

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 99813546.1

[51] Int. Cl.

C07C 68/00 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 100341843C

[22] 申请日 1999.6.21 [21] 申请号 99813546.1

[30] 优先权

[32] 1998. 9.25 [33] US [31] 09/160929

[86] 国际申请 PCT/US1999/013966 1999.6.21

[87] 国际公布 WO2000/018719 英 2000.4.6

[85] 进入国家阶段日期 2001.5.21

[73] 专利权人 通用电气公司

地址 美国纽约州

[72] 发明人 R·A·巴蒂斯塔

F·S·-C·罗

R·L·塔特尔森

[56] 参考文献

US5498742A 1996.3.12

CN1112107A 1995.11.22

EP0450442A 1991.10.9

审查员 陈俊霞

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

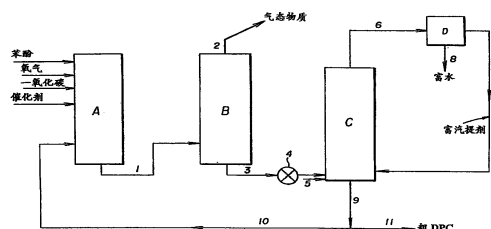
权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图 1 页

[54] 发明名称

从化学反应中分离并去除不要的水的方法

[57] 摘要

一种改进的连续的从生产有机碳酸酯(特别是碳酸二苯酯)的工艺过程中除水的方法:用气态的可冷凝的汽提剂处理反应含水的产物并循环大部分含水少的反应产物回到反应中来生产有机碳酸酯。汽提剂(优选正戊烷)在从水汽提步骤去除的过程中凝结并循环回水汽提步骤。



1.一种连续的通过化学反应制备有机碳酸酯的方法，其中不要的水至少以副产物形式存在，所述方法包括连续从化学反应残余物中去除不要的水分，改进包括以下步骤：(1)使来自化学反应的含水的反应物残余物与惰性的、基本是气态的可冷凝汽提剂接触；(2)从汽提剂接触步骤回收基本脱水的包含反应物残余物的液相和气态的富汽提剂/水相；(3)去除气态的富汽提剂/水相；(4)凝结气态富汽提剂/水相，形成两个不混溶的相：富汽提剂相和富水相；(5)分离富汽提剂相和富水相；(6)循环汽提剂相到汽提步骤(1)；和(7)循环至少大部分的基本上脱水的反应物液态残余物到化学反应中，其中所述惰性汽提剂 (1)在除水阶段或在脱水的液体循环回反应步骤时不会导致不需要的反应；(2)在包括汽提剂的成分的凝固温度之上时是可凝结的；(3)液相时基本上与水是不混溶的；并且(4)在汽提步骤的操作温度和压力下主要是蒸汽，其中化学反应是在催化剂的存在下使芳族羟基化合物与一氧化碳和氧气发生氧化反应来制备有机碳酸酯的反应，其中部分脱水的液态反应物残余物从工艺过程中去除，并通过提纯含有机碳酸酯的脱水的液态残余物回收有机碳酸酯，并且所述有机碳酸酯的公式如下：



其中 R 是独立的 C₆-C₁₂ 芳基。

2.权利要求 1 的方法，其中汽提剂在循环回汽提步骤前进行干燥。

3.权利要求 1 的方法，其中碳酸酯是碳酸二苯酯。

4.权利要求 1 的方法，其中改进包括如下步骤：(1)在催化剂的存在下使芳族羟基化合物与一氧化碳和氧气反应制备有机碳酸酯；(2)将步骤(1)的反应产物送料至汽提塔；(3)在汽提塔中使步骤 1 的反应物残余物与可冷凝的惰性水汽提剂相接触，所述汽提剂在汽提塔所用的温度和压力下为基本气态，在汽提塔中形成脱水液相和气态的汽提剂/水

相; (4)分离脱水液相和富汽提剂/水相; (5)凝结气态的富汽提剂/水相, 形成两个不混溶的相: 其一包含富汽提剂相, 另一包含富水相; (6)分离步骤 5 形成的汽提剂相并使汽提剂相循环返回到汽提步骤; (7)循环步骤 3 中脱水液相的大部分回反应步骤 1; 和(9)分离步骤 3 中脱水液相的小部分以进一步回收有机碳酸酯。

