового потока дифенилкарбоната (смотри Фиг.4).

Колонна (K_3) четкой дистилляции дифенилкарбоната состоит из четырех секций: верхней укрепляющей зоны (K_3VT_1) с пятью теоретическими тарелками, нижней укрепляющей зоны (K_3VT_2) с тремя теоретическими тарелками, верхней исчерпывающей зоны (K_3AT_1) с шестнадцатью теоретическими тарелками и нижней исчерпывающей зоны (K_3AT_2) с девятью теоретическими тарелками. Конденсацию выходящих из верхней части колонны паров в головном конденсаторе (K_3C_1) и частичное испарение стекающей из нижней исчерпывающей зоны (K_3AT_2) жидкости в испарителе (K_3E_1) кубового продукта соответственно осуществляют в одну ступень.

Рабочее давление в верхней части колонны (K_3) четкой дистилляции дифенилкарбоната составляет 15 мбар, флегмовое число 0,7.

При этом в качестве дистиллята получают поток (9), обладающий следующим составом: 69,9% масс. метилфенилкарбоната, 28,3% масс. фенола, 1,2% масс. диметилкарбоната и 0,5% масс. дифенилового эфира. С целью выведения из технологического процесса соединений с промежуточной температурой кипения ниже верхней укрепляющей зоны (K_3VT_1) отбирают 0,02 кг/ч жидкости в виде бокового потока (53). Кроме того, ниже верхней укрепляющей зоны (K_3VT_1) в качестве бокового парового потока (57) отбирают 201 кг/ч продукта с содержанием дифенилкарбоната 99,9% масс.. В качестве кубового продукта (55) получают 20,6 кг/ч смеси, содержащей 70% масс. дифенилкарбоната, 29,8% масс. тетрафенолята титана и 0,2% масс. фенилсалицилата.

Парообразный боковой поток (57) поступает в колонну K_4 . Эта колонна включает только укрепляющую зону (K_4VT) с девятью теоретическими тарелками.

Рабочее давление в колонне (K_4) дистилляции бокового потока аналогично рабочему давлению в колонне (K_3) четкой дистилляции дифенилкарбоната, флегмовое число составляет 0,5.

Пары (62), выходящие из верхней части колонны (K_4) дистилляции бокового потока, подвергают двухступенчатой конденсации в конденсаторах (K_4C_{1-2}), причем теплоту конденсации используют для генерирования пара или для нагревания других технологических потоков процесса синтеза дифенилкарбоната.

При этом получают дистиллят (51) с содержанием дифенилкарбоната 99,96% масс., в котором присутствует не более 300 млн^{-1} фенилсалицилата. Кубовую жидкость (61) колонны дистилляции бокового потока направляют в колонну (K_3) четкой дистилляции дифенилкарбоната, вводя ее выше нижней исчерпывающей зоны (K_3AT_2).

Вторичную паровую смесь, остающуюся после конденсации в конденсаторе (K_2C_{1-3}) второй реакционной колонны (K_2), при необходимости сначала конденсируют в конденсаторе (K_2C_4), а затем направляют на дальнейшую переработку с целью выделения среднекипящих побочных соединений, прежде всего анизола.

Подобную переработку осуществляют в двух дистилляционных колоннах. В колонне (K_7) предварительного концентрирования анизола в качестве головного продукта отбирают фракцию легкокипящих соединений. Эта фракция, общий расход которой составляет 36,6 кг/ч, содержит 97,3% масс. диалкилкарбоната и 2,7% масс. реакционного спирта. В качестве кубового продукта из колонны (K_7) отбирают 23 кг/ч смеси, содержащей 99,0% масс. фенола, 0,1% масс. диметилкарбоната и 0,65% масс. анизола.

Колонна (K_7) первичного концентрирования анизола обладает укрепляющей зоной (K_7VT) с восьмью теоретическими тарелками и исчерпывающей зоной (K_7AT) с четырнадцатью теоретическими тарелками. Конденсацию (K_7C_1) вторичного пара (44), отбираемого из верхней части этой колонны, осуществляют в одну ступень при температуре от 88 до 80°C. Колонна функционирует при давлении в верхней части 1 бар и флегмовом числе 0,8. Подвод тепловой энергии к кубу колонны осуществляют посредством испарителя (K_7E_1) с естественной циркуляцией.

Кубовый продукт (43) колонны (K_7) первичного концентрирования анизола направляют в колонну (K_8) для анизола. В качестве дистиллята (5) отбирают 0,2 кг/ч смеси, которая обладает следующим составом: 46,4% масс. фенола, 1,3% масс. анизола, 9,8% масс. диметилкарбоната и 2,5% масс. других среднекипящих побочных соединений. Боковой поток (68) отбирают в виде пара. Отбираемый паровой поток содержит фенол, степень чистоты которого составляет 99,7% масс.. Паровой поток конденсируют и после смешивания с другими потоками, содержащими фенол и при необходимости катализатор, возвращают в первую реакционную колонну (K_1). Теплоту конденсации в конденсаторе (K_8SC_1) используют для генерирования греющего пара, абсолютное давление которого составляет 7 бар.

Из куба колонны (K_8) для анизола отбирают (0,1 кг/ч) продукта (41), который полностью выводят из технологического процесса.

Колонна (K_8) для анизола обладает укрепляющей зоной (K_8VT) и исчерпывающей зоной (K_8AT) с четырнадцатью теоретическими тарелками соответственно, причем исчерпывающая зона состоит из верхней исчерпывающей зоны (K_8AT_1) с десятью теоретическими тарелками и нижней исчерпывающей зоны (K_8AT_2) с четырьмя теоретическими тарелками. Боковой поток отбирают выше нижней исчерпывающей зоны (K_8AT_2). Конденсацию (K_8C_1) отбираемого в верхней части колонны вторичного пара (47) осуществляют одноступенчато. Колонна функционирует в режиме рефлюкса при флегмовом числе 84. Для подвода тепловой энергии к кубу колонны используют испаритель с падающей пленкой (K_8E_1). Абсолютное давление в верхней части колонны составляет 1 бар.

Приведенный пример наглядно демонстрирует значительное снижение энергопотребления при получении дифенилкарбоната, достигаемое благодаря эффективному внутреннему использованию тепла.

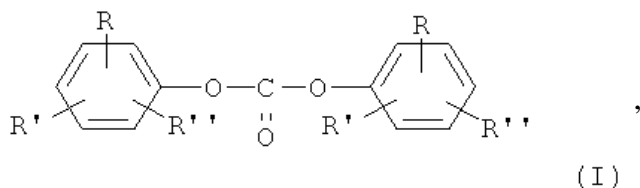
Так, например, использование промежуточного конденсатора позволяет сократить потребление тепловой энергии в первой реакционной колонне, включая нагревание и

испарение эдуктов, испарение в кубе этой колонны и обогрев реакционной зоны, с 183,3 до 131,3 кВт, то есть на 28,4%. Одновременно с 183,2 до 126,2 кВт, то есть на 31,1%, сокращается расход хладагента.

Внутреннее использование тепловой энергии в системе, включающей вторую реакционную колонну и узел разделения смеси метанола с диметилкарбонатом, позволяет сократить потребление нагревающих средств для разделения метанола и диметилкарбоната с 76 до 13 кВт, то есть на 83%. Одновременно с 64 до 1 кВт, то есть на 98,4%, снижается потребление хладагентов во второй реакционной колонне.

