

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2009-114172

(P2009-114172A)

(43) 公開日 平成21年5月28日(2009.5.28)

(51) Int.Cl.

C07C 68/06 (2006.01)  
 C07C 69/96 (2006.01)  
 C07C 68/08 (2006.01)

F 1

C07C 68/06  
 C07C 69/96  
 C07C 68/08

Z  
Z

テーマコード (参考)

4 H 006

審査請求 未請求 請求項の数 18 O L 外国語出願 (全 93 頁)

(21) 出願番号 特願2008-234366 (P2008-234366)  
 (22) 出願日 平成20年9月12日 (2008. 9. 12)  
 (31) 優先権主張番号 102007044033.4  
 (32) 優先日 平成19年9月14日 (2007. 9. 14)  
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(71) 出願人 504037346  
 バイエル・マテリアルサイエンス・アクチ  
 エンゲゼルシャフト  
 B a y e r M a t e r i a l S c i e n  
 c e A G  
 ドイツ連邦共和国デーー 5 1 3 6 8 レーフ  
 エルクーゼン  
 (74) 代理人 100100158  
 弁理士 鮫島 瞳  
 (74) 代理人 100068526  
 弁理士 田村 恭生  
 (74) 代理人 100132252  
 弁理士 吉田 環

最終頁に続く

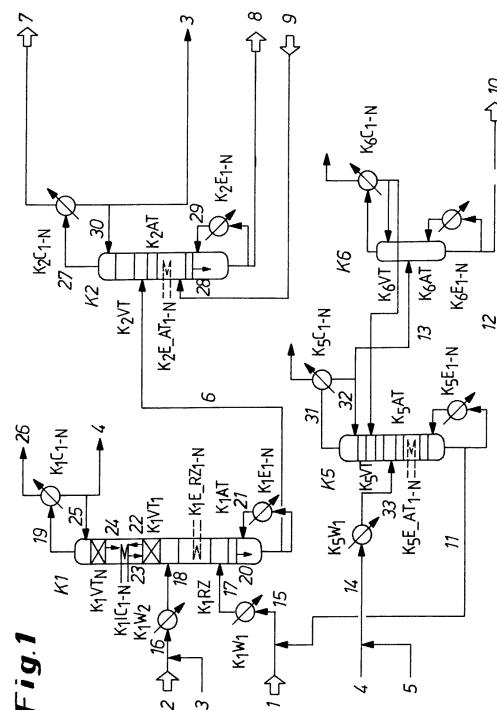
(54) 【発明の名称】ジアルキルカーボネートからのジアリール及び／又はアルキルアリールカーボネートの製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】ジアルキルカーボネートからジアリール及び／又はアルキルアリールカーボネートを製造する、エネルギー的に統合された方法を提供する。

【解決手段】第一反応塔においてエステル交換触媒の存在下、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させ、第一反応塔から別の反応塔へ塔底生成物を供給すること、別の反応塔において未反応のジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させること、蒸留塔において未反応のジアルキルカーボネートが一種又はそれより多くの反応生成物アルコールから分離されること、並びに、分離された未反応のジアルキルカーボネートを第一反応塔でリサイクルすることを含む方法であって、上記別の反応塔が一つ又はそれより多くの凝縮器を含み、一つ又はそれより多くの凝縮器からの凝縮熱が上記方法にフィードバックされる製造方法。

【選択図】図 1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

第一反応塔において、エステル交換触媒の存在下で、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させることであって、前記第一反応塔が、頂部、底部、該塔の上方部分にある精留部、及び精留部の下にある反応ゾーンを含むこと、

第一反応塔からの塔底生成物を別の反応塔へ供給することであって、前記塔底生成物がジアリールカーボネート、アルキルアリールカーボネート、又はその両方、並びに、残余の未反応のジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物を含み、別の反応塔が、頂部、該塔の上方部分にある精留部、及び精留部の下にある反応ゾーンを含み、そして、前記別の反応塔において、残余の未反応のジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させること、

プロセスストリームを蒸留塔に供給することであって、前記プロセスストリームが、第一反応塔、別の反応塔、又はその両方から抜き出された未反応のジアルキルカーボネート、及び一種又はそれより多くの反応生成物アルコールの混合物を含み、それにより、未反応のジアルキルカーボネートが、一種又はそれより多くの反応生成物アルコールから分離されること、および、

分離された未反応のジアルキルカーボネートを第一反応塔にリサイクルすることを含む方法であって、

別の反応塔が、一つ又はそれより多くの凝縮器を含み、前記一つ又はそれより多くの凝縮器からの凝縮熱が前記方法にフィードバックされる、方法。

## 【請求項 2】

第一反応塔の頂部から蒸気を除去することを更に含み、蒸発に付される前記プロセスストリームが蒸気の少なくとも一部を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 3】

第一反応塔の頂部から蒸気を除去すること、及び、蒸気の少なくとも一部を凝縮器において凝縮させて凝縮物を形成することを更に含み、蒸留に付される前記プロセスストリームが凝縮物の少なくとも一部を含む、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 4】

第一反応塔の精留部が中間凝縮器を含み、前記中間凝縮器からの凝縮熱が前記方法にフィードバックされる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 5】

第一反応塔の精留部が、下側精留部、上側精留部、及び中間凝縮器を含み、前記中間凝縮器は、下側精留部と上側精留部との間に配置されている、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 6】

第一反応塔の精留部が、下側精留部、上側精留部、及び中間凝縮器を含み、前記中間凝縮器が下側精留部と上側精留部との間に配置され、中間凝縮器からの凝縮熱が前記方法にフィードバックされる、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 7】

別の反応塔の一つ又はそれより多くの凝縮器が、前記別の反応塔の頂部に配置されている、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 8】

別の反応塔の一つ又はそれより多くの凝縮器からの凝縮熱の少なくとも一部により、一種又はそれより多くの反応生成物アルコールから未反応のジアルキルカーボネートを分離するための熱が供給される、請求項 1 に記載の方法。

## 【請求項 9】

別の反応塔の一つ又はそれより多くの凝縮器、及び第一反応塔の中間凝縮器からの凝縮熱の少なくとも一部により、一種又はそれより多くの反応生成物アルコールから未反応のジアルキルカーボネートを分離するための熱が供給される、請求項 4 に記載の方法。

## 【請求項 10】

別の反応塔の一つ又はそれより多くの凝縮器からの凝縮熱の少なくとも一部により、第

10

20

30

40

50

一反応塔に導入されるジアルキルカーボネートを予熱するための熱が供給される、請求項1に記載の方法。

【請求項11】

別の反応塔の一つ又はそれより多くの凝縮器、及び第一反応塔の中間凝縮器からの凝縮熱の少なくとも一部により、第一反応塔に導入されるジアルキルカーボネートを予熱するための熱が供給される、請求項4に記載の方法。

【請求項12】

別の反応塔の一つ又はそれより多くの凝縮器からの凝縮熱の少なくとも一部により、一種又はそれより多くの反応生成物アルコールから未反応のジアルキルカーボネートを分離するための熱、及び第一反応塔に導入されるジアルキルカーボネートを予熱するための熱が供給される、請求項1に記載の方法。

10

【請求項13】

別の反応塔の一つ又はそれより多くの凝縮器、及び第一反応塔の中間凝縮器からの凝縮熱の少なくとも一部により、一種又はそれより多くの反応生成物アルコールから未反応のジアルキルカーボネートを分離するための熱、及び第一反応塔に導入されるジアルキルカーボネートを予熱するための熱が供給される、請求項4に記載の方法。

【請求項14】

別の反応塔の一つ又はそれより多くの凝縮器からの凝縮熱の少なくとも一部により、一種又はそれより多くの反応生成物アルコールから未反応のジアルキルカーボネートを分離するための熱が供給され、及び第一反応塔の中間凝縮器からの凝縮熱の少なくとも一部により、第一反応塔に導入されるジアルキルカーボネートを予熱するための熱が供給される、請求項4に記載の方法。

20

【請求項15】

第一反応塔の反応ゾーンが、100～300の温度、及び0.5～20barの圧力を有し、並びに別の反応塔の反応ゾーンが、100～300の温度、及び0.05～20barの圧力を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項16】

第一反応塔の反応ゾーンが、120～250の温度、及び0.8～15barの圧力を有し、並びに別の反応塔の反応ゾーンが、120～270の温度、及び0.1～10barの圧力を有する、請求項1に記載の方法。

30

【請求項17】

第一反応塔の反応ゾーンが、150～240の温度、及び0.9～10barの圧力を有し、並びに別の反応塔の反応ゾーンが、180～250の温度、及び0.2～5barの圧力を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項18】

ジアルキルカーボネートが、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、又はそれらの混合物を含み、芳香族ヒドロキシ化合物が、フェノールを含み、並びに、ジアリールカーボネートが、ジフェニルカーボネートを含む、請求項1に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の背景】

【0001】

40

脂肪族カルボン酸エステル及び芳香族ヒドロキシ化合物から出発する、エステル交換による、芳香族、及び脂肪族-芳香族カルボン酸エステル(カーボネート)の製造が、記載されてきている。このような製造方法は平衡反応によるものであり、平衡の位置は、脂肪族で置換されたカーボネートの方向にほぼ完全にシフトしている。従って、芳香族カーボネート及びアルコールから脂肪族カーボネートを製造することは比較的容易である。しかし、この反応を反対方向に、芳香族カーボネートの方向に進行させるためには、平衡をシフトさせることが必要である。平衡は芳香族カーボネートにとって非常に不利に位置しており、非常に活性な触媒だけでなく、適切な手順を用いる必要がある。