5.权利要求 4 的方法, 其中汽提剂是正戊烷。

6.权利要求 4 的方法, 其中制备有机羟基化合物的反应温度为 30 °C 到 200 °C, 压力为 1 巴到 150 巴; 水汽提步骤的压力为 0.1 到 20 巴, 温度低于 100 °C。

7.权利要求 4 的方法, 其中在水汽提步骤中去除了至少 75%重量的水。

8.权利要求 6 的方法, 其中去除了至少 95%重量的水。

9.权利要求 4 的方法, 其中凝结的汽提剂在循环回汽提步骤前通过蒸馏来进一步干燥至较低的含水量。

10.权利要求 4 的方法, 其中蒸馏在步骤 (9) 分离的较少部分的基本上脱水的液相来回收有机碳酸酯。

11.权利要求 10 的方法, 其中有机碳酸酯是碳酸二苯酯。

从化学反应中分离并去除不要的水的方法

发明领域

本发明涉及一种改进的新的从生产产物的化学反应中去除不必要的水的方法，水在这种化学反应中对于方法和/或由其产生的产物是有害的。特别产物是碳酸酯，更特别是碳酸二芳基酯，由醇类的羰基化作用制备而得，如使有机羟基化合物与一氧化碳和氧气在通常含有元素周期表中 VIII(b)族的贵金属的催化剂和辅催化剂的存在下反应。本发明的方法是连续方法，并且使用了一种特殊的可冷凝的水汽提剂。该方法基本上包括运用特殊的汽提剂从化学反应残余物中去除大量的水(即脱水作用)随后循环残余物的余量到反应步骤来生产产物(如碳酸酯)的化学反应。例如当制备碳酸二芳基酯时，优选碳酸二芳基酯为碳酸二苯酯。

发明背景

一种制备有机碳酸酯的方法是已知的直接的程序，该程序包括芳族羟基化合物与一氧化碳和氧气在贵金属的催化剂和辅催化剂的存在下的氧化反应。贵金属催化剂是第 VIII(b)族的元素，通常优选使用钯。通常用的辅催化剂是各种不同氧化态的锰盐或钴盐。除了这些辅催化剂，还可使用碱、季铵盐和干燥剂。也可以使用溶剂如二氯甲烷。

然而，已经明确了在醇类的羰基化反应来制备碳酸二芳基酯的反应系统中去除水导致高的速率、所需碳酸酯产物的高选择性和降低的各种催化剂的老化。

从以醇类合成有机碳酸酯中除水的技术已在先有技术公开了。几个这样的方法包括固体干燥剂的吸附(美国专利第 5,399,734 号和

EPO 0085347)、蒸馏(JP04257546 和 JP04261142)和采用未反应的气态反应剂或惰性气态反应剂在反应器内的汽提(U.S 5,498,742)。但是,这些先有技术方法有一定的缺点。固体干燥剂(如分子筛)的吸附,就其本质而言,是一种必须定期更换或在高温下再生分子筛以保证除水能力的分批法。这在工业实践中并不经济。

蒸馏的使用,虽然可以是连续的,因其必须进行反应混合物的加温和加压以引起水的蒸发,所以并不合乎要求。

如前面所公开的,与本发明相比,上述反应室内的气态汽提具有不足之处,理由如下: 1) 用惰性组分汽提稀释了反应气体,导致较低的反应器生产率; 2) 在所引用的专利中,惰性组分的汽提还限于30%的惰性组成,不如现发明公开的在分开的容器中高达100%的惰性气体的汽提; 3) 在反应器中的汽提限制了系统总的生产率,因为不能同时达到最佳的汽提和最佳的反应温度、压力条件; 4) 引用专利中所讲授的没有描述到可冷凝的汽提剂的使用,因而在去除水之后再压缩不可冷凝的汽提气体至反应压力时,需要显著的能源消耗; 和 5) 引用专利中从汽提气体中吸收或吸附或优选凝结水不如本发明公开的液-液分离水的相对低的设备和操作成本那样经济。