Формула изобретения

1. Способ получения по меньшей мере одного диарилкарбоната общей формулы (I)

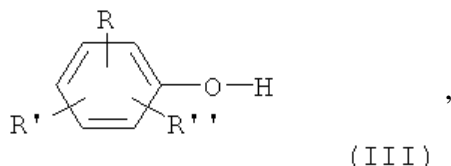


в которой

R, R' и R'' независимо друг от друга означают атом водорода, неразветвленный или разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода, арил с 6-34 атомами углерода или атом галогена, причем R, R' и R'' в обеих частях формулы (I) могут быть одинаковыми или разными, а

R может означать также группу -COO-R''', в которой R''' может означать атом водорода, неразветвленный или разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода или арил с 6-34 атомами углерода,

по меньшей мере из одного диалкилкарбоната и по меньшей мере из одного ароматического гидроксисоединения общей формулы (III)



в которой R, R' и R'' независимо друг от друга имеют вышеуказанные значения, причем

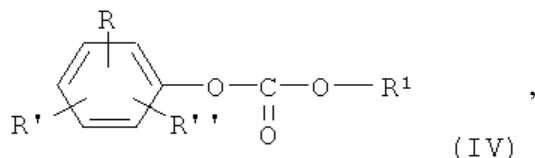
(а) диалкилкарбонат(ы) в присутствии по меньшей мере одного катализатора переэтерификации взаимодействует(ют) с ароматическим(и) гидроксисоединением(ями) в первой реакционной колонне с находящейся в ее верхней части по меньшей мере одной укрепляющей зоной, ниже которой расположена по меньшей мере одна реакционная зона, состоящая по меньшей мере из двух секций,

(b) кубовый продукт из первой реакционной колонны направляют по меньшей мере в одну другую реакционную колонну с находящейся в ее верхней части по меньшей мере одной укрепляющей зоной, ниже которой расположена по меньшей мере одна реакционная зона, и подвергают дальнейшему превращению,

(с) непревращенный или образовавшийся во время реакции в реакционных колоннах технологических стадий (а) и/или (b) диалкилкарбонат полностью или частично отделяют от образовавшегося во время реакции алкилового спирта по меньшей мере на одной другой технологической стадии, оснащенной по меньшей мере одной дистилляционной

колонной,

(d) пары, отбираемые из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны технологической стадии (b) и содержащие ароматическое(ие) гидроксисоединение(я), полностью или частично направляют по меньшей мере на одну другую оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной технологическую стадию, на которой выделяют соединения с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диалкилкарбоната и образующегося во время получения диарилкарбоната алкиларилкарбоната общей формулы (IV)



в которой R, R' и R'' независимо друг от друга имеют вышеуказанные значения, а

R¹ является неразветвленным или разветвленным алкилом с 1-34 атомами углерода, и

(e) содержащий диарилкарбонат кубовый продукт другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) технологической стадии (b) направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию для очистки по меньшей мере в одной дистилляционной колонне по меньшей мере с одной укрепляющей зоной в верхней части и по меньшей мере с одной отпарной зоной в нижней части,

и по меньшей мере одна реакционная колонна, выбранная из группы, включающей первую реакционную колонну и другую(ие) реакционную(ые) колонну(ы), снабжена одним или несколькими конденсаторами,

причем теплоту реализуемой в конденсаторе(ах) конденсации непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс, отличающийся тем, что

теплоту реализуемой в конденсаторе(ах) другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) конденсации непосредственно или косвенно, полностью или частично используют для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта и/или для испарения направляемого в первую реакционную колонну диалкилкарбоната, а рабочее давление в разделительной(ых) дистилляционной(ых) колонне(ах) технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта устанавливают таким образом, чтобы температура испарения в кубе разделительной(ых) дистилляционной(ых) колонны (колонн) технологической стадии разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта была ниже температуры конденсации в конденсаторе(ах) другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) и/или при необходимости имеющемся(ихся) промежуточном(ых) конденсаторе(ах) первой реакционной колонны.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что первая реакционная колонна снабжена одним промежуточным конденсатором и теплоту реализуемой конденсации непосредственно или косвенно используют для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере одна укрепляющая зона первой реакционной колонны снабжена по меньшей мере одним промежуточным конденсатором, теплоту реализуемой в котором конденсации непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что верхняя часть другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн) снабжена одним или несколькими конденсаторами,

теплоту реализуемой в которых конденсации непосредственно или косвенно возвращают в технологический процесс.

5. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что теплоту конденсации, реализуемой в конденсаторе(ах) другой(их) реакционной(ых) колонны (колонн), непосредственно или косвенно, полностью или частично используют для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта, а теплоту конденсации, реализуемой в промежуточном(ых) конденсаторе(ах) первой реакционной колонны, непосредственно или косвенно, полностью или частично используют для испарения направляемого в первую реакционную колонну диалкилкарбоната.

6. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что в содержащем диарилкарбонат кубовом продукте, полученном в другой(их) реакционной(ых) колонне(ах) технологической стадии (b), присутствует используемый для получения диарилкарбоната катализатор переэтерификации.

7. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что содержащий диарилкарбонат кубовый продукт, полученный в другой(их) реакционной(ых) колонне(ах) технологической стадии (b), направляют для очистки по меньшей мере на одну другую технологическую стадию, оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной, из которой отбирают содержащий диарилкарбонат боковой поток.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что в содержащем диарилкарбонат кубовом продукте, полученном в другой(их) реакционной(ых) колонне(ах) технологической стадии (b), в качестве примеси присутствуют соединения с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диарилкарбоната и образующегося в качестве побочного продукта получения диарилкарбоната алкиларилкарбоната, которые отбирают в виде другого бокового потока дистилляционной колонны и, при необходимости, возвращают в другую(ие) реакционную(ые) колонну (колонн) технологической стадии (b).

9. Способ по п.7, отличающийся тем, что под дистилляционной колонной подразумевают колонну с разделительной стенкой.

10. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что выделенный на технологической стадии (c) диалкилкарбонат, при необходимости после реализуемой дополнительной очистки, возвращают в первую реакционную колонну.

11. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что ароматическое(ие) гидроксисоединение(я), выделенное(ые) из содержащих ароматическое(ие) гидроксисоединение(я) паров на технологической(их) стадии(ях) выделения соединений с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диалкилкарбоната и алкиларилкарбоната, образующегося во время получения диарилкарбоната, возвращают в первую реакционную колонну, причем содержащие ароматическое(ие) гидроксисоединение(я) пары полностью или частично отбирают из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны технологической стадии (b), при необходимости после реализуемой конденсации по меньшей мере в одном конденсаторе.

12. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что содержащие ароматическое(ие) гидроксисоединение(я) пары, отбираемые из верхней части по меньшей мере одной реакционной колонны технологической стадии (b), при необходимости после реализуемой по меньшей мере в одном конденсаторе конденсации, направляют по меньшей мере на одну другую технологическую стадию, оснащенную по меньшей мере двумя дистилляционными колоннами, причем кубовый продукт из первой дистилляционной колонны подают во вторую дистилляционную колонну.

13. Способ по п.11, отличающийся тем, что ароматическое(ие) гидроксисоединение (я), выделенное(ые) на технологической(их) стадии(ях) выделения соединений с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диалкилкарбоната и алкиларилкарбоната, образующегося во время получения диарилкарбоната, отбирают в качестве кубового продукта единственной первой дистилляционной колонны или в качестве бокового потока второй или другой дистилляционной колонны.

14. Способ по п.11, отличающийся тем, что отбираемый из верхней части первой дистилляционной колонны продукт содержит диалкилкарбонат и полностью или частично поступает на оснащенную по меньшей мере одной дистилляционной колонной технологическую стадию (с) для выделения алкилового спирта.

15. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что по меньшей мере одна из реакционных колонн и/или по меньшей мере одна из дистилляционных колонн снабжена одним или несколькими встроенными головными конденсаторами, причем отношение диаметра (d) паропровода между колонной и головным(и) конденсатором(ами) к диаметру (D) колонны составляет от 0,2 до 1.