【0002】

50

このような平衡反応を塔内で実施して、その平衡反応を所望の生成物を生じる方向に好都合にシフトさせることが、例えば、U. Block, Chem. - Ing. Techn. 49, 151 (1977)、独国特許出願公開 (DE - OS) 第3809417号、B. Schleper, B. Gutschke, J. Wnuck、及び L. Jeromin, Chem. - Ing. - Techn. 62, 226 (1990)、ウルマンの工業化学百科事典 (Ullmanns Encyclopaedia der techn. Chemie) 第4版第3巻375頁以降 (1973) に記載されている。

#### 【0003】

従って、記載された方法において、エステル交換は、一つ又はそれより多くの反応塔における向流エステル交換として連続的に実施されることもまた好ましい。

10

#### 【0004】

欧州特許出願公開 (EP - A) 第0461274号には、一つ又は直列接続された複数の多段塔において芳香族カーボネートを製造するための連続的なエステル交換方法が記載されており、ジアルキルカーボネート又はアルキルアリールカーボネートは、フェノールと反応し、容易に揮発する生成物、即ち反応アルコール及びジアルキルカーボネートが、塔の頭頂 (又はヘッド) から取り除かれ、また、例えばジアリールカーボネートのような高沸点生成物は、塔の底部から取り除かれる。しかし、この方法で発生する熱を更に使用し得る方法又は範囲について、全く説明がない。

#### 【0005】

独国特許出願公開 (DE - A) 第4226756号には、ジアルキルカーボネートを、芳香族ヒドロキシ化合物でエステル交換することにより、ジアリールカーボネートを製造する二段階方法が記載されている。この方法においては、まず対応するアルキルアリールカーボネートを第一段階において出発物質から生成させ、ジアリールカーボネートを第二段階で生成させる。この方法に関する記載において与えられている情報は、反応条件、用いる触媒、及び反応塔の構成に限定されている。しかしながら、この方法で発生する熱を更に使用し得る方法又は範囲に関する情報は与えられていない。

20

#### 【0006】

独国特許出願公開 (DE - A) 第4226755号は、エネルギー及び物質の面で互いに接続された二つの反応塔におけるジアリールカーボネートの製造方法について記載している。この方法においては、芳香族ヒドロキシ化合物、及びジアルキルカーボネートを第一段階で反応させ、それによって生成したアルキルアリールカーボネートを第二段階で芳香族ヒドロキシ化合物とのエステル交換又は不均化によって、ジアリールカーボネートに転化させる。しかし、この方法の問題は、物質及びエネルギーの面で方法を統合したため、アルキルアリールカーボネート又はジアリールカーボネートを生成する反応条件が、二つの段階にわたってほぼ同一の圧力によって決定され、よって最適に選択できないということである。

30

#### 【0007】

欧州特許出願公開 (EP - A) 第781760号は、触媒の存在下、ジアルキルカーボネートを芳香族ヒドロキシ化合物と反応させ、反応中に生成する芳香族カーボネート、アルコール副生成物、ジアルキルカーボネート、及び芳香族ヒドロキシ化合物を連続的に除去し、ジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物を、再び反応にフィードバックすることによる、芳香族カーボネートの連続的製造方法を記載している。ここに記載された方法は、空時収率が高くなっている反応手順に関して、及び、分離順序が可能な限り効率的になっている処理に関しては効果的であるが、この方法は、反応工程と処理工程とをエネルギーの面で統合することの可能性を示していない。

40

#### 【0008】

国際公開 (WO - A) 第2006/001256号は、触媒の存在下、芳香族ヒドロキシ化合物がジアルキルカーボネートと反応する方法、及びこの方法に好適な技術的装置を記載している。ここでも、エネルギーの統合について言及している箇所はない。

50

#### 【0009】

適切で効率的なエネルギーの統合が無いと、上述の方法のエネルギー消費は大きいことが知られている。このため、ホスゲンを用いずにアリールカーボネートを製造することの有益性について、環境保護の及び経済的な観点から疑問が生じる。

【0010】

国際公開（WO-A）第2004/016577号は、複数の別個の反応ゾーンが直列接続された反応器構成において、触媒の存在下、ジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物から芳香族カーボネートを製造する方法について記載しており、これによれば、最後の反応ゾーンの蒸気ストリームを凝縮する際に発生する凝縮熱が、第一反応ゾーンに導入される液体ストリームを加熱するために使用される。しかしこの方法は、反応器構成が複雑であるという不利な点を有する。加えて、この方法のエネルギーの統合は改良する価値がある。

10

【0011】

日本国特許出願公開公報第2002-020351号は、ジアリールカーボネートを製造するための非連続方法について記載しており、その方法からの熱は、スチームを生成するために使用され得る。しかし、この方法の不利な点は、この方法が非連続的に実施され、反応に用いられる反応器構成が、その上に設置された蒸留塔と共に用いられる点である。しかし、この方法の特に不利な点は、この方法が非連続的に実施されることである。

【発明の簡単な要旨】

【0012】

本発明は、少なくとも二つの反応塔（又はカラム）を用いて、ジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物からジアリールカーボネート及び／又はアルキルアリールカーボネートを製造する方法であって、これらの塔の一つ又はそれより多くと結合した（又は付随する）凝縮器からの凝縮熱がこの方法にフィードバックされて使用される方法に関する。

20

【0013】

従って、本発明の様々な態様は、芳香族カーボネート、即ちジアリールカーボネート及び／又はアルキルアリールカーボネート、特にジアリールカーボネートを製造する方法を提供する。この方法は、上述の不利な点を示さず、この方法によれば、上述の既知の方法と比較して、エネルギーの統合が効率的に可能となり、又は改良されたエネルギー統合が達成され得る。

30

【0014】

本発明の様々な態様は、芳香族カーボネートを製造する方法を提供し、適切なエネルギー統合により、少なくとも二つの反応塔におけるジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物からの芳香族カーボネートの製造において、著しく減少したエネルギー消費を提供する。

【0015】

本発明は特に、少なくとも一種のジアルキルカーボネート及び少なくとも一種の芳香族ヒドロキシ化合物から、少なくとも一種のジアリールカーボネート及び／又はアルキルアリールカーボネートを製造する方法に關し、

40

（a）塔の上部にある少なくとも一つの精留部、および上記精留部の下に少なくとも一つの反応ゾーンを含み、上記精留部が少なくとも二つの部（セクション）を有する第一反応塔において、ジアルキルカーボネート（単数又は複数種）が、少なくとも一種のエステル交換触媒の存在下、芳香族ヒドロキシ化合物（単数又は複数種）と反応し、

（b）第一反応塔の頭頂（又はヘッド）で除去された蒸気が、少なくとも一つの凝縮器で全体的又は部分的に凝縮され、

（c）第一反応塔の塔底生成物（又は缶出液）は、塔の上部にある少なくとも一つの精留部及び精留部の下にある少なくとも一つの反応ゾーンを含む少なくとも一つの別の反応塔に供給され、そこで更に反応し、

（d）これら反応塔で反応しなかった、又は反応中に生成したジアルキルカーボネートは、反応中に生成したアルキルアルコールから、少なくとも一つの蒸留塔を含む少なくと

50

も一つの別の処理工程において全体的又は部分的に分離され、

(e) (d)において分離されたジアルキルカーボネートが、場合により更なる精製の後、第一反応塔に再び供給される方法であって、

別の反応塔(単数または複数個)は一つ又はそれより多くの凝縮器を備え、これらの凝縮器における凝縮により得られる凝縮熱が、直接又は間接的に、上記方法に再びフィードバックされることで特徴付けられている方法に関する。

#### 【0016】

本発明の一つの態様は以下の方法を含む：

第一反応塔(又はカラム)において、エステル交換触媒の存在下、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を反応させることであって、前記第一反応塔が、頂部、底部、塔の上部にある精留部、及び精留部の下にある反応ゾーンを含むこと、

第一反応塔からの塔底生成物を別の反応塔へ供給することであって、前記塔底生成物が、ジアリールカーボネート、アルキルアリールカーボネート、又はその両方、並びに残余の未反応のジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物を含み、前記別の反応塔は、頂部、塔の上部にある精留部、及び精留部の下にある反応ゾーンを含み、そして前記別の反応塔において、残余の未反応のジアルキルカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物を反応させること、

蒸留塔へプロセスストリームを供給することであって、前記プロセスストリームは、第一反応塔、別の反応塔、又はその両方から抜き出された未反応のジアルキルカーボネートと一種又はそれより多くの反応生成物アルコールの混合物を含み、それにより、未反応のジアルキルカーボネートを、一種又はそれより多くの反応生成物アルコールから分離すること、及び、

分離した未反応のジアルキルカーボネートを第一反応塔にリサイクルすることを含む方法であって、別の反応塔は、一つ又はそれより多くの凝縮器を含み、一つ又はそれより多くの凝縮器からの凝縮熱が上記方法(又はプロセス)にフィードバックされる方法。

#### 【0017】

以上の要旨及び以下の発明の詳細な説明は、添付の図面と共に読むことによってより良く理解されるだろう。本発明の説明を補助するため、例示的なものと考えられる代表的な実施形態を図面に示す。しかし、本発明は、図示する通りの構成及び手段にいかようにも限定されないものと理解されるべきである。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0018】