发明综述

本发明涉及以下的技术方案:

1. 一种连续的通过化学反应制备有机碳酸酯的方法,其中不要的水至少以副产物形式存在,所述方法包括连续从化学反应残余物中去除不要的水分,改进包括以下步骤: (1)使来自化学反应的含水的反应物残余物与惰性的、基本是气态的可冷凝汽提剂接触; (2)从汽提剂接触步骤回收基本脱水的包含反应物残余物的液相和气态的富汽提剂/水相; (3)去除气态的富汽提剂/水相; (4)凝结气态富汽提剂/水相,形成两个不混溶的相: 富汽提剂相和富水相; (5)分离富汽提剂相和富水相; (6)循环汽提剂相到汽提步骤(1); 和(7)循环至少大部分的基本上脱水的反应物液态残余物到化学反应中,其中所述惰性汽提剂 (1)在除水阶段或在脱水的液体循环回反应步骤时不会导致不需要的反应; (2)在包括汽提剂的成分的凝固温度之上时是可凝结的;

(3)液相时基本上与水是不混溶的；并且(4)在汽提步骤的操作温度和压力下主要是蒸汽，其中化学反应是在催化剂的存在下使芳族羟基化合物与一氧化碳和氧气发生氧化反应来制备有机碳酸酯的反应，其中部分脱水的液态反应物残余物从工艺过程中去除，并通过提纯含有机碳酸酯的脱水的液态残余物回收有机碳酸酯，并且所述有机碳酸酯的公式如下：



其中 R 是独立的 $\text{C}_6\text{--C}_{12}$ 芳基。

2.技术方案 1 的方法，其中汽提剂在循环回汽提步骤前进行干燥。

3.技术方案 1 的方法，其中碳酸酯是碳酸二苯酯。

4.技术方案 1 的方法，其中改进包括如下步骤：(1)在催化剂的存在下使芳族羟基化合物与一氧化碳和氧气反应制备有机碳酸酯；(2)将步骤(1)的反应产物送料至汽提塔；(3)在汽提塔中使步骤 1 的反应物残余物与可冷凝的惰性水汽提剂相接触，所述汽提剂在汽提塔所用的温度和压力下为基本气态，在汽提塔中形成脱水液相和气态的汽提剂/水相；(4)分离脱水液相和富汽提剂/水相；(5)凝结气态的富汽提剂/水相，形成两个不混溶的相：其一包含富汽提剂相，另一包含富水相；(6)分离步骤 5 形成的汽提剂相并使汽提剂相循环返回到汽提步骤；(7)循环步骤 3 中脱水液相的大部分回反应步骤 1；和(9)分离步骤 3 中脱水液相的小部分以进一步回收有机碳酸酯。

5.技术方案 4 的方法，其中汽提剂是正戊烷。

6.技术方案 4 的方法，其中制备有机羟基化合物的反应温度为 30°C 到 200°C ，压力为 1 巴到 150 巴；水汽提步骤的压力为 0.1 到 20 巴，温度低于 100°C 。

7.技术方案 4 的方法，其中在水汽提步骤中去除了至少 75%重量的水。

8.技术方案 6 的方法，其中去除了至少 95%重量的水。

9.技术方案 4 的方法，其中凝结的汽提剂在循环回汽提步骤前通过蒸馏来进一步干燥至较低的含水量。

10.技术方案 4 的方法，其中蒸馏在步骤 (9) 分离的较少部分的基本上脱水的液相来回收有机碳酸酯。

11.技术方案 10 的方法，其中有机碳酸酯是碳酸二苯酯。

本发明涉及一种改进的在连续制备化学产物的过程中连续去除水的方法，在这样的反应中，大量水的存在(尤其当水是反应副产物时)，对方法的效率和/或反应的产物产生有害的影响。本发明的方法广泛涉及从化学反应中(其中不必要的水是反应副产物)制备任何产物。特别考虑通过有机羟基化合物(如苯酚)与一氧化碳和氧气在催化系统的存在下反应然后从反应中去除大部分水分，并使基本上无水的物质循环到基本反应来制备碳酸酯，尤其是二芳基碳酸酯，更特别是碳酸二苯酯。系统中大量水的存在影响反应速度、想要的终产物(如碳酸酯产物)的选择性和反应所用的催化剂种类的老化。本发明的实践中去除的水的量至少大约是汽提之前反应介质中水的重量的 75%(重量)，优选至少 90%(重量)，更特别地至少 95%(重量)。