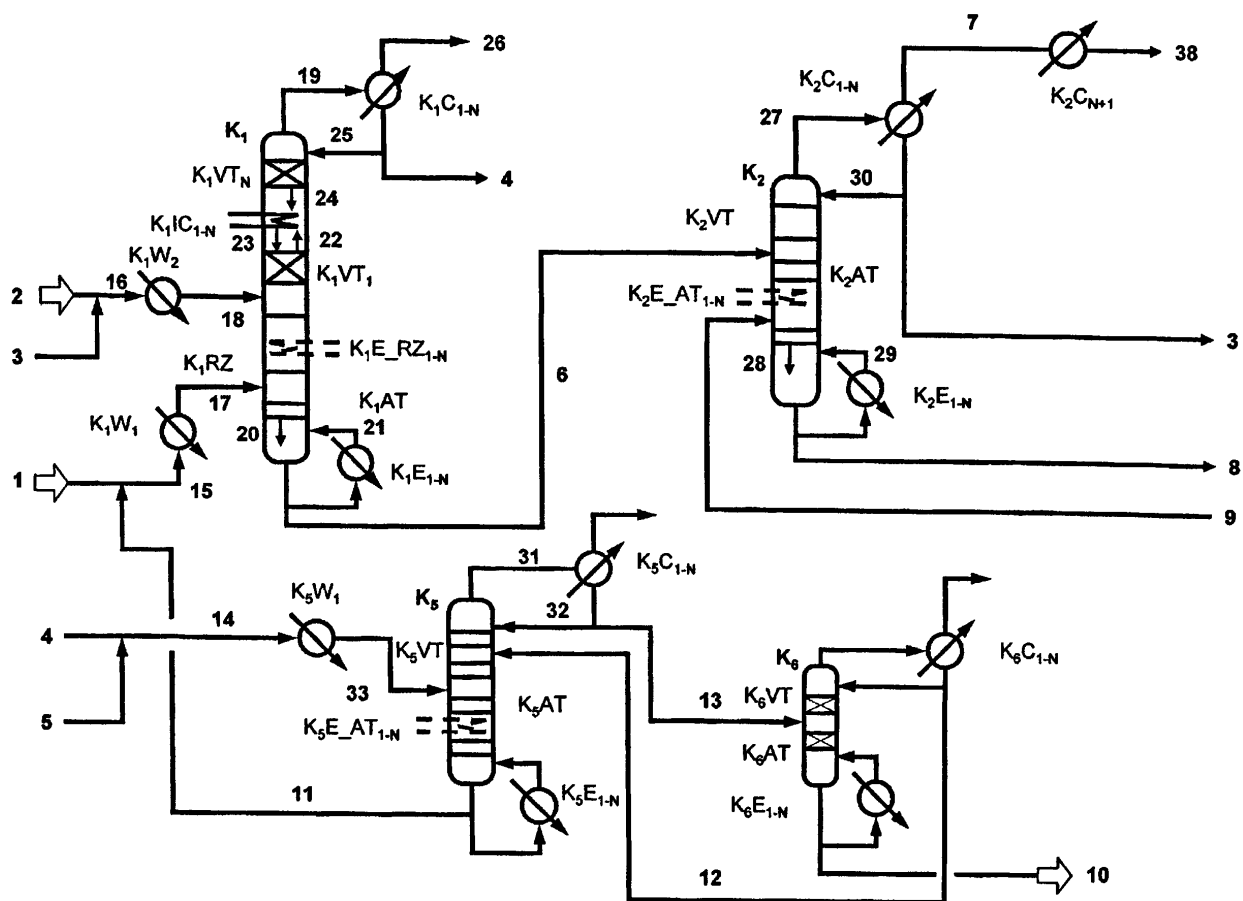
16. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что трубопроводы и агрегаты для пропускания смесей с характеристической точкой выше 30°C, предпочтительно выше 40°C, нагревают до температур, превышающих указанную характеристическую точку.

17. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что

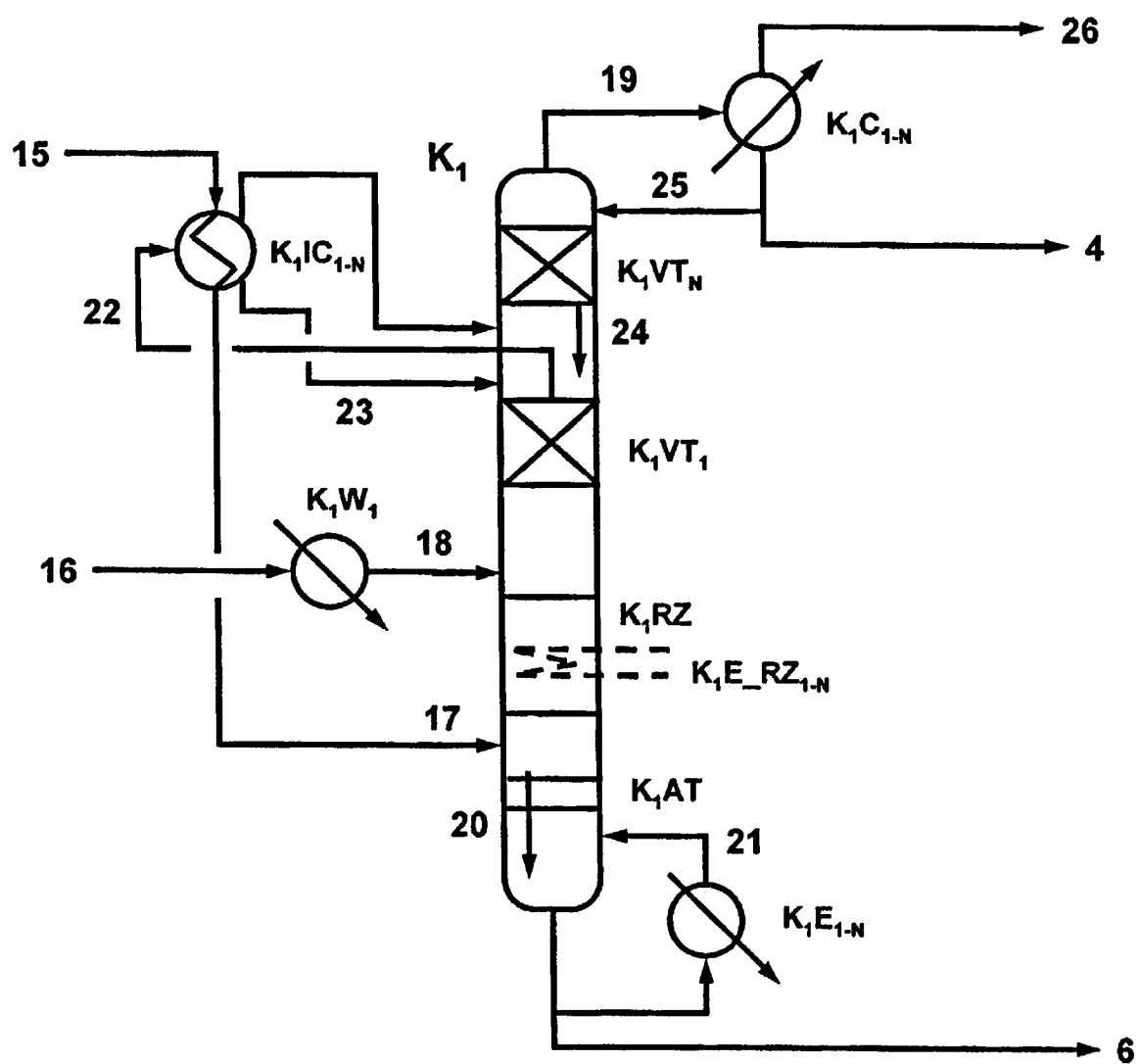
а) из кубового продукта по меньшей мере одной дистилляционной колонны технологической стадии (е) получают содержащий катализатор поток, который, при необходимости после реализуемой дополнительной очистки, полностью или частично возвращают в процесс предпочтительно на технологическую стадию (а),