本明細書にて使用する場合、単数の語(‘‘a’’及び‘‘the’’)は、その文言及び/又は文脈が他の意味を明らかに示していない限り「一つ又はそれより多くの」及び「少なくとも一つの」と同じ意味を有し、これらの言葉と置換して用いることができる。従って例えば、本明細書又は特許請求の範囲における「凝縮器(a condenser)」の表現は、一つの凝縮器又は一つより多くの凝縮器を言うものであり得る。同様に、例えば本明細書又は特許請求の範囲における「ジアルキルカーボネート(a dialkyl carbonate)」の表現は、一種のジアルキルカーボネート又は一種より多くのジアルキルカーボネートを言うものであり得る。本明細書で使用する場合、位置関係を表す語、例えば「下(below)」、「上(above)」、及び「間(between)」は、完全に垂直の配列又は直接性を要しない。よって、例えば、「あるゾーンが他のゾーンより下(below)に配置されている」とは、上記二つのゾーンが垂直に配列していること、又はそれらが直接隣り合っていることを必要とせず、むしろ単に、あるゾーンが他のゾーンよりも、相対的な高さにおいて下に存在しさえすればよい。同様に、「ある要素が他の二つの要素の「間(between)」にあるとは、三つ全てが連続的に隣接していること、又は三つの要素が並んでいることを要しない。更に、全ての数値は、特に断りのない限り、「約」の語で修飾されているものと理解される。

#### 【0019】

10

20

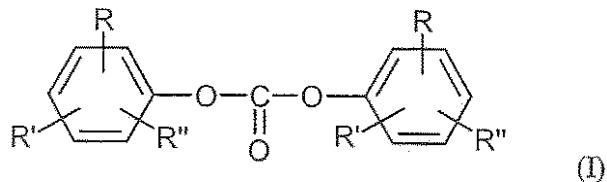
30

40

50

本発明の範囲内で製造されるジアリールカーボネートは、一般式(Ⅰ)のジアリールカーボネートを含む。

## 【化1】



10

式中、R、R'、及びR''は互いに独立して、H、直鎖又は分枝状の、場合により置換されたC<sub>1</sub> - C<sub>3-4</sub> - アルキル、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルキル、特に好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>3-4</sub> - アルコキシ、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルコキシ、特に好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルコキシ、C<sub>5</sub> - C<sub>3-4</sub> - シクロアルキル、C<sub>7</sub> - C<sub>3-4</sub> - アルキルアリール、C<sub>6</sub> - C<sub>3-4</sub> - アリール、あるいはハロゲンラジカル、好ましくは塩素ラジカルを表しており、式(Ⅰ)の両側のR、R'、及びR''は、同じ又は異なり得る。Rは、-COO-R'もまた、表し得る。式中R'はH、場合により分枝状のC<sub>1</sub> - C<sub>3-4</sub> - アルキル、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルキル、特に好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルキル、C<sub>1</sub> - C<sub>3-4</sub> - アルコキシ、好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルコキシ、特に好ましくはC<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> - アルコキシ、C<sub>5</sub> - C<sub>3-4</sub> - シクロアルキル、C<sub>7</sub> - C<sub>3-4</sub> - アルキルアリール、又はC<sub>6</sub> - C<sub>3-4</sub> - アリールであり得る。好ましくは、式(Ⅰ)の両側のR、R'、及びR''は、同じである。極めて特に好ましくは、R、R'、及びR''がHを表す。

20

## 【0020】

一般式(Ⅰ)のジアリールカーボネートは、例えば以下のものを含む：

ジフェニルカーボネート、メチルフェニル-フェニルカーボネート、及びジ(メチルフェニル)カーボネート(また混合物の形態でもよく、ここでメチル基はフェニル環上のあらゆる所望の位置に存在することができる)、並びに、ジメチルフェニル-フェニルカーボネート及びジ(ジメチルフェニル)カーボネート(混合物の形態でもよく、ここでメチル基は、フェニル環上のあらゆる所望の位置に存在することができる)、クロロフェニル-フェニルカーボネート及びジ(クロロフェニル)カーボネート(ここでメチル基は、フェニル環上のあらゆる所望の位置に存在することができる)、4-エチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-エチルフェニル)カーボネート、4-n-プロピルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-n-プロピルフェニル)カーボネート、4-イソブロピルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-イソブロピルフェニル)カーボネート、4-n-ブチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-n-ブチルフェニル)カーボネート、4-イソブチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-イソブチルフェニル)カーボネート、4-tert-ブチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-tert-ブチルフェニル)カーボネート、4-n-ペンチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-n-ペンチルフェニル)カーボネート、4-n-ヘキシルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-n-ヘキシルフェニル)カーボネート、4-イソオクチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-イソオクチルフェニル)カーボネート、4-n-ノニルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-n-ノニルフェニル)カーボネート、4-シクロヘキシルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-シクロヘキシルフェニル)カーボネート、4-(1-メチル-1-フェニルエチル)-フェニル-フェニルカーボネート、ジ[4-(1-メチル-1-フェニルエチル)-フェニル]カーボネート、ビフェニル-4-イル-フェニルカーボネート、ジ(ビフェニル-4-イル)カーボネート、(1-ナフチル)-フェニルカーボネート、(2-ナフチル)-フェニルカーボネート、ジ(1-ナフチル)カーボネート、ジ(2-ナフチル)カーボネート、4-(1-ナフチル)-フェニル-フェニルカーボネート、4-(2-ナフチル)-フェニル-フェニルカ-

30

40

40

50

50

ボネート、ジ[4-(1-ナフチル)-フェニル]カーボネート、ジ[4-(2-ナフチル)フェニル]カーボネート、4-フェノキシフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-フェノキシフェニル)カーボネート、3-ペントデシルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(3-ペントデシルフェニル)カーボネート、4-トリチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-トリチルフェニル)カーボネート、サリチル酸メチル-フェニルカーボネート、ジ(サリチル酸メチル)カーボネート、サリチル酸エチル-フェニルカーボネート、ジ(サリチル酸エチル)カーボネート、サリチル酸-n-プロピル-フェニルカーボネート、ジ(サリチル酸-n-プロピル)カーボネート、サリチル酸イソプロピル-フェニルカーボネート、ジ(サリチル酸イソプロピル)カーボネート、サリチル酸-n-ブチル-フェニルカーボネート、ジ(サリチル酸-n-ブチル)カーボネート、サリチル酸イソブチル-フェニルカーボネート、ジ(サリチル酸イソブチル)カーボネート、サリチル酸-t e r t -ブチル-フェニルカーボネート、ジ(サリチル酸-t e r t -ブチル)カーボネート、ジ(サリチル酸フェニル)カーボネート、及びジ(サリチル酸ベンジル)カーボネート。

10

## 【0021】

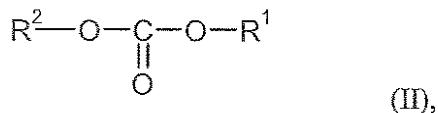
好ましいジアリールカーボネートは以下のものを含む：ジフェニルカーボネート、4-t e r t -ブチルフェニル-フェニルカーボネート、ジ(4-t e r t -ブチルフェニル)カーボネート、ビフェニル-4-イル-フェニルカーボネート、ジ(ビフェニル-4-イル)カーボネート、4-(1-メチル-1-フェニルエチル)-フェニル-フェニルカーボネート、及びジ[4-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェニル]カーボネートを含む。ジフェニルカーボネートが特に好ましい。

20

## 【0022】

本発明の範囲内で使用され得るジアルキルカーボネートは、式(II)のジアルキルカーボネートを含む。

## 【化2】



30

式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は互いに独立して、直鎖又は分枝状の、場合により置換されたC<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>4-アルキル、好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-アルキル、特に好ましくはC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキルを表している。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、同じ又は異なり得る。R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は好ましくは同じである。

## 【0023】

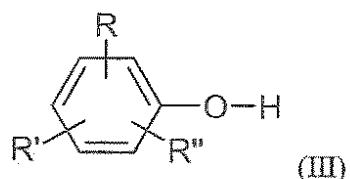
好ましいジアルキルカーボネートは、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ(n-プロピル)カーボネート、ジ(イソプロピル)カーボネート、ジ(n-ブチル)カーボネート、ジ(sec-ブチル)カーボネート、ジ(t e r t -ブチル)カーボネート、又はジヘキシルカーボネートを含む。ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネートが特に好ましい。ジメチルカーボネートが極めて特に好ましい。

40

## 【0024】

本発明の範囲内で適切である、芳香族ヒドロキシ化合物は、一般式(III)の芳香族ヒドロキシ化合物を含む。

## 【化3】



50

式中、R、R'、及びR''は互いに独立して、一般式(I)について説明した意味を有し得る。

【0025】

そのような芳香族ヒドロキシ化合物は、例えば以下のものを含む：フェノール、o-、m-、又はp-クレゾール(クレゾールの混合物の形態であってもよい)、ジメチルフェノール(ジメチルフェノールの混合物であってもよく、メチル基がフェニル環のあらゆる所望の位置に存在し得、例えば2,4-、2,6-、又は3,4-ジメチルフェノール)、o-、m-、又はp-クロロフェノール、o-、m-、又はp-エチルフェノール、o-、m-、又はp-n-プロピルフェノール、4-イソプロピルフェノール、4-n-ブチルフェノール、4-イソブチルフェノール、4-tert-ブチルフェノール、4-n-ペンチルフェノール、4-n-ヘキシルフェノール、4-イソオクチルフェノール、4-n-ノニルフェノール、o-、m-、又はp-メトキシフェノール、4-シクロヘキシルフェノール、4-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノール、ビフェニル-4-オール、1-ナフトール、2-1-ナフトール、4-(1-ナフチル)フェノール、4-(2-ナフチル)フェノール、4-フェノキシフェノール、3-ペンタデシルフェノール、4-トリチルフェノール、メチルサリチル酸、エチルサリチル酸、n-プロピルサリチル酸、イソプロピルサリチル酸、n-ブチルサリチル酸、イソブチルサリチル酸、tert-ブチルサリチル酸、フェニルサリチル酸、及びベンジルサリチル酸。