本发明连续的方法包括步骤有：1)以化学反应(至少以副产物的形式产生不必要的水)制备化学产物；2)分离反应产生的两相(包括液相和蒸汽相)，其中液相包括反应剂的产物、水、催化剂和其他成分；蒸汽相包括挥发性的气体；3)排放蒸汽相到大气中；4)将液相进料到水汽提设备，在汽提设备中通过运用特殊的可冷凝汽提剂将大量的水从液相去除；5)分离从汽提设备出来的流出物，它主要包括脱水的液相和富汽提剂/水蒸汽相；6)循环部分脱水的液相到上面(1)的反应步骤；7)凝结富汽提剂/水蒸汽相，形成两相，一个主要是水相，另一个主要是汽提剂相；8)分离汽提剂相；和 9)循环汽提剂到汽提步骤。

根据本发明优选的方法，其中制备有机羟基化合物的反应温度为 30℃到 200℃，压力为 1 巴到 150 巴；水汽提步骤的压力为 0.1 到 20 巴，温度低于 100℃。

根据本发明另一优选的方法，其中去除了至少 95%重量的水。

根据本发明另一优选的方法，其中蒸馏较少部分的基本上脱水的液相来回收有机碳酸酯。

发明详述

本发明涉及一种连续的改进的以化学反应制备产物的方法，其中不需要的或有害的水至少是反应的副产物。优选反应制备下式有机碳酸酯：



其中 R 是独立的未被取代的或已取代的 C-6 - C-12 的芳基，优

选未被取代的或已取代的 C-12 的芳基,更特殊的是苯基。使如 R-OH 的芳族羟基化合物(其中 R 有上面所述的意思)与一氧化碳和氧气在催化剂如贵金属催化剂(周期表 VIII(b)族的贵金属化合物)的存在下来进行反应。任选的,也可在反应中应用辅催化剂和/或季铵盐来制备有机碳酸酯。反应残余物包括有机碳酸酯(优选碳酸二苯酯(以下 DPC))、水和其他成分。对本发明方法的改进是使用特殊的汽提剂而去除了不必要的水或汽提剂的证实。去除绝大部分的水后,部分反应残余物循环到基本反应过程中。

本发明涉及一种改进的连续的从化学反应的过程中连续地去除水的方法,在这样的反应中,大量水的存在,对化学反应的方法和/

或反应产生的终产物有坏的影响。优选连续的方法是通过有机羟基化合物与一氧化碳和氧气在催化系统的存在下反应，然后去除水生产芳族碳酸酯特别是碳酸二苯酯，之后，其中的改进包括连续去除水：应用特殊的可冷凝的水汽提剂；回收基本脱水的芳族碳酸酯、苯酚、催化剂和其他成分的混合物；循环部分基本脱水反应混合物到基本的反应步骤；去除另一部分反应混合物以回收碳酸酯；回收并凝结水汽提剂和循环水汽提剂到水汽提步骤。

可用于制备本发明碳酸酯方法的芳族羟基化合物有单羟基或多羟基化合物诸如苯酚、邻-、间-或对-甲酚、邻-、间-或对-氯酚、邻-、间-或对-乙基苯酚、邻-、间-或对-丙基苯酚、邻-、间-或对-甲氧基苯酚、2,6-二甲基苯酚、2,4-二甲基苯酚、3,4-二甲基苯酚、1-萘酚和2-萘酚、二甲苯酚、间苯二酚、对苯二酚和双酚 A。特别优选芳族有机单羟基化合物，最优选苯酚。如果芳族羟基化合物有取代基，取代基通常是 1 或 2 个，优选 C-1 到 C-4 的烷基、C-1 到 C-4 的烷氧基、氟、氯或溴。