б) по меньшей мере в одной дистилляционной колонне технологической стадии (е) получают поток, содержащий ароматическое(ие) гидроксисоединение(я) и алкиларилкарбонат, который полностью или частично возвращают в процесс предпочтительно на технологическую стадию (а) или (б), и

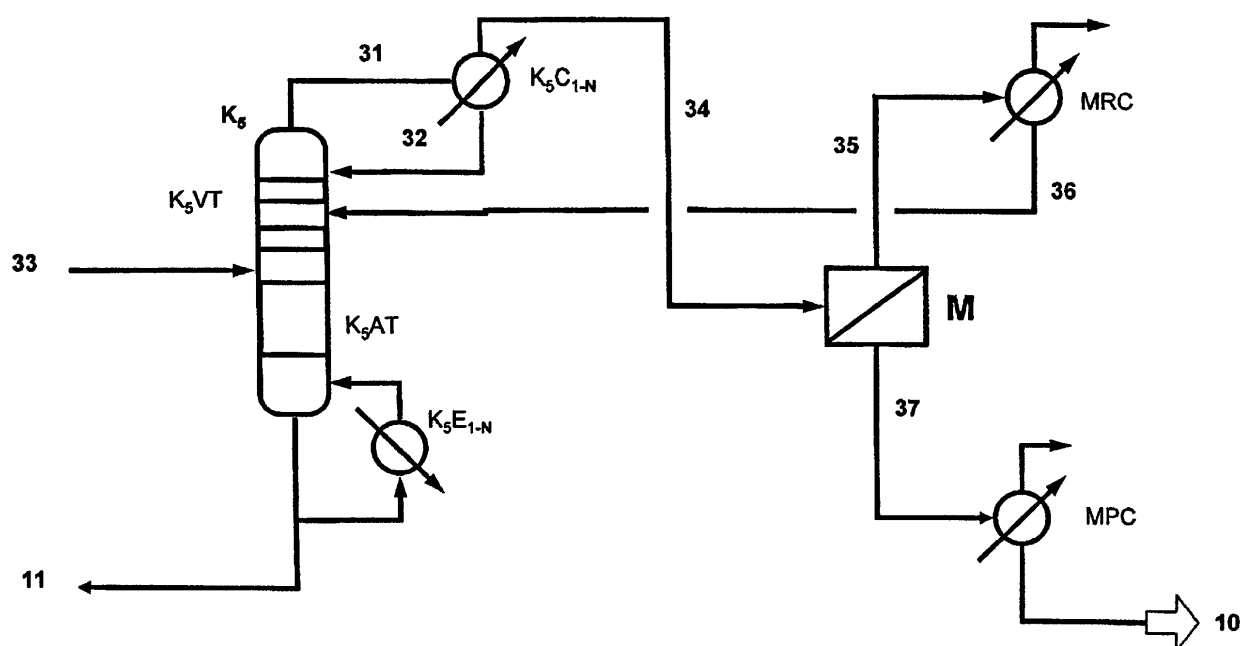
с) по меньшей мере из одной дистилляционной колонны технологической стадии (е) из процесса совместно или по отдельности, полностью или частично выводят соединения с температурой кипения, превышающей точку кипения диарилкарбоната, и соединения с температурой кипения, находящейся в интервале между точками кипения диалкилкарбоната и алкиларилкарбоната, образующегося во время получения диарилкарбоната.