10

【0026】

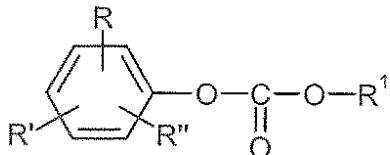
好みしい芳香族ヒドロキシ化合物は、フェノール、4-tert-ブチルフェノール、ビフェニル-4-オール、及び4-(1-メチル-1-フェニルエチル)フェノールを含む。フェノールが特に好みしい。

20

【0027】

本発明の範囲内で製造されるアルキルアリールカーボネートは、一般式(IV)のアルキルアリールカーボネートを含む。

【化4】



30

式中、R、R'、及びR''は一般式(I)について説明した意味を有し得、及びR<sup>1</sup>は、一般式(II)について説明した意味を有し得る。

【0028】

好みしいアルキルアリールカーボネートは、メチル-フェニルカーボネート、エチル-フェニルカーボネート、プロピル-フェニルカーボネート、ブチル-フェニルカーボネート、及びヘキシル-フェニルカーボネート、メチル-(o-クレシル)カーボネート、メチル-(p-クレシル)カーボネート、エチル-(o-クレシル)カーボネート、エチル-(p-クレシル)カーボネート、メチル-又はエチル-(p-クロロフェニル)カーボネートを含む。特に好みしいアルキルアリールカーボネートは、メチル-フェニルカーボネート及びエチル-フェニルカーボネートである。メチル-フェニルカーボネートが極めて特に好みしい。

40

【0029】

本発明の方法において適切であるジアルキルカーボネート、及び芳香族ヒドロキシ化合物はいずれも当業者に知られており、市販で入手可能であり、又は当業者に同様に知られている方法によって製造され得る。

【0030】

本発明の範囲内におけるC<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-アルキルは、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、tert-ブチルを表しており、ま

50

た、C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub> - アルキルは、例えば、n - ペンチル、1 - メチルブチル、2 - メチルブチル、3 - メチルブチル、ネオペンチル、1 - エチルプロピル、シクロヘキシル、シクロペンチル、n - ヘキシル、1,1 - ジメチルプロピル、1,2 - ジメチルプロピル、1,2 - ジメチルプロピル、1 - メチルペンチル、2 - メチルペンチル、3 - メチルペンチル、4 - メチルペンチル、1,1 - ジメチルブチル、1,2 - ジメチルブチル、1,3 - ジメチルブチル、2,2 - ジメチルブチル、2,3 - ジメチルブチル、3,3 - ジメチルブチル、1 - エチルブチル、2 - エチルブチル、1,1,2 - トリメチルプロピル、1,2,2 - トリメチルプロピル、1 - エチル - 1 - メチルプロピル、1 - エチル - 2 - メチルプロピル又は1 - エチル - 2 - メチルプロピルを表しており、また、C<sub>1</sub> - C<sub>3</sub> - アルキルは、例えば、n - ヘプチル及びn - オクチル、ピナシル(pinacyl)、アダマンチル、異性体のメンチル、n - ノニル、n - デシル、n - ドデシル、n - トリデシル、n - テトラデシル、n - ヘキサデシル、又はn - オクタデシルを表している。同様のことが、例えばアラルキルラジカル又はアルキルアリールラジカルにおける、対応するアルキルラジカルに適用される。対応するヒドロキシアルキルラジカル、アラルキルラジカル、又はアルキルアリールラジカルにおいて、アルキレンラジカルは、例えば、上述のアルキルラジカルに対応するアルキレンラジカルを表している。  
10

## 【0031】

アリールは、6 ~ 34の炭素原子骨格を有する炭素環芳香族ラジカルを表している。同様のことが、アリールアルキルラジカル(アラルキルラジカルとも呼ばれている)の芳香族部分に適用され、より複雑な基、例えばアリールカルボニルラジカルのような基のアリール成分に対しても同様に適用される。  
20

## 【0032】

アリールアルキル及びアラルキルは、互いに独立して、上記の定義に従う直鎖の、環状の、分枝状又は非分枝状の、アルキルラジカルを意味しており、上記の定義に従うアリールラジカルによって、一置換、多置換、又は完全に置換され得る。

## 【0033】

上記の一覧は例示の目的で記載したものであり、いかなる制限をも意味するものでない。  
。

## 【0034】

本発明の方法において、芳香族ヒドロキシ化合物(単数又は複数種)、及びジアルキルカーボネート(単数又は複数種)は、第一反応塔内で、好ましくは1:0.1 ~ 1:10のモル比で、特に好ましくは1:0.2 ~ 1:5のモル比で、極めて特に好ましくは1:0.5 ~ 1:3のモル比で、反応し得る。例示したモル比は、一つ又はそれより多くの頂部凝縮器((b)を参照のこと)又は存在し得る一つ又はそれより多くの底部蒸発器を経由して、反応塔にフィードバックする芳香族ヒドロキシ化合物又はジアルキルカーボネートを考慮に入れていない。  
30

## 【0035】

本発明の方法の種々の態様が、少なくとも二つの反応塔において実施される。

## 【0036】

当業者に知られている塔が、第一及び第二塔として、あるいは場合により用いられる第三又は更なる塔として、適切である。これらは、例えば、蒸留塔又は精留塔であり、好ましくは反応蒸留塔又は反応精留塔である。  
40

## 【0037】

第一反応塔は、塔の上部にある少なくとも一つの精留部、及び上記精留部の下にある少なくとも一つの反応ゾーンを含んでおり、上記精留部は、好ましくは少なくとも二つの部を含んでいる。二つの部はそれぞれ互いに独立して、好ましくは0 ~ 20段、より好ましくは0.1 ~ 20段の理論段数を有する。好ましい態様において、第一反応塔の少なくとも一つの精留部は、少なくとも一つの中間凝縮器を備える。中間凝縮器は、好ましくは精留部の二つの部の間に配置される。この場合、精留部は上方及び下側の精留部に分割される。  
50

## 【0038】

第一反応塔は、好ましくは向流で運転され、芳香族ヒドロキシ化合物は、好ましくは、液体の状態で、塔の少なくとも一つの反応ゾーンにおいて頂部から底部へと案内され、ジアルキルカーボネートは、気体の状態で、液体ストリームに対して向流で案内される。第一反応塔は、好ましくは、以下のような方法で運転される。少なくとも一つの反応ゾーン、好ましくは反応ゾーンの頂部から1/3のところに、好ましくは塔のその地点における温度で、芳香族ヒドロキシ化合物及び場合により溶解したエステル交換触媒を含む一つ又はそれより多くのストリームを、液体の状態又は少量のガス含有量（ガス含有量は好ましくは20wt%よりも少ない）で供給する。加えて、ジアルキルカーボネートを含む一つ又はそれより多くのストリームを反応ゾーンに、好ましくは反応ゾーンの底部から1/3のところに、好ましくは気体、又は過熱状態で供給する。好ましい態様において、蒸気ストリームの過熱は、0~50であり得る。更に、露点の温度は、好ましくは、ジアルキルカーボネートを含む特定のストリームの添加位置における反応ゾーン内の圧力によって決まる。

10

## 【0039】

反応ゾーン（単数又は複数個）を通過した後、反応の間に生成したアルキルアルコールは、精留部（単数又は複数個）を通過した後に、第一反応塔の頭頂において除去される。本発明の範囲内において、反応の間に生成したアルキルアルコール（反応アルコールとしても知られている）は、エステル交換において生成したアルコールであり、好ましくはR<sup>1</sup>-OH又はR<sup>2</sup>-OHである（式中R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は一般式（II）について説明した意味を有する）。第一反応塔の頭頂において除去されたストリームは、反応の間に生成したアルキルアルコールに加えて、一般に、過剰又は未反応のジアルキルカーボネート、及び低沸点の副生成化合物、例えば二酸化炭素又はジアルキルエーテルのような化合物もまた含む。精留部が存在するおかげで、このストリームは、例えば芳香族ヒドロキシ化合物のような高沸点成分を少量しか含んでいない。精留部は、例えば芳香族ヒドロキシ化合物又はアルキルアリールカーボネートのような高沸点成分（これもまた、反応ゾーンで蒸発させられる）を、低沸点の反応アルコール又はジアルキルカーボネートから分離するために役立つ。このことは、反応の間に生成したアルキルアルコールをジアルキルアルコールから分離することが、低温レベルで実施できるという有利な点を有する。

20

## 【0040】

30

好ましい態様において、第一反応塔は、還流条件下で運転される。還流条件は、蒸気ストリームが精留部（（b）を参照のこと）の上端において部分的又は全体的に凝縮され、それによって生成した凝縮物の一部又は全てが還流として精留部の上端に再びフィードバックされるという手順を意味するものとして理解される。還流比は、好ましくは0.1~2.0であり、特に好ましくは0.1~1.0であり、極めて特に好ましくは0.1~3であり、本発明の範囲内の還流比は、塔の頭頂で（凝縮物への戻りなしに）除去された蒸気に対する、塔にフィードバックされる凝縮物の重量比と一致する。