这里用的催化剂可以是适合反应方法的贵金属催化剂，包括至少一种 VIII 族金属，优选钌。可用作催化剂的钌原料可以是元素形式，或钌的化合物。因此，可以用钌黑或元素钌在碳上的沉积物，也可以采用钌的化合物，如卤化物、硝酸盐、羧酸盐、氧化物和包括一氧化碳、胺、膦类或烯的化合物的络合物。优选的钌化合物是有机酸的钌(II)盐(包括 C-2 到 C-6 的脂肪酸的羧酸盐)。特别优选钌(II)的乙酸盐。也可以组合使用钌催化剂、四烷基铵的卤化物或四烷基磷的卤化物(如氯化物和溴化物，尤其是溴化物)。烷基卤化铵中的烷基是包含约 1-8 个碳原子的伯烷基和仲烷基，特别优选四正丁基溴化铵。也可以组合使用钌催化剂与四烷基铵的卤化物、至少一种醌和由所述醌还原产生的芳族二酚。优选 1,4-苯醌和对苯二酚。另外，也可使用诸如 1,2-醌和邻苯二酚、蒽醌、9,10-二羟基蒽和菲醌等的化合物。

在希望生成芳族有机碳酸酯(如碳酸二苯酯)的实例中,也可使用锰或钴辅催化剂。例如,已经发现钴或锰的化合物(如二价或三价的化合物)、盐(如卤化物和羧酸盐)以及与胺、二酮和一氧化碳的络合物是有效的。特别优选钴(II)的乙酸盐。已经发现使用钴(II)催化剂,可以达到最佳的选择性,也就是生成最佳量的芳族碳酸酯,同时生成最少量的芳族水杨酸酯。

钪催化剂的有效数量为如足够的量保证每 800-10,000 优选 5,000-10,000 摩尔芳族有机羟基化合物提供大约 1 克原子的钪。钪催化剂的其他成分,如每克原子的钪大约 0.1-5.0,优选约 0.5-1.5 克原子的锰或钴,和约 5 至 150 优选约 20-50 摩尔的四烷基卤化铵和大约 10-60 优选大约 25-40 摩尔的醌和/或其还原产物。

另一种可用的催化剂是氧化铅/六甲基溴化胍鎓(PbO/HEG Br)。

本发明可使用的季盐可以是诸如有机基团取代的铵盐或磷盐。按照本发明的方法,带有 C-6 到 C-10 的芳香基、C-7 到 C-12 的芳烷基和/或 C-1 到 C-20 的烷基作为有机基团,卤化物、四氟硼酸盐或六氟磷酸盐作为阴离子的铵盐和磷盐是合适的。按照本发明的方法,优选带有 C-6 到 C-10 的芳香基、C-1 到 C-12 的芳烷基和/或 C-1 到 C-20 的烷基作为有机基团和卤化物作为阴离子的铵盐,特别优选四丁基溴化铵。

这样的季盐的量是反应混合物重量的 0.1 至 50%(重量)。该量优选 0.5 至 15%(重量),特别优选 1 至 5%(重量)。

按照本发明的方法,如有需要,可以使用有机或无机碱或它们的混合物。可能提到的无机碱的例子(不限于本发明的方法)有碱金属的氢氧化物和碳酸盐、羧酸盐或弱酸的其他盐或碱金属盐或公式(II)的芳族羟基化合物,如碱金属酚盐。显然,按照本发明的方法,也可使用碱金属酚盐的水合物。可能提到的这样的水合物的例子是三水合苯酚钠。但是,加入的水量优选这样计算:每摩尔碱至多加 5 摩尔水。特别地,较高的水浓度会导致较差的转化率并分解产生的