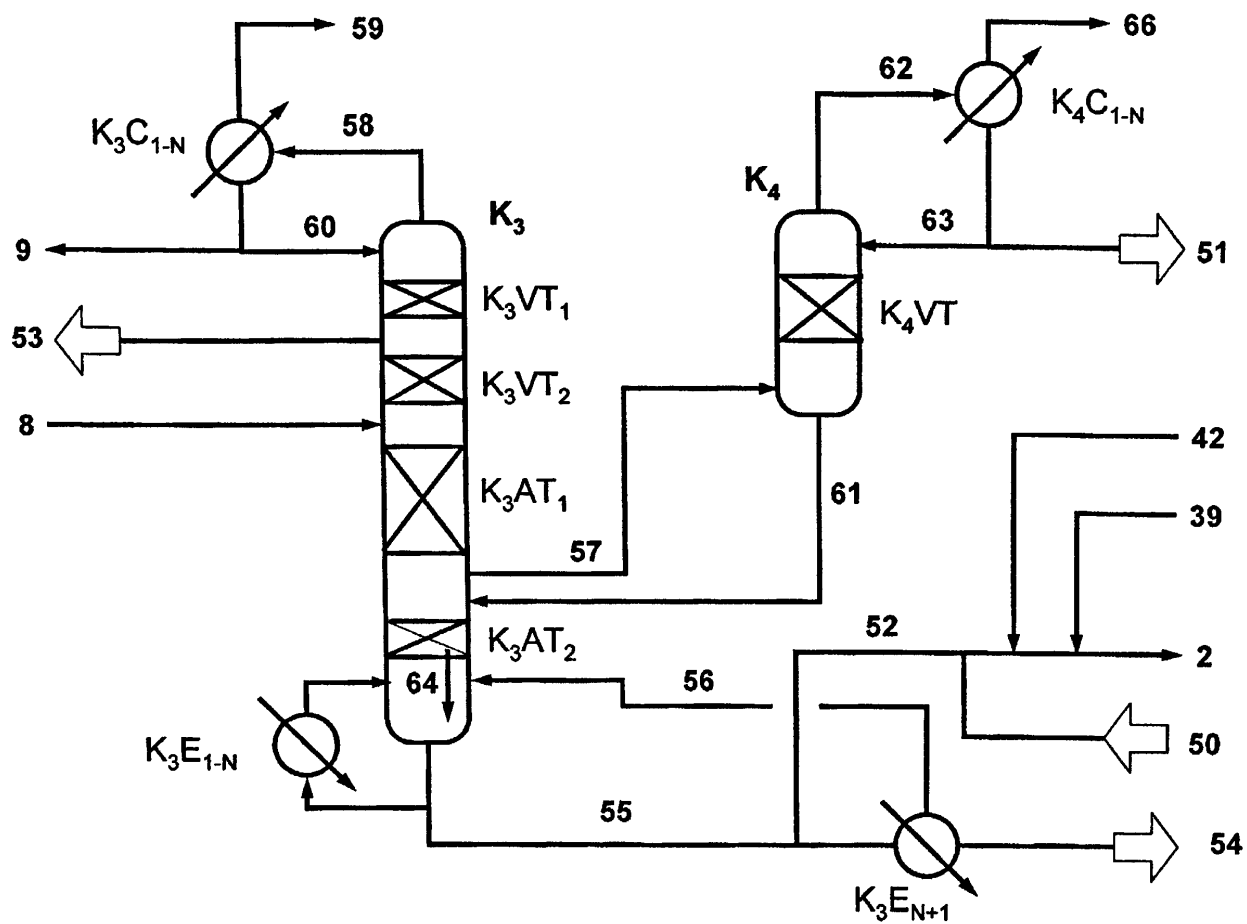
Фиг. 1



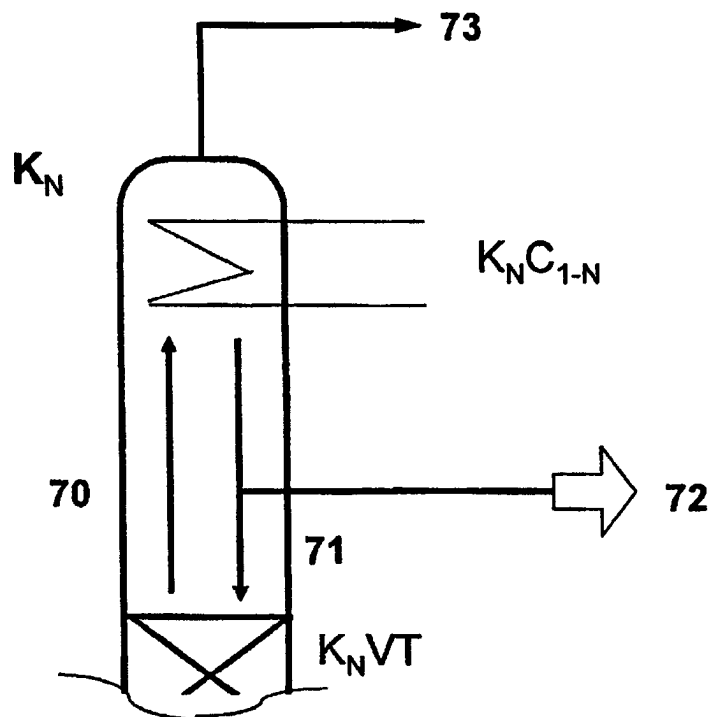
Фиг. 2



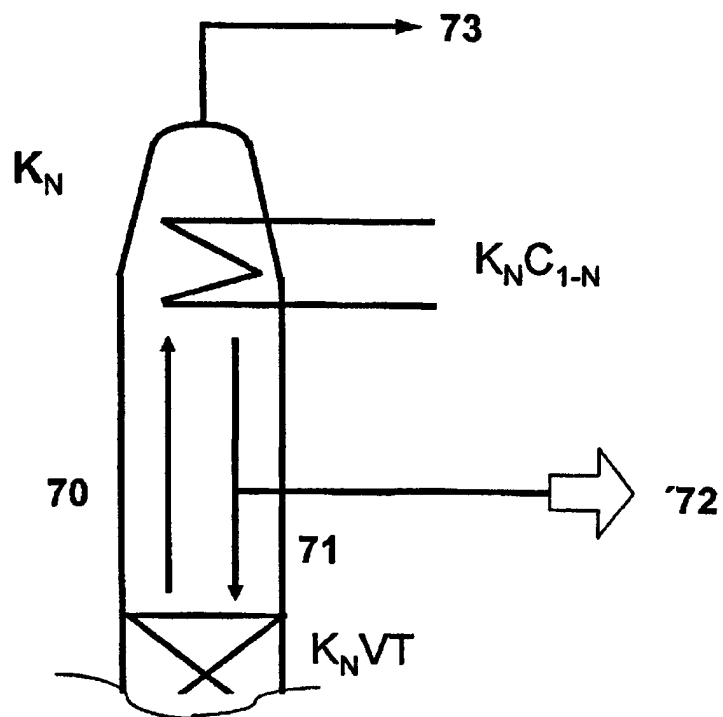