## 【0041】

40

好ましい態様において、第一反応塔は、反応ゾーンの下にある、少なくとも一つの回収部を有する。

## 【0042】

第一反応塔は、好ましくは、更に、一つまたはそれより多くの底部蒸発器を備える。エステル交換塔が回収部を有して構成されている場合、底部蒸発器も使用されることが好ましく、底部蒸発器は、回収部から流れてくる液体を部分的又は全体的に蒸発させる。全体的又は部分的に蒸発させた液体ストリームの全部又は一部を再び第一反応塔にフィードバックする。回収部を有しない態様の場合、反応ゾーンから流れてくる液体を、場合により使用される底部蒸発器において全体的又は部分的に蒸発させ、その全部又は一部を再び第一反応塔にフィードバックする。

## 【0043】

50

第一反応塔の少なくとも一つの精留部が少なくとも一つの中間凝縮器を備える好ましい

態様において、精留部は下側及び上側精留部（二つの部）に分割され、下側精留部は中間凝縮器の下に位置し、上側精留部は中間凝縮器の上に位置する。

【0044】

好みの態様において、少なくとも一つの中間凝縮器を有する精留部（単数又は複数個）は、反応塔において、反応部（単数又は複数個）及び場合により少なくとも一つの回収部と共に設置され得る。その結果、反応ゾーン（単数又は複数個）を出た蒸気混合物は、精留部の下部へ、又は場合により下側精留部へ、その下から案内され、そこで芳香族ヒドロキシ化合物の分離が行われる。この下部又は場合により下側精留部を出た蒸気混合物は中間凝縮器に案内され、そこで部分的に凝縮され、その結果生じる凝縮物は、精留部の下部の上端、又は場合により下側精留部の上端に供給される。

10

【0045】

本発明に従う方法の別の好みの態様において、中間凝縮器は、第一反応塔と一体化されておらず、第一反応塔の外側に、別個の中間凝縮器の形態で存在する。

【0046】

本発明に従う方法の別の好みの態様において、中間凝縮器及び精留部の上部は、反応塔と一体化されておらず、第一反応塔の外側に別個に設置される。

【0047】

反応ゾーン及び場合により存在する回収部の下で、アルキルアリールカーボネート、過剰の又は未反応のフェノール、ジアリールカーボネート、エステル交換触媒、ジアルキルカーボネート、反応アルコール、及び反応中に生成したか又は出発物質中に既に存在していた高沸点化合物を含む混合物が得られる。回収部が使用されるとき、例えばジアルキルカーボネート及び反応アルコールのような低沸点化合物の含有量は減少し、条件によってはエステル交換触媒の存在下、別のアルキルアリールカーボネート及び／又はジアリールカーボネートが生成する。そのために必要とされるエネルギーは、好みの場合は、一つ又はそれより多くの蒸発器によって供給される。

20

【0048】

第一反応塔の全ての部において、換言すれば反応ゾーンに加えて、精留部及び場合により存在する回収部において、ランダム充填物又は規則充填物を用いることが可能である。使用されるランダム充填物又は規則充填物は、例えば「ウルマンの工業化学百科事典（Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie）」第4版第2巻528頁以降に記載されているような、蒸留において常套のものである。ランダム充填物の例として挙げ得るものには、ラシヒリング（Rasching ring）又はポールリング（Pall ring）及びノバロックスリング（Novalox ring）、ベルルサドル（Berlin saddle）、インタレックスサドル（Intalex saddle）又はトラスサドル（torus saddle）、インターパックボディー（Interpack body）が含まれ、規則充填物の例として挙げ得るものには、シートメタル及びワイヤゲージ充填物（例えばBX充填物、モンツパック（Montz Pak）、メラパック（Mella pak）、メラデュア（Melladur）、ケラパック（Kera pak）、及びCY充填物など）であって、ガラス、せっ器、磁器、ステンレス鋼、プラスチック材料のような様々な材料のものを含む。液相の適切な滞留時間のほか、大きな表面積を有し、及び良好な濡れ性を示すランダム充填物及び規則充填物が好みの。これらは、例えば、ポールリング、ノバロックスリング、ベルルサドル、BX充填物、モンツパック、メラパック、メラデュア、ケラパック、及びCY充填物である。

30

【0049】

あるいは、例えば多孔板（細目板）、バブルキャップトレイ、バルブトレイ、及びトンネルタイプトレイのような蒸留トレイもまた適切である。反応塔の反応ゾーン（単数又は複数個）において、滞留時間が長く物質交換が優れている蒸留トレイ、例えばオーバーフローをよく防止するトンネルタイプトレイ、バブルキャップトレイ、又はバルブトレイが、特に好みの。反応ゾーンの理論段数は好みの3～50段であり、特に好みの。

40

50

10 ~ 50段であり、極めて特に好ましくは10 ~ 40段である。液体のホールドアップは好ましくは、反応ゾーンの塔内部の容積の1% ~ 80%であり、特に好ましくは5% ~ 70%であり、極めて特に好ましくは7% ~ 60%である。反応ゾーン（単数又は複数個）について、場合により使用される回収部について、及び精留部（単数又は複数個）について、より厳密な設計は、当業者によって行われ得る。

【0050】

反応ゾーン（単数又は複数個）の温度は、好ましくは100 ~ 300、特に好ましくは120 ~ 250、極めて特に好ましくは150 ~ 240の範囲である。好ましい様において、最適な反応温度は、一方では操作条件を選択することによって、他方では一つ又はそれより多くの反応トレイにおいて熱を追加供給することによって、反応ゾーンにおいて確立される。反応トレイでの熱の供給は、熱交換器によって、又は熱を導入し得る反応トレイを介して行われ得る。本発明に従うエステル交換は、常圧だけでなく、加圧又は減圧下で実施されることが有利である。従って、反応ゾーンの圧力は、好ましくは0.5 ~ 20bar（絶対圧力）、特に好ましくは0.8 ~ 15bar（絶対圧力）、極めて特に好ましくは0.9 ~ 10bar（絶対圧力）の範囲である。

10

【0051】

文献により知られているエステル交換触媒を、第一反応塔において起こる反応ステップのために使用し得る。これらは、ジアルキルカーボネートとフェノールのエステル交換のためのものとして文献により知られているエステル交換触媒であり、例えばアルカリ金属及びアルカリ土類金属（例えばリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、マグネシウム、及びカルシウム、好ましくはリチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、及びカルシウム、特に好ましくはリチウム、ナトリウム、及びカリウム）の水素化物、酸化物、水酸化物、アルコラート、アミド、及び他の塩などである（例えば米国特許第3642858号、米国特許第3803201号、又は欧州特許出願公開（E P - A）第1082号を参照のこと）。アルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩は、有機酸又は無機酸（例えば酢酸、プロピオン酸、酪酸、安息香酸、ステアリン酸、カルボン酸（カーボネート又は炭酸水素塩）、リン酸、シアン化水素酸、チオシアン酸、ホウ酸、ケイヒ酸、C<sub>14</sub>-スズ酸（stannonic acid）、又はアンチモン酸など）の塩であってもよい。アルカリ金属及びアルカリ土類金属の適切な化合物は、好ましくは、酸化物、水酸化物、アルコラート、酢酸塩、プロピオン酸塩、安息香酸塩、カーボネート（炭酸塩）、及び炭酸水素塩であり、水酸化物、アルコラート、酢酸塩、安息香酸塩、又はカーボネートを用いることが特に好ましい。ここに挙げたアルカリ金属又はアルカリ土類金属の化合物は、反応に付される反応混合物の重量を基準として、好ましくは0.001 ~ 2wt%、より好ましくは0.005 ~ 0.9wt%、特に好ましくは0.01 ~ 0.5wt%の量で用いられる。

20

【0052】

本発明に従って使用することのできる別の触媒は金属化合物、例えばAlX<sub>3</sub>、TiX<sub>3</sub>、UX<sub>4</sub>、TiX<sub>4</sub>、VOX<sub>3</sub>、VX<sub>5</sub>、ZnX<sub>2</sub>、FeX<sub>3</sub>、PbX<sub>2</sub>、及びSnX<sub>4</sub>など（式中、Xはハロゲン、アセトキシ、アルコキシ、又はアリールオキシラジカルを示す）である（独国特許出願公開（D E - O S）第258412号）。本発明に従って使用することのできる特に好ましい触媒は、AlX<sub>3</sub>、TiX<sub>4</sub>、PbX<sub>2</sub>、及びSnX<sub>4</sub>などの金属化合物であり、例えば四塩化チタン、テトラメトキシチタン、テトラフェノキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロピルチタン、テトラドデシルチタン、テトライソオクチルスズ、及びトリイソプロピルアルミニウムなどである。金属化合物TiX<sub>4</sub>が、極めて特に好ましい。ここに挙げた金属化合物は、反応に付される反応混合物の重量を基準として、好ましくは0.001 ~ 5wt%、より好ましくは0.005 ~ 5wt%、特に好ましくは0.01 ~ 5wt%の量で用いられる。