碳酸酯。可能提到的有机碱(不限于本发明的方法)包括有 C6-C10 的芳香基、C6-C12 的芳烷基和/或 C1-C20 的烷基作为有机基团的叔胺或相当的吡啶碱或氢化了的吡啶碱(如三乙胺、三丙胺、三丁胺、三辛胺、苄基二甲胺、二辛基苄胺、二甲基苄乙胺、1-二甲氨基-2-苄基丙烷、吡啶、N-甲基哌啶、1,2,2,6,6-五甲基哌啶)。优选使用的碱是芳族羟基化合物的碱金属盐,特别优选也要转变为有机碳酸酯的芳族羟基化合物的碱金属盐。这些碱金属盐可以是锂盐、钠盐、钾盐、铷盐或铯盐。优选使用苯酚锂、苯酚钠、苯酚钾,特别优选苯酚钠。

可以将碱作为纯化合物以固体或熔融状态加入反应混合物。在本发明的另外一个实施方案中,碱以水溶液的形式加入反应混合物,溶液含 0.1 至 80%(重量),优选 0.5 至 65%(重量),特别优选 1 至 50%(重量)的碱。这里任选可用的溶剂是醇或酚(如要反应的苯酚)和惰性溶剂。可能提到的溶剂的例子有二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮(methylpyrrolidinone),二噁烷、叔丁醇、对异丙基苄醇、异戊醇、四甲基脲、二甘醇、卤代烃(例如氯苯或二氯苯)和醚。溶剂可以单独使用,也可以相互任意组合。

如果用碱,以独立的化学计量加入。钪和碱的比率优选这样:每摩尔钪使用 0.1 至 500,优选 0.5 至 200,特别优选 0.9 至 130 当量的碱。

尽管上面的描述涉及生产芳族羟基化合物(例如并优选的碳酸二苯酯)的反应方法,但本发明涉及唯一的连续的在制备产物的化学反应过程中去除不必要的水,其中不必要的水的存在对方法和/或反应产生的产物有影响。去除水的好处已在上文公开了。

本发明改进的连续方法包括以下步骤:引发化学反应制备化学产物,其中的反应残余物包含至少以副产物形式的水;使含水的反应残余物与特殊的可冷凝水汽提剂接触,(汽提剂的沸点低于任何给定的汽提步骤操作压力下的操作温度,并且与水不混溶);凝结汽提

剂；循环已凝结的汽提剂到汽提步骤；循环大部分的基本脱水或基本无水的反应残余物的混合物到基础的化学反应步骤；和回收少部分基本脱水的反应残余物以分离化学反应的产物。

优选的是，本发明改进的连续的方法涉及制备基本脱水或基本无水的芳香羟基化合物组合物，它从以下方面改进了方法：(1)在催化剂的存在下使芳香羟基化合物与一氧化碳和氧气反应产生有机羟基化合物；(2)使步骤(1)的含水的反应残余物及其他成分与在汽提步骤所用的温度和压力下主要是气态的可冷凝水汽提剂接触；(3)回收来自汽提步骤的基本已脱水的反应残余物的液相和主要是富汽提剂/水相的气相；(4)分离上面(3)所说的两相；(5)凝结富汽提剂/水相形成两相：汽提剂相和水相；(6)循环汽提剂到汽提步骤；(7)循环基本已脱水的反应残余物的大部分到反应步骤(1)；和(8)回收基本已脱水的反应残余物的小部分以进一步回收有机羟基化合物。

在本发明优选的改进方法的汽提步骤中，在反应残余物与汽提剂接触后，液相和蒸汽相从水汽提步骤出来。脱水的反应残余物的液相是包含有机羟基化合物(优选碳酸二苯酯(DPC))、催化剂、一些水和其他成分的混合物，其大部分循环到基本反应步骤，余量从工艺中去除以回收 DPC。气态的蒸汽相包括汽化的汽提剂、水和少量其他汽化产物。蒸汽相凝结形成两相：富汽提剂相和富水相。富汽提剂相送回汽提步骤。每一相都可能含有痕量的其他成分，尤其是富水相。需要回收来自或夹带于富水相中这些痕量成分(如苯酚)和其他水溶性的成分。可以用领域已知的方法对富水相进行后处理以回收物质并使得水符合排放要求。富汽提剂相中这些其它物质可以用本领域技术人员已知的方法去除，或者使其积累和/或被与补充的汽提剂并流的净化流去除。