Фиг. 3



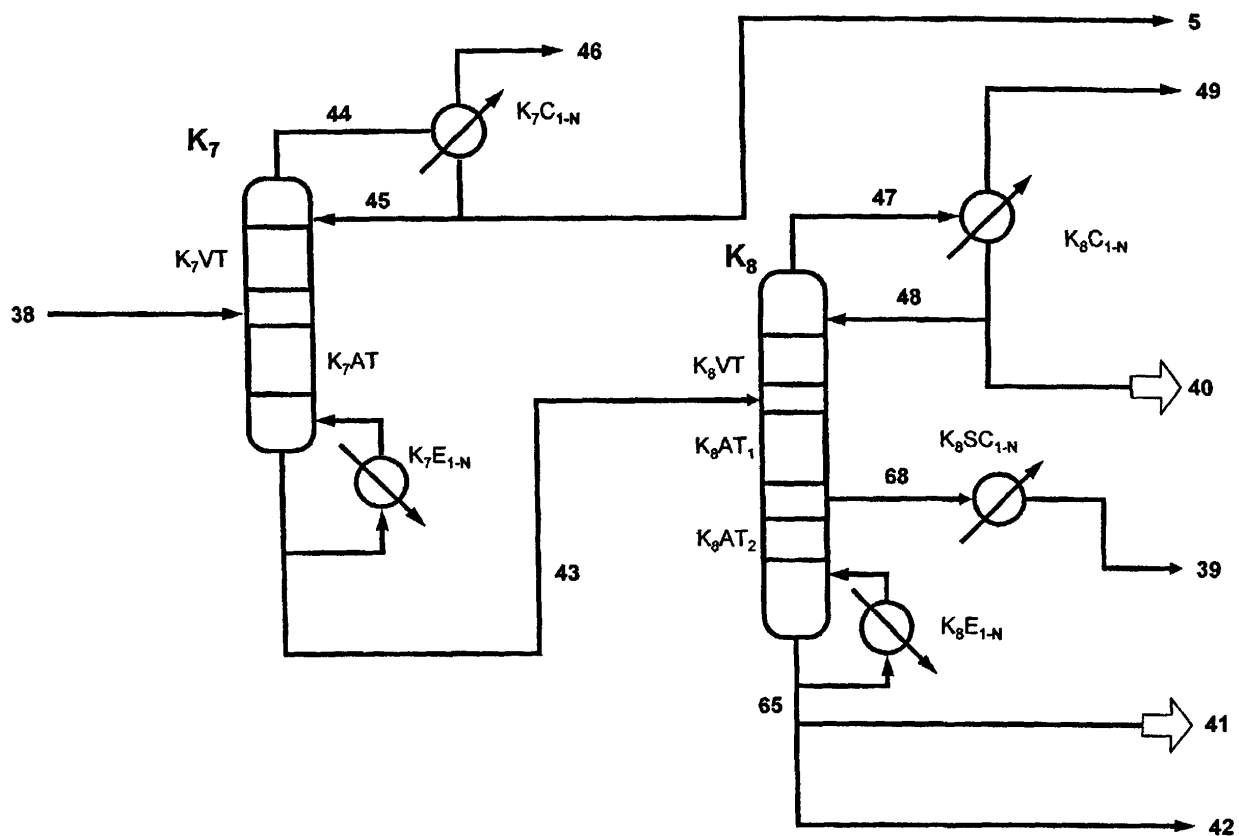
Фиг. 4



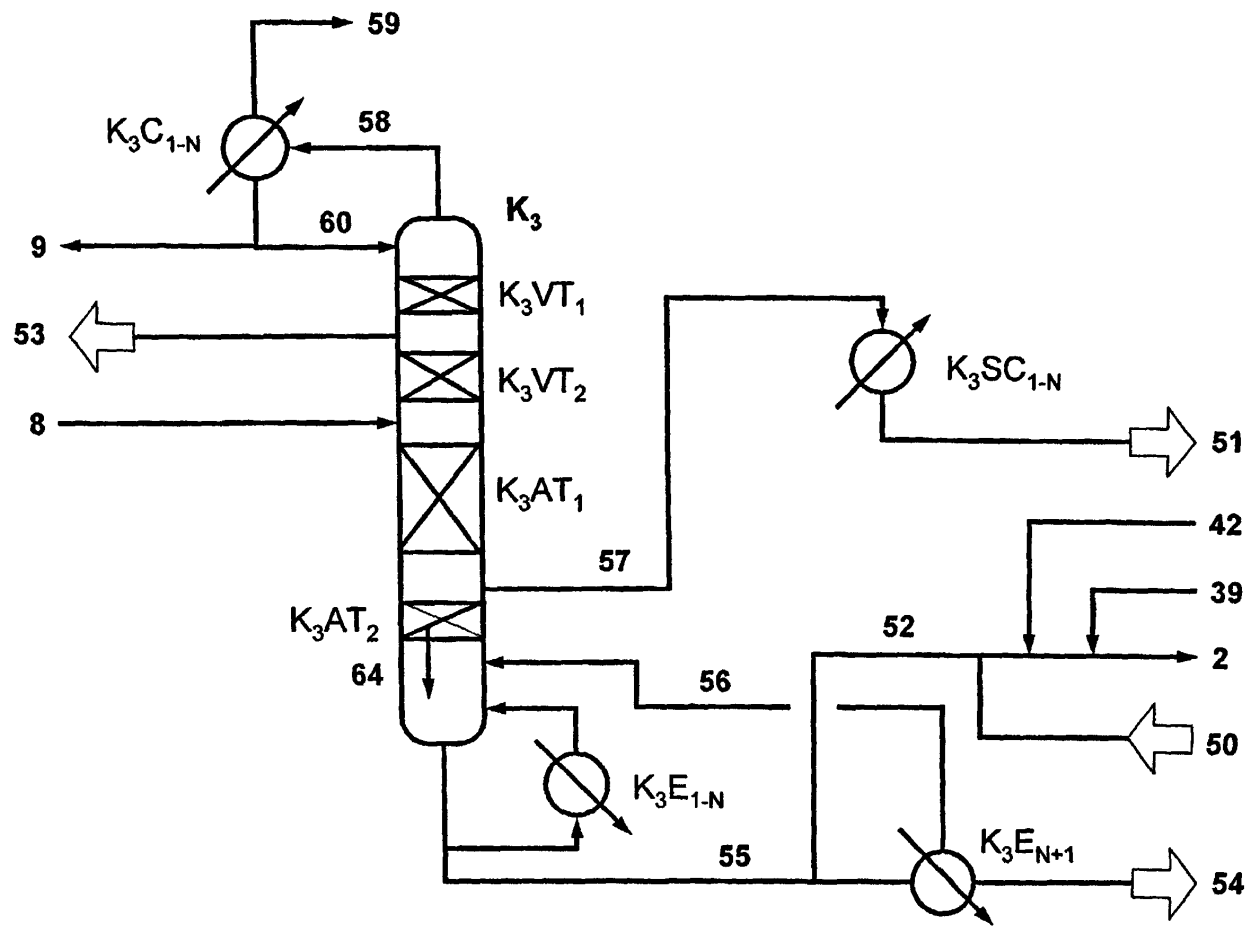
Фиг. 5а



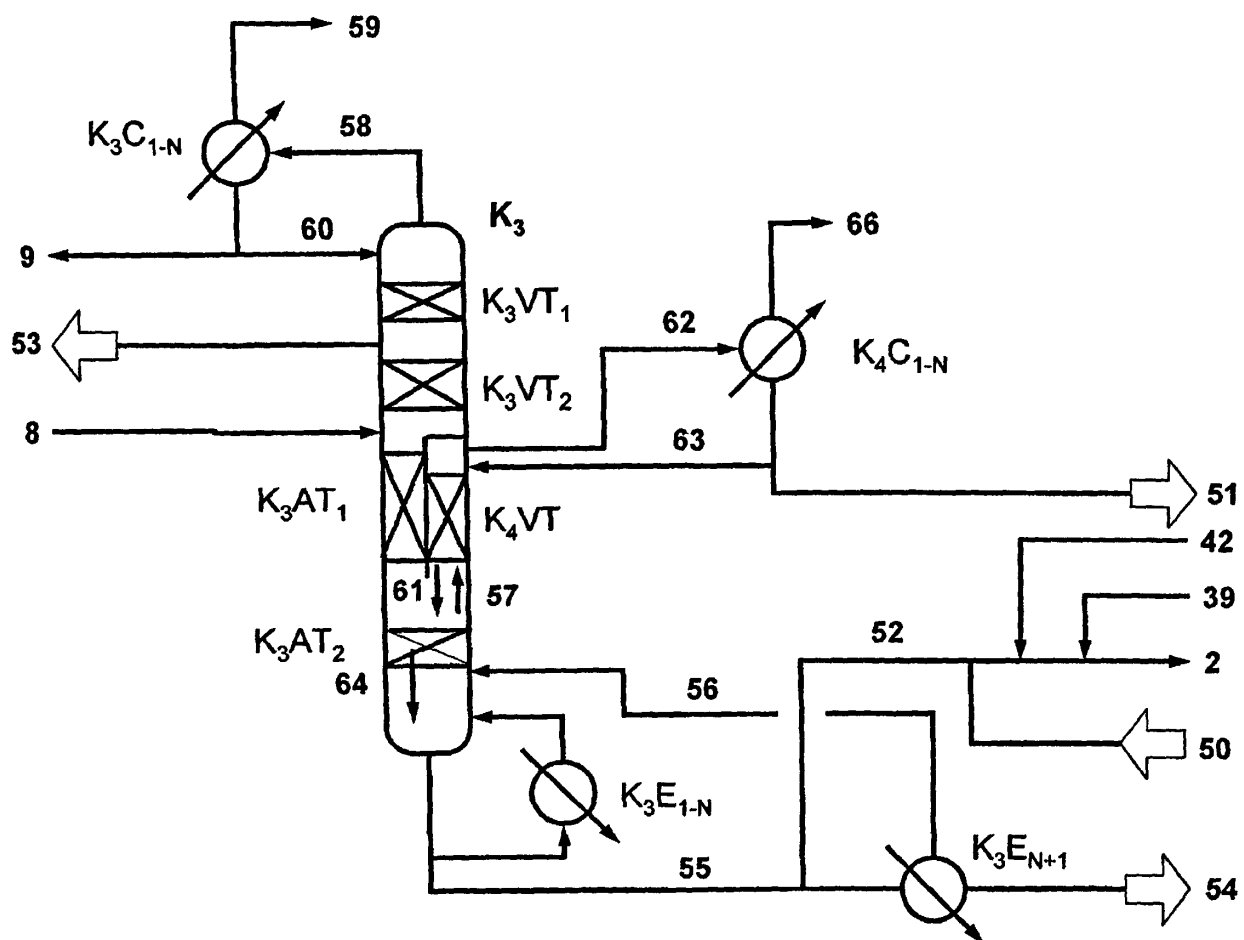