30

【0053】

本発明の範囲内において、ハロゲンは、フッ素、塩素、又は臭素を示しており、好ましくはフッ素又は塩素であり、特に好ましくは塩素である。

40

50

## 【0054】

本発明に従って使用することのできる別の触媒は、一般式  $(R^{1-1})_{4-x} - Sn(Y)_x$  (YはOCOR<sup>1-2</sup>ラジカル、OHラジカル、又はORラジカルを表しており、式中R<sup>1-2</sup>はC<sub>1</sub>-C<sub>1-2</sub>-アルキル、C<sub>6</sub>-C<sub>1-2</sub>-アリール、又はC<sub>7</sub>-C<sub>1-3</sub>-アルキルアリールを表しており、R<sup>1-1</sup>はR<sup>1-2</sup>とは独立してR<sup>1-2</sup>の意味を有し、xは1~3の整数を表す)の有機スズ化合物、アルキルラジカル内に1~12の炭素原子を有するジアルキルスズ化合物、又はビス(トリアルキルスズ)化合物、例えば、トリメチルスズアセテート、トリエチルスズベンゾエート、トリブチルスズアセテート、トリフェニルスズアセテート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジラウラート、ジオクチルスズジラウラート、ジブチルスズアジピネート、ジブチルジメトキシスズ、ジメチルスズグリコラート、ジブチルジエトキシスズ、トリエチルスズヒドロキシド、ヘキサエチルスタノキサン、ヘキサブチルスタノキサン、ジブチルスズオキシド、ジオクチルスズオキシド、ブチルスズトリイソオクチラート、オクチルスズトリイソオクチラート、ブチルスズ酸、及びオクチルスズ酸であり、これらは0.001~20wt%の量であり(欧洲特許(EP)第879号、欧洲特許(EP)第880号、欧洲特許(EP)第39452号、德国特許出願公開(DE-OS)第3445555号、日本国特許出願公開公報昭54-63023号を参照のこと)、式-[RR<sup>1-1</sup>Sn-O-]-(式中、R及びR<sup>1-1</sup>は互いに独立して、R<sup>1-2</sup>について上記した意味を有する)のスズ化合物重合体、例えばポリ[オキシ(ジブチルスタニレン)]、ポリ[オキシ(ジオクチルスタニレン)]、ポリ[オキシ(ブチルフェニルスタニレン)]、及びポリ[オキシ(ジフェニルスタニレン)]であり(德国特許出願公開(DE-OS)第3445552号)、式-[-RSn(OH)-O-]の水酸化スタノキサン重合体(polymeric hydroxy stanno xane)、例えばポリ(エチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(ブチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(オクチルヒドロキシスタノキサン)、ポリ(ウンデシルヒドロキシスタノキサン)、及びポリ(ドデシルヒドロキシスタノキサン)であり、これらは0.001~20wt%、好ましくは0.005~5wt%の量(ジアルキルカーボネート基準)である(德国特許出願公開(DE-OS)第4006520号)。本発明に従って使用することのできる別のスズ化合物は、一般式



(式中、X及びYは互いに独立してOH、SCN、OR<sup>1-3</sup>、OCOR<sup>1-3</sup>、又はハロゲンを表しており、Rはアルキル又はアリールを表しており、式中R<sup>1-3</sup>はR<sup>1-2</sup>について上記した意味を有する)で示されるSn(II)酸化物である(欧洲特許(EP)第0338760号)。

## 【0055】

本発明に従って使用され得る別の触媒は鉛化合物であり、場合によりトリ有機ホスファン、キレート化合物、又はハロゲン化アルキル金属を共に含んでよく、例えばPb(OH)<sub>2</sub>-2PbCO<sub>3</sub>、Pb(OCO-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(OCO-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2LiCl、Pb(OCO-CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·2PPh<sub>3</sub>であり、これらはジアルキルカーボネート1mol当たり0.001~1mol、好ましくは0.005~0.25molの量であり(日本国特許出願公開公報昭57-176932号、日本国特許出願公開公報平01-093580号)、並びに他の鉛(II)及び鉛(IV)化合物、例えばPbO、PbO<sub>2</sub>、鉛丹、亜ナマリ酸塩、鉛酸塩など(日本国特許出願公開公報平01-093560号)、鉄(III)アセテート(日本国特許出願公開公報昭61-172852号)、また、銅の塩及び/又は金属錯体、例えばアルカリ金属、亜鉛、チタン、及び鉄の錯体である(日本国特許出願公告昭64-005588号)。

## 【0056】

更に、本発明に従う方法において、不均一触媒系を用いることが可能である。このような系は、例えば、シリコン及びチタンのハロゲン化物を共に加水分解することにより得られる、シリコン酸化物及びチタン酸化物の混合物(日本国特許出願公開公報昭54-125617号)あるいは、大きなBET表面積(>20m<sup>2</sup>/g)を有する二酸化チタンで

10

20

20

30

40

50

ある（独国特許出願公開（D E - O S ）第4036594号）。

【0057】

本発明に従う方法に好ましく触媒は、上述した金属化合物  $A_1X_3$ 、 $TiX_3$ 、 $UX_4$ 、 $TiX_4$ 、 $VOX_3$ 、 $VX_5$ 、 $ZnX_2$ 、 $FeX_3$ 、 $PbX_2$ 、及び  $SnX_4$  である。 $A_1X_3$ 、 $TiX_4$ 、 $PbX_2$ 、及び  $SnX_4$  が特に好ましく、それらの例として、4 塩化チタン、テトラメトキシチタン、テトラフェノキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロピルチタン、テトラドデシルチタン、テトライソオクチルスズ、及びトリイソプロピルアルミニウムが挙げられる。金属化合物  $TiX_4$  は極めて特に好ましい。テトラメトキシチタン、テトラフェノキシチタン、及びテトラエトキシチタンが特に好ましい。

10

【0058】

触媒は好ましくは、芳香族ヒドロキシ化合物（単数又は複数種）を含むストリームと共に、溶解又は懸濁した状態で第一反応塔内に導入される。あるいは、触媒は別個に、例えば反応アルコールに対応するアルコール又は適切な不活性溶媒中に定量されてもよい。不均一触媒が使用される場合、上述の充填材料と混ざった状態で、ランダム充填物の代わりに適切な形態で、又は備え付けられた任意の塔プレート上におけるバルク充填体として使用され得る。

【0059】

第一反応塔において反応に必要とされるエネルギーは、一方では、例えば熱交換器、蒸発器、及び／又は加熱可能な塔プレートなどの内部又は外部の装置より提供され得、並びに／あるいは、他方では、芳香族ヒドロキシ化合物（単数又は複数種）を含む液体ストリーム又は気体の状態で供給されるジアルキルカーボネート含有ストリームと共に導入され得る。熱の供給は、このようにして、特に反応ゾーン（単数又は複数個）の領域において行われる。反応ゾーン（単数又は複数個）の領域におけるこの熱は、好ましくは、蒸発器又は加熱可能な蒸留トレイによって、全体的又は部分的に供給される。第一反応塔における反応に必要とされるエネルギーを、芳香族ヒドロキシ化合物（単数又は複数種）を含む液体ストリーム及び気体の状態で供給されるジアルキルカーボネート含有ストリームの双方により、及び付加的に外部及び／又は内部の熱交換器により、第一反応塔に少なくとも部分的に導入することが特に有利である。

20

【0060】

本発明に従う方法の種々の態様において、第一反応塔の塔底生成物は、第二反応塔に供給される。

30

【0061】

第二反応塔は、塔の上方の部分にある少なくとも一つの精留部、及び精留部の下にある少なくとも一つの反応ゾーンを含む。精留部は好ましくは1～50段、特に好ましくは1～25段の理論段数を有する。

【0062】

第二反応塔において、第一反応塔の塔底生成物（生成したアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートを既に含んでいる）は、液体の状態又は蒸気／液体混合物の状態で、好ましくは反応ゾーンへ、特に好ましくは反応ゾーンの上部へ、極めて特に好ましくは反応ゾーンの上から1/3のところへ供給される。第二反応塔は、好ましくは、アルキルアリールカーボネートが、例えば更なるエステル交換又は不均化によって、好ましくは不均化によって、部分的又は完全に反応してジアリールカーボネートになるように運転される。第一反応塔の塔底生成物に加えて、一種又はそれより多くのアルキルアリールカーボネート含有ストリームが、液体の状態、又は蒸気／液体混合物の状態で、反応ゾーンの領域に供給され得る。このような、付加的なアルキルアリールカーボネート含有ストリームは、例えば別の精製工程によるものであり得、そして上記方法にフィードバックされ得る。

40

【0063】

未反応の芳香族ヒドロキシ化合物、ジアルキルカーボネート、反応アルコール、中位沸

50

点副生成物（例えばアルキルアリールエーテルなど）、及び少量の低沸点二次化合物は、第二反応塔の頂部で分離される。本発明の範囲内で、中位沸点副生成物は、芳香族ヒドロキシ化合物の沸点より低く、かつジアルキルカーボネートの沸点より高い沸点を有するものとして理解されるべきである。このような、中位沸点副生成物は、例えばアニソール又はフェネトールなどのアルキルアリールエーテルである。第二反応塔において分離された中位沸点副生成物は、第一及び／又は第二反応塔において、反応中に生成され得、あるいは、出発物質によって、既に上記方法に導入され得る。

## 【0064】

第二反応塔の精留部は、例えばアルキルアリールカーボネートのようなより高沸点の成分（これもまた、反応ゾーンにおいて蒸発したものである）を分離するよう働く。

10

## 【0065】

好ましい態様において、第二反応塔は、還流条件下で運転される。還流条件は、蒸気ストリームが、精留部の上端において、部分的に又は完全に凝縮され、それによって生成した凝縮物の一部又は全てが還流として精留部の上端に再びフィードバックされるという手順を意味するものとして理解される。還流比は好ましくは、0.1～20であり、特に好ましくは0.1～10であり、極めて特に好ましくは0.1～3であり、本発明の範囲内の還流比は、塔の頭頂で（凝縮物への戻りなしに）除去された蒸気に対する、塔にフィードバックされる凝縮物の重量比に一致する。