从汽提步骤回收的汽提剂相也可能含有其它汽提剂，它是在循环回汽提步骤前加入的，汽提剂经过或未经过预蒸发而得到，如果需要，通过热交换器或任选的干燥来达到低的水含量以在汽提步骤

得到最高的汽提性能。可以通过这样的方式来干燥：使汽提剂通过物理干燥剂(如分子筛)或接触化学干燥剂(如酸酐)或蒸馏。

本发明上面的除水或脱水方法与以前的技术相比有如下优点：(1)与反应系统如碳酸酯的反应连成回路，在回路中从反应系统和向反应系统排出和取出反应混合物，其回路流可以有益地变化以达到最佳的干燥程度；(2)独立于反应系统，每一个工艺条件各自可以达到最优；和(3)在凝结的形式时基本上是可冷凝的汽提剂，随后系统使用泵而不用压缩机，这样使固定投资和操作成本降低。

通过凝结，富汽提剂/水蒸汽相随后可分离为富汽提剂相和富水相，在从大约-25°F到大约 90°F的合理凝结温度凝结，凝结温度取决于所用的凝结介质，如盐水、乙二醇或冷却水及其类似物。优选冷却水，因为其成本较低。

本发明的方法使用这样的汽提剂：(1)不会在除水系统或在循环回反应过程时在反应系统中引起不需要的反应；(2)在液相中基本与水不混溶；和(3)在保持汽提过程的温度和压力下，主要是蒸汽。

本发明的方法是连续的，这样获得了稳态平衡的物料平衡。输出必须等于输入，即从系统(汽提步骤)去除的液相必须等于同步加入反应步骤的物质，而不是从汽提步骤循环的液相。在一个实施方案里，所述方法包括：使有机羟基化合物与一氧化碳和氧气在催化系统的存在下反应；使反应的反应剂混合物与特殊的汽提剂接触以去除水；回收蒸汽相和液相组成的两相，其中液相包含 DPC、一些水和其他成分；循环所述液相中的大部分到反应步骤，去除所述液相余量以回收 DPC；凝结富汽提剂/水蒸汽相形成富汽提剂相和富水相；和分离富汽提剂相与水相。蒸汽相中也存在其他物质。

在一个优选的实施方案中，本方法是连续的除水过程，包括以下步骤：(1)将包含芳族有机羟基化合物、足够数量催化羟基化合物羰基化的催化剂、氧气和一氧化碳的反应剂充入反应器产生碳酸酯；(2)使反应物在温度大约 40°C 到大约 175°C，压力大约 1 到大约 150

巴的条件下反应；(3)使含有不必要的水的反应残余物与可冷凝的水汽提剂在汽提塔接触，形成两相，即蒸汽相和液相(此时温度要低于催化剂的老化温度，又要高于上面步骤(2)的反应物残余物的凝固温度)；(4)从汽提塔去除两相，其中的蒸汽相包括汽提剂/水相，也可能包含其他挥发性成分；液相基本上已脱水，包括碳酸酯、苯酚和少量的水；(5)循环脱水液相的大部分到碳酸酯反应步骤；(6)去除脱水液相的其他部分到回收系统以从中回收碳酸酯；和(7)凝结富汽提剂/水相，形成两相：汽提剂相和水相，其中汽提剂相随后送回到汽提塔。