Фиг. 5b



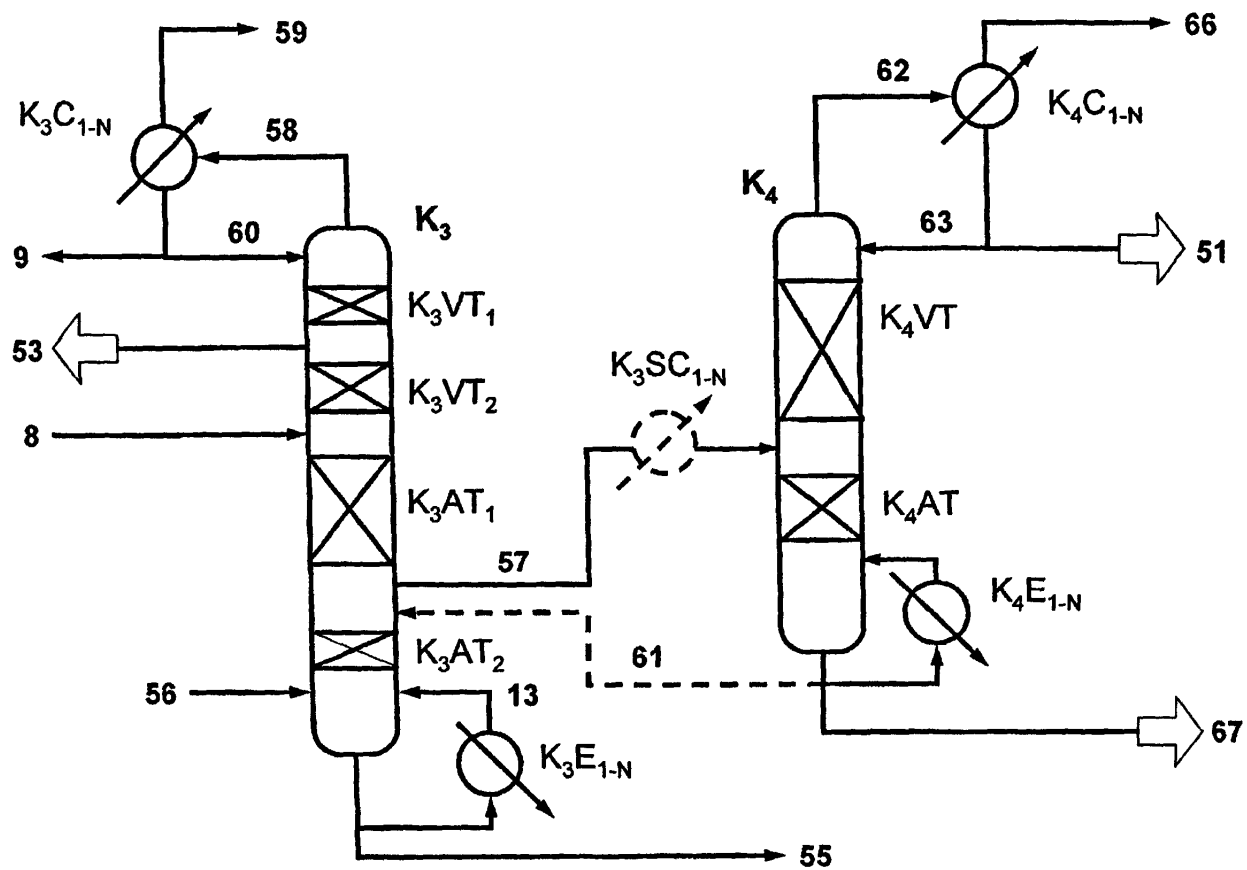
Фиг. 6



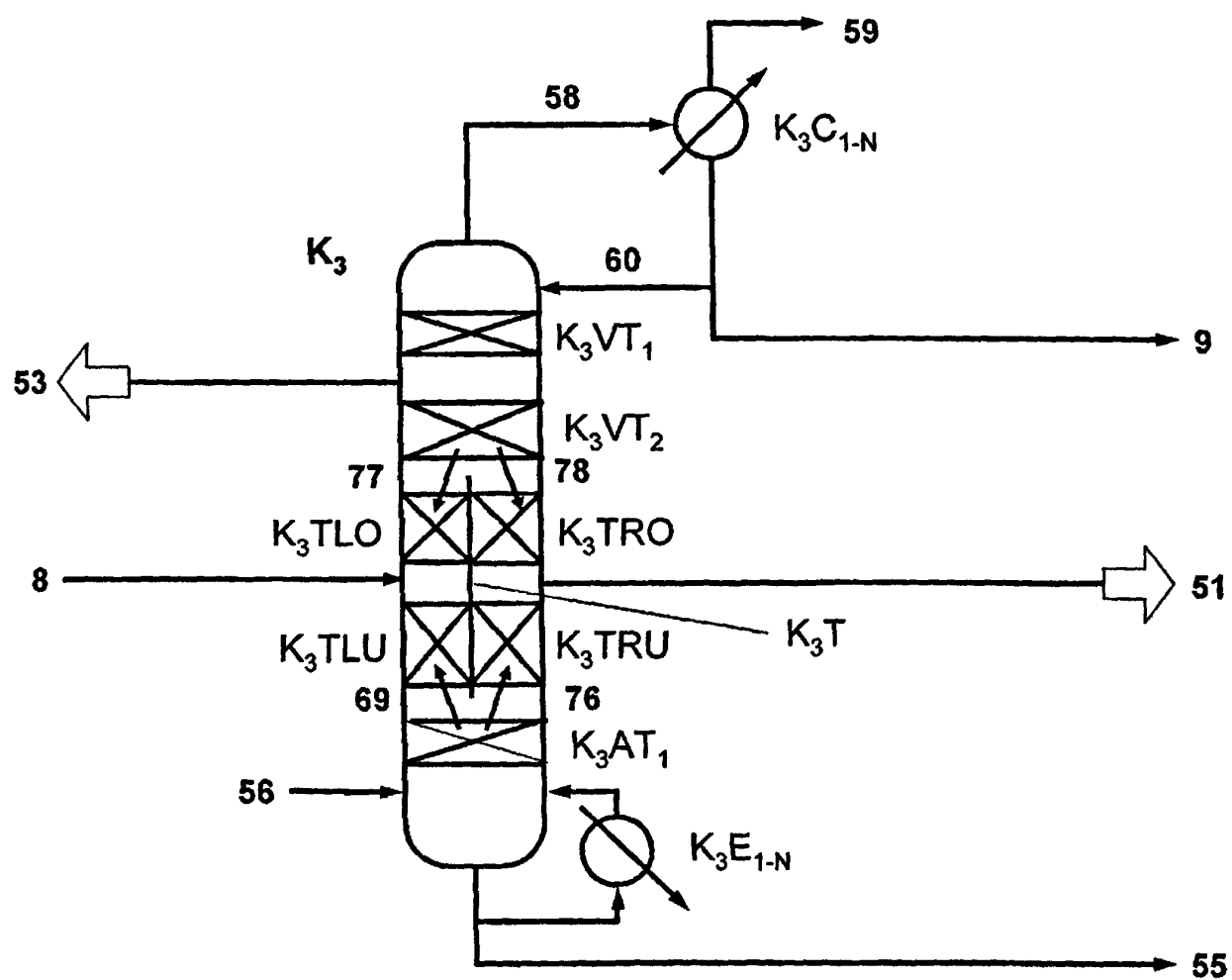
Фиг. 7



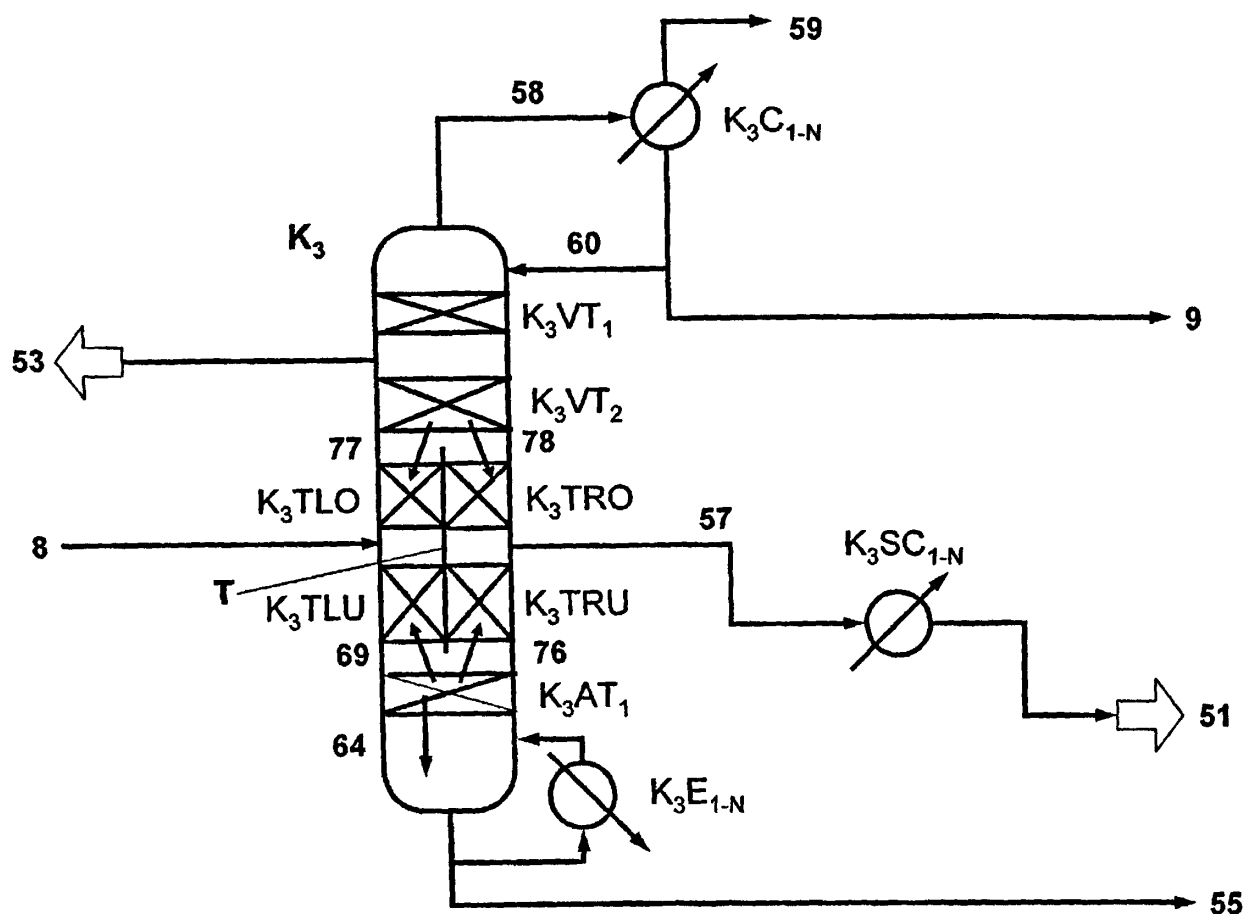