## 【0066】

第二反応塔は、反応ゾーンの下に、少なくとも一つの回収部を含み得る。しかし、好ましい態様において、第二反応塔の反応ゾーンは、同時に、回収部として機能する。不均化において遊離したジアルキルカーボネート、エステル交換により遊離した反応アルコール、及び未反応の芳香族ヒドロキシ化合物が、それによって分離され、同時に、不均化により実質的に完了するまで反応するジアリールカーボネート及びアルキルアリールカーボネートが濃縮される。

20

## 【0067】

第二反応塔は好ましくは、一つ又はそれより多くの底部蒸発器を更に備えている。

## 【0068】

原則として、第二反応塔の精留部は、一つ又はそれより多くの中間凝縮器を同様に備え得る。よって、精留部は下側及び上側精留部（二つの部）に分割され、下側精留部は中間凝縮器の下に位置し、上側精留部は中間凝縮器の上に位置する。好ましい態様において、第二反応塔は、中間凝縮器を有しない。

30

## 【0069】

第二反応塔は、一つ又はそれより多くの凝縮器を備える。これらは好ましくは、第二反応塔の上端における一つ又はそれより多くの凝縮器（頂部凝縮器（単数又は複数個））である。頂部凝縮器のカスケードが、使用されることが好ましい。

40

## 【0070】

第二反応塔の上端の凝縮器における凝縮の間、例えば芳香族ヒドロキシ化合物のような高沸点成分から蒸気が奪われるようになる。これにより得られる凝縮熱を、熱の統合という範囲内で特に効果的に使用することを可能とするために、凝縮は、従って、好ましくは多段階で、特に好ましくは少なくとも二段階で実施され、好ましい態様においては、二段階又は三段階で実施される。

40

## 【0071】

二段階又は三段階の凝縮の、特に好ましい態様において、第一凝縮段階の、あるいは第一及び第二凝縮段階の凝縮熱は、本発明の方法における物質ストリーム又は塔を加熱するために、直接又は間接的に使用され、他方、第二又は第三凝縮段階において得られた凝縮熱は、冷却水又は空冷によって放散される。

## 【0072】

別の好ましい態様において、第二反応塔の頭頂における凝縮は、更に、中位沸点副生成物を選択的に放出するため、第二反応塔の頭頂で除去された蒸気の一部を凝縮しないよう

50

に実施され得る。

【0073】

反応ゾーン及び場合により存在し得る回収部の下に、アルキルアリールカーボネート、過剰又は未反応の芳香族ヒドロキシ化合物、ジアリールカーボネート、エステル交換触媒、ジアルキルカーボネート、反応アルコール、及び反応中に生成したか又は出発物質中に既に存在していた中位又は高沸点副生成物を含む混合物が得られる。本発明の範囲内において、高沸点副生成物は、芳香族ヒドロキシ化合物の沸点より高い沸点を有するものとして理解されるべきである。

【0074】

第二反応塔の全ての部において、換言すれば反応ゾーンに加えて濃縮ゾーン及び場合によって回収部において、ランダム充填物又は規則充填物を用いることが可能である。使用されるランダム充填物又は規則充填物は、例えば、「ウルマンの工業化学百科事典 (Ullmann's Encyclopaedia der Technischen Chemie) 第4版第2巻528頁以降に記載されているような、蒸留において常套的なものである。ランダム充填物の例として挙げ得るものとしては、ラシヒリング (Rasching ring) 又はポールリング (Pall ring) 及びノバロックスリング (Novalox ring)、ベルルサドル (Berl saddle)、インタレックスサドル (Intalex saddle) 又はトラスサドル (trous saddle)、インターパックボディー (Interpack body) が含まれ、通常の充填物の例として挙げ得るものには、シートメタル及び織物の充填物 (例えば BX 充填物、モンツパック (Montz Pak)、メラパック (Mellapak)、メラデュア (Melladur)、ケラパック (Kerapak)、及び CY 充填物など) であって、例えばガラス、せっ器、磁器、ステンレス鋼、プラスチック材料などの様々な材料のものを含む。液相の適切な滞留時間のほか、大きな表面積を有し、及び良好な濡れ性を示す、ランダム充填物及び規則充填物が好ましい。これらは、例えば、ポールリング及びノバロックスリング、ベルルサドル、BX 充填物、モンツパック、メラパック、メラデュア、ケラパック、及び CY 充填物である。

【0075】

あるいは、例えば多孔板 (細目板)、バブルキャップトレイ、バルブトレイ、及びトンネルタイプトレイのような蒸留トレイもまた適切である。第二反応塔の反応ゾーン (単数又は複数個) において、バルク充填材料又は規則充填物が、特に好ましい。反応ゾーンの理論段数は、好ましくは 3 ~ 50 段であり、特に好ましくは 10 ~ 50 段であり、極めて特に好ましくは 10 ~ 40 段である。

【0076】

反応ゾーン (単数又は複数個) について、場合により使用される回収部及び精留部 (単数又は複数個) についてのより厳密な設計は、当業者によって行われ得る。

【0077】

反応ゾーン (単数又は複数個) の温度は、好ましくは 100 ~ 300 、特に好ましくは 120 ~ 250 、最も特に好ましくは 180 ~ 250 の範囲である。

【0078】

個々の態様において、最適な反応温度は、一方では操作条件を選択することによって、他方では一つ又はそれより多くの反応トレイにおいて熱が追加供給されることによって、反応ゾーンにおいて達成される。反応トレイでの熱の供給は、熱交換器によって、又は熱を導入し得る反応トレイを介して行われ得る。本発明に従うエステル交換は常圧だけでなく、加圧下又は減圧下で、好ましくは減圧下で、実行されることが有利である。従って、第二反応塔の圧力は、好ましくは 0.05 ~ 20 bar (絶対圧力)、特に好ましくは 0.1 ~ 10 bar (絶対圧力)、極めて特に好ましくは、0.1 ~ 2 bar (絶対圧力) の範囲である。

【0079】

第一反応塔におけるエステル交換について本明細書中で既に上述したエステル交換触媒

10

20

30

40

50

は、第二反応塔で実施される反応工程に使用され得る。好ましい態様において、第一及び第二反応塔において、同じ触媒が使用される。

【0080】

触媒は好ましくは、第一反応塔の塔底生成物と共に、溶解又は懸濁した状態で、第二反応塔内に導入される。あるいは、触媒は別個に、例えば、反応アルコールに対応するアルコール又は適切な不活性溶媒中にて供給されてもよい。不均一触媒が使用される場合、上述のランダム充填物及び／又は規則充填物と混ざった状態で、ランダム充填物及び／又は規則充填物の代わりに適切な形態で、又は備え付けられた任意の蒸留トレイ上におけるバルク充填体として使用され得る。

【0081】

第二反応塔において反応に必要とされるエネルギーは、一方では熱交換器、蒸発器、及び／又は加熱可能な塔プレートなどの内部又は外部の装置より提供され得、並びに／あるいは他方では、芳香族ヒドロキシ化合物（単数又は複数種）を含む液体ストリームと共に導入され得る。反応ゾーンの領域におけるこの熱は、好ましくは、蒸発器によって、全体的に又は部分的に供給される。

10

【0082】

第二反応塔の後には、一つ又はそれより多くの別の反応塔が続き得る。第二反応塔について本明細書で上述した条件及びパラメーターの範囲が、そのような別の反応塔に適用される。しかし、別の反応塔のための条件及びパラメーターは、第二反応塔における条件及びパラメーターと同一である必要はなく、好ましくは、本明細書で上述した条件及びパラメーターの範囲内で、第二反応塔における条件及びパラメーターと異なる。例えば、第二反応塔に対する追加の反応塔は、好ましくは、第二反応塔より低圧で運転され、還流比及び底部温度もまた、第二反応塔のそれらと比較して、変化させることが可能である。好ましい態様において、本発明に従う方法における第一反応塔の後には、一つのみの別の反応塔、即ち本明細書で上述した第二反応塔が続く。しかし、これらの反応塔の後には、除去されたストリームの成分を精製及び分離するための別の塔が続いてよい。本発明の範囲内において、上記成分の精製及び分離のためのそのような塔は、本発明の範囲内の反応塔として理解されない。

20

【0083】

本発明によれば、第二又は別の反応塔（単数又は複数個）の、好ましくは第二反応塔の凝縮器（単数又は複数個）、好ましくは頂部凝縮器（単数又は複数個）における凝縮によって得られる凝縮熱の全部又は一部が、直接又は間接的に、本発明の方法に再びフィードバックされる。本発明の範囲内において、凝縮熱を本発明の方法に直接的にフィードバックすることは、例えば一つ又はそれより多くのストリームを加熱するため、又はこの方法における一つ又は複数の塔部位を加熱するために、凝縮熱を中間加熱媒体無しで方法へフィードバックすることを意味するものとして理解される。これは、例えば熱交換器において行われる。好ましくは、このような熱交換器は、凝縮器（単数又は複数個）と組み合わされる。本発明の範囲内において、凝縮熱を本発明の方法に間接的にフィードバックすることは、まず加熱媒体を、得られた凝縮熱を有するものとして生成させ、その加熱媒体を用いて凝縮熱を方法へフィードバックすることを意味するものとして理解される。この加熱媒体により、例えば、本発明の方法において、一つ又はそれより多くのストリームあるいは一つ又はそれより多くの塔部位を加熱することが可能である。適切な加熱媒体は、ガス、蒸気、又は液体であり、好ましくは蒸気又は液体の工学的熱キャリアー媒体、例えば水、鉱物油をベースとする熱キャリアー、又は合成熱キャリアー（例えばジフィル（Diphyl）（商標）、マルロサーム（Marlotherm）（登録商標））である。特に好ましい加熱媒体は水又は水蒸気である。