优选沸点是约 0℃ 到低于约 100℃ 的汽提剂，优选沸点低于 70℃，更优选沸点低于汽提方法或步骤所用的任何给定压力下的操作温度，选自但不限于：

1,2-二氯 1,2,2,2-四氟

正丁烷

1,1-二氯 1,2,2,2-四氟

二氯氟甲烷

新戊烷

氟三氯甲烷

异戊烷

正戊烷

二氯乙烯

1,2-二溴四氟乙烷

环戊烷

己烷-4

异己烷

己烷-3

己烷-5

正己烷

它们的混合物

优选的汽提剂是正戊烷。

本发明的另一个除水的实施方案包括汽提塔、液-液分离阶段和有特殊性能的汽提溶剂的独特组合。将一种包含反应剂、惰性物质、均相催化剂和来自反应容器包含不需要水分的反应产物的液体流送料至塔内，在里面使液体流与主要是气态的汽提剂接触。水和其他高挥发性的物质在汽提塔的温度和压力下从上面以蒸汽状态去除。这种包含汽提剂、水和其他进入凝结器的汽提成分的蒸汽态物质以这样的方式处理：至少使包含水和汽提剂的蒸汽态物质凝结为两个不相溶的液相(即汽提剂相和水相)。去除含水相并使汽提相循环到汽提塔。已凝结并分离的汽提剂(可能含有一些水)优选在用作汽提气体之前将其干燥，干燥的方法有：使它通过物理干燥剂(如分子筛)或者接触化学干燥剂(如酸酐)或者蒸馏或者其他广为人知的方法。优选的实施方案采用蒸馏塔来干燥汽提剂。在汽提剂返回汽提步骤前也可以将其预蒸发。

在优选的实施方案中，本方法包括从可以参考图1的所述工艺过程中连续分离或去除大部分的水。当本发明涉及从化学反应过程中连续去除不必要的水时，优选化学反应制备碳酸酯(优选碳酸二苯酯)。在图1中，将反应物苯酚、氧气、一氧化碳和催化剂加入反应器A，在里面，添加剂的反应在大约30℃到大约200℃，优选大约40℃到大约120℃的温度，大约1巴到大约150巴，优选大约5巴到大约100巴的压力下进行。将包含主要是碳酸二苯酯、苯酚、水、催化剂、溶解的一氧化碳、氧气、二氧化碳和其他惰性物质的混合物的流1在减压的条件下送料至汽-液分离器B中以分离气相和液相，并使气相以流2从容器B去除。含有液态物质和低挥发性气体物质的液相通过泵4从容器B经流3泵入容器C中，C是一个气-液汽提器或塔。流5基本同时也送料至容器C内，容器C保持了从进料流3汽提水的温度和压力。这里选用的汽提剂如前面所公开的。在容器C中，在气态汽提剂和流3中的液体成分之间进行气-液接触。流6主要是气体产物，其中包括存在于容器C并经过流6的汽提剂和水。

气流 6 在凝结器 D 中凝结并分离成液态富水相和液态富汽提剂相。液态富汽提剂相 7 返回到容器 C 中，而液态富水相通过流 8 从系统中去除。液流 9(基本上是脱水的液流)包括粗碳酸二苯酯、苯酚、催化剂、少量的水和其他惰性成分，也可能含有一些其他挥发性成分的残余物(大部分这样的挥发成分经流 6 去除)，和一些汽提剂。流 9 分离为流 10 和流 11，流 9 中的大部分通过流 10 循环回反应器 A。流 11 主要包括粗碳酸二苯酯，由于经流 3 进入容器 C 的反应物的残余物在容器 C 中汽提了水而含水很低或基本上无水。如前所述，去除的水至少是水的重量的 75%(重量)，优选至少 90%(重量)，更特别至少 95%(重量)。

另外，优选的实施方案可以任选使用方法来使凝结的富汽提剂相在循环回容器 C 之前进一步干燥至较低的含水量。可以使用干燥剂(如分子筛)或化学干燥剂(如酸酐)或蒸馏来达到干燥。

富水相流 8 可能含有一定量的苯酚和其他水溶性的从汽提容器 C 汽提或夹带的成分。富水流 8 的后处理可以用本领域已知的方法来回收任何有价值的物质并使水适合排放。

已经决定用戊烷作汽提剂，汽提容器(容器 C)可以在较低的压力(大约 20 磅/平方英寸)下运行，结果是用较少的汽提剂去除较高百分比的水。去除了大约 90%(重量)的水，即从百万分之 2,000 到大约百万分之 200。这进一步降低了成本。

根据上面的公开，当将本发明的变化建议给本领域的技术人员时，认为它们都在后面所附的权利要求范围之内。

图1