Фиг. 8



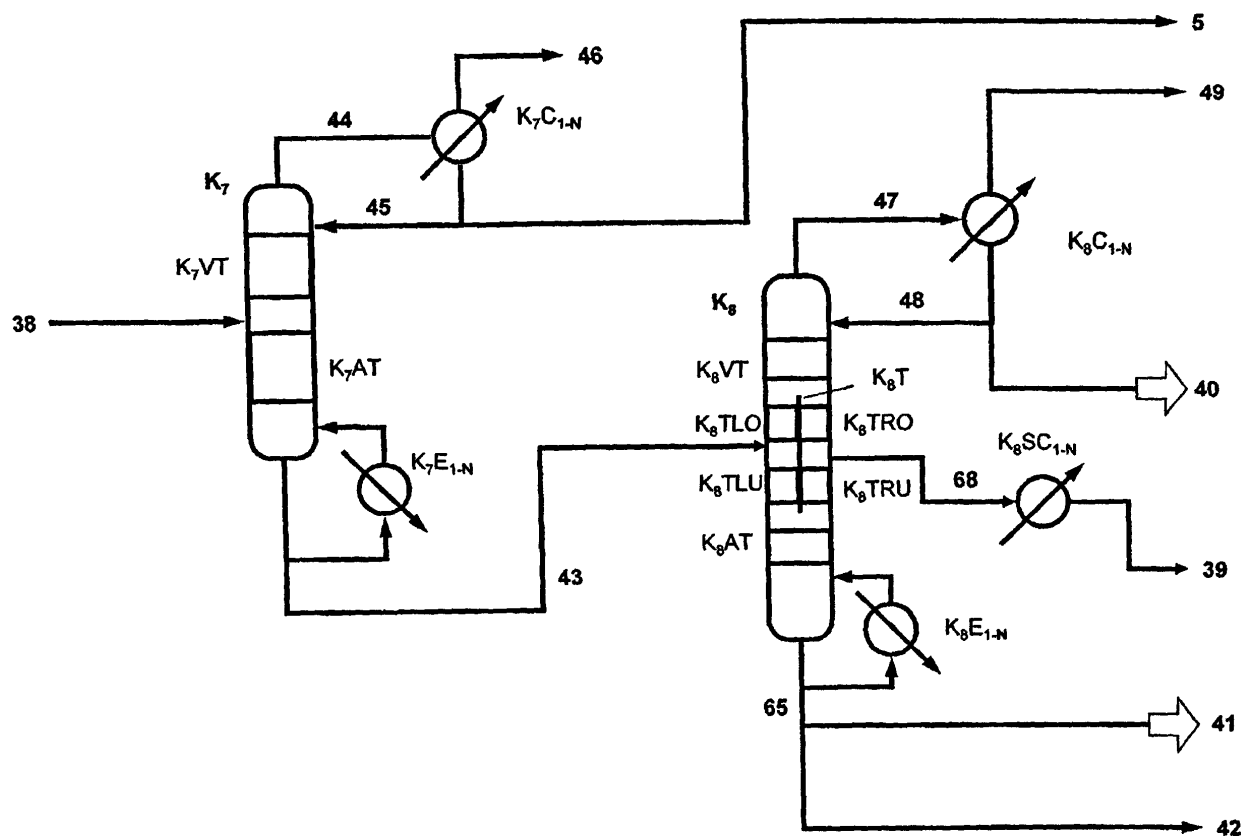
Фиг. 9



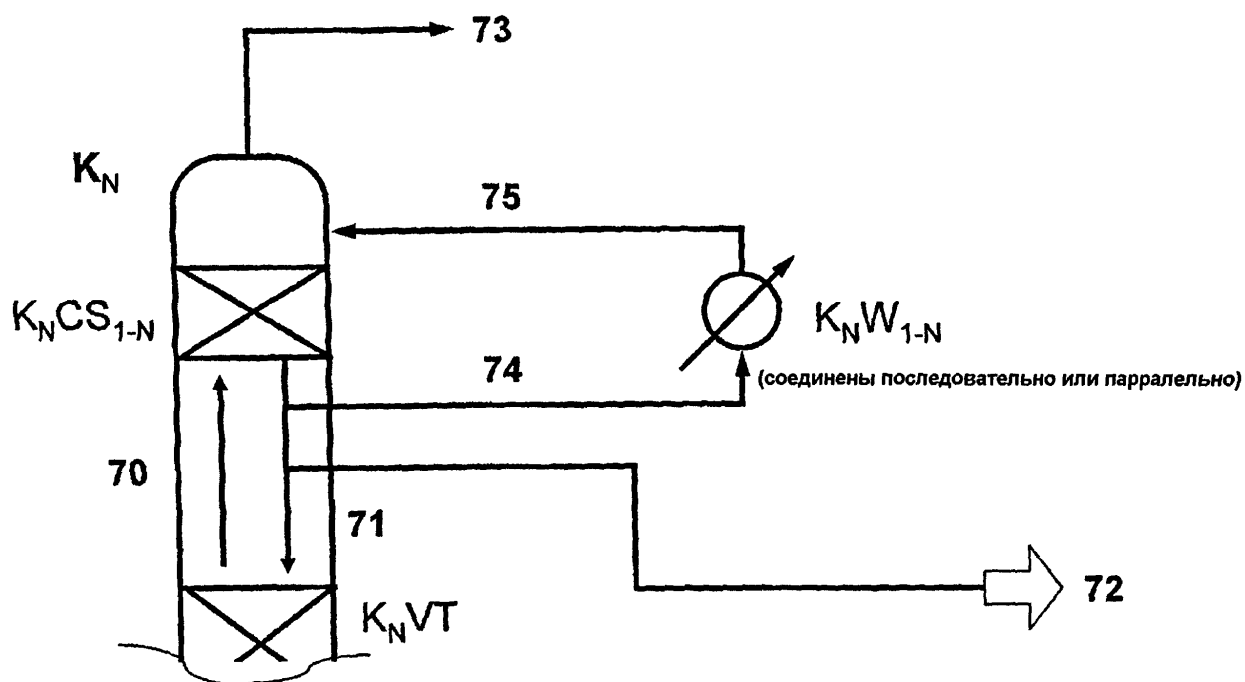
Фиг. 10



ФИГ. 11



ФИГ. 12



Ф