30

【0084】

本発明によれば、第一反応塔が一つ又はそれより多くの中間凝縮器を備える場合、中間凝縮器（単数又は複数個）における凝縮によって得られる凝縮熱の全部又は一部が同様に、直接又は間接的に、本発明の方法に再びフィードバックされる。本発明の範囲内におい

40

50

て、凝縮熱を本発明の方法に直接的にフィードバックすることは、例えば一つ又はそれより多くのストリームを加熱するため、又はこの方法における一つ又はそれより多くの塔部位を加熱するために、凝縮熱を中間加熱媒体無しで方法へフィードバックすることを意味していると理解される。これは、例えば熱交換器において、行われ得る。好ましくは、このような熱交換器は、中間凝縮器と組み合わされる。本発明の範囲内において、凝縮熱を本発明の方法に間接的にフィードバックすることは、まず加熱媒体を、得られた凝縮熱を有するものとして生成させ、その加熱媒体を用いて凝縮熱を方法へフィードバックすることを意味するものとして理解される。この加熱媒体により、例えば、本発明の方法において、一つ又はそれより多くのストリームあるいは一つ又はそれより多くの塔部位を加熱することが可能である。適切な加熱媒体は、ガス、蒸気、又は液体であり、好ましくは蒸気又は液体の工学的熱キャリアー媒体、例えば水、鉱物油をベースとする熱キャリアー、又は合成熱キャリアー（例えばジフィル（Diphyl）（商標）、マルロサーム（Marlotherm）（登録商標））である。特に好ましい加熱媒体は水又はスチームである。

10

#### 【0085】

好ましくは、別の反応塔（単数又は複数個）の、好ましくは第二反応塔の凝縮器（単数又は複数個）における凝縮によって得られる凝縮熱の全部又は一部が、反応に用いられるジアルキルカーボネートを反応アルコールから分離するために、直接的又は間接的に用いられる。

20

#### 【0086】

特に好ましくは、別の反応塔（単数又は複数個）、好ましくは第二反応塔の凝縮器（単数又は複数個）における、及び／又は第一反応塔の場合により存在する一つ又は複数の中間凝縮器（単数又は複数個）における凝縮によって得られる凝縮熱の全部又は一部が、反応中に生じたアルキルアルコールからジアルキルカーボネートを分離するために、直接的又は間接的に用いられる。

#### 【0087】

また好ましくは、別の反応塔（単数又は複数個）、好ましくは第二反応塔の凝縮器（単数又は複数個）における、及び／又は第一反応塔の場合により存在する中間凝縮器（単数又は複数個）における凝縮によって得られる凝縮熱は、その一部は、反応中に生成したアルキルアルコールからジアルキルカーボネートを分離するために、また一部は第一反応塔に導入されるジアルキルカーボネートを蒸発させるために、直接的又は間接的に、用いられる。

30

#### 【0088】

特に好ましくは、第一反応塔の場合により存在する中間凝縮器（単数又は複数個）における凝縮によって得られる凝縮熱の全部又は一部は、第一反応塔に導入されるジアルキルカーボネートを蒸発させるために、直接的又は間接的に用いられる。

#### 【0089】

本発明に従う方法の好ましい態様において、第一反応塔の中間凝縮器（単数又は複数個）における凝縮によって得られる凝縮熱の全部又は一部が、第一反応塔に導入されるジアルキルカーボネートを蒸発させるために、直接的又は間接的に用いられ、そして、別の反応塔（単数又は複数個）の凝縮器（単数又は複数個）における凝縮によって得られる凝縮熱の全部又は一部が、反応中に生成したアルキルアルコールからジアルキルカーボネートを分離するために、直接的又は間接的に用いられる。

40

#### 【0090】

本発明に従う方法において、反応中に生成したアルキルアルコール（反応アルコール）のストリーム、及び、未反応のジアルキルカーボネート又は反応中に生成したジアルキルカーボネートのストリームもまた、第一エステル交換塔及び／又は別の反応塔（単数又は複数個）においてエステル交換及び／又は不均化によって得られ、そしてこれらのストリームは、好ましくは、混合状態の一つ又はそれより多くのストリーム中に除去される。本発明に従って、反応塔において反応しなかった、又は反応中に生成したジアルキルカーボ

50

ネットの全部又は一部が、少なくとも一つの蒸留塔を含む少なくとも一つの別の処理工程において、反応中に生成したアルキルアルコール（反応アルコール）から分離される。好ましくは、未反応のジアルキルカーボネット又は反応中に生成されたジアルキルカーボネット及び反応中に生成したアルキルアルコールを含む少なくとも一つのストリームが、第一反応塔の頭頂において除去され、少なくとも一の蒸留塔を含む少なくとも一つの別の処理工程へ、分離のために供給される。

## 【0091】

好ましくは、第一反応塔の頂部における凝縮の後、第一反応塔の頂部において除去された蒸気混合物の全部又は一部（この蒸気混合物はジアルキルカーボネット及び反応中に生成したアルキルアルコールを含む）が、ジアルキルカーボネットとアルキルアルコールを分離するために、少なくとも一つの蒸留塔を含む少なくとも一つの別の処理工程へ供給される。

10

## 【0092】

ジアルキルカーボネットと反応アルコールの分離は、好ましくは、一つ又はそれより多くの蒸留塔における蒸留によって、あるいは蒸留と膜分離との組み合わせ（本明細書において以下ハイブリッドプロセスと言う）によって実施される。

## 【0093】

反応アルコール及びジアルキルカーボネットが共沸混合物を形成する場合（例えばメタノール及びジメチルカーボネット）、例えば二段階圧力法、抽出蒸留、低沸点の共沸剤による不均一共沸蒸留、又はハイブリッドプロセスなどの少なくとも二段階の処理が好ましく用いられる。二段階圧力法又はハイブリッドプロセスが、特に好ましく用いられる。二段階圧力法が極めて特に好ましく用いられる。このような処理は、基本的に当業者に知られている（例えば、ウルマンの工業化学百科事典（Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry）第7巻、2007年、6.4章及び6.5章；Chemie Ingenieur Technik (67) 11/95を参照のこと）。

20

## 【0094】

反応アルコール及びジアルキルカーボネットが共沸混合物を形成しない場合（例えばエタノール及びジエチルカーボネット）、分離は好ましくは、单一の蒸留塔において実施される。

30

## 【0095】

反応アルコール及びジアルキルカーボネットが共沸混合物を形成する場合、ジアルキルカーボネットとアルキルアルコール（反応アルコール）を分離するための処理工程の第一蒸留塔の留出物は、好ましくは、ほぼ共沸組成を示す。この場合、これは、第一蒸留塔よりも低い運転圧力で運転される少なくとも一つの別の蒸留塔へ、二段階圧力法で供給されることが好ましい。運転圧力が異なるため、共沸混合物の組成は、反応アルコールの含有量がより少なくなる方向へシフトする。この第二又は別の蒸留塔（単数又は複数個）の塔底生成物として、単離した塔底生成物の総重量を基準として90～100wt%の純度を有する反応アルコールが得られ、他方、留出物として、ほぼ共沸混合物であるものが得られる。極めて特に好ましい態様において、より低い運転圧力で運転される第二又は別の蒸留塔（単数又は複数個）は、好ましくは、第一蒸留塔の頭頂凝縮器の凝縮熱によって運転される。

40

## 【0096】

二段階圧力法において、二成分混合物の共沸組成の圧力依存性が利用される。反応アルコール（アルキルアルコール）とジアルキルカーボネットの混合物の場合、例えば、メタノールとジメチルカーボネットの場合などでは、共沸混合物は、圧力が増加するに従って、反応アルコールの含有量が増加する方向にシフトする。これら二成分の混合物が塔（ジアルキルカーボネット塔）に供給される場合、反応アルコールの含有量は、この塔の運転圧力に対応する共沸組成よりも低くなり、留出物としてほぼ共沸組成を有する混合物が得られ、他方、塔底生成物として、ほぼ純粋なジアルキルカーボネットが得られる。そのよ

50

うにして得られた共沸混合物は、別の蒸留塔（アルキルアルコール塔）に供給される。これは、ジアルキルカーボネート塔と比較して、より低い運転圧力で運転される。結果として、共沸混合物の位置は、反応アルコールの含有量がより低くなる方向にシフトする。結果として、ジアルキルカーボネート塔で得られた共沸混合物を、ほぼ共沸組成を有する留出物と、ほぼ純粋な反応アルコールとに分離することが可能である。アルキルアルコール塔の留出物は、ジアルキルカーボネート塔に適切な位置で再び供給される。

【0097】

アルキルアルコール塔の運転圧力は、好ましくは、この塔をジアルキルカーボネート塔の廃熱で運転できるように選択される。この運転圧力は0.1~1bar、好ましくは0.3~1barである。ジアルキルカーボネート塔の運転圧力は1~50bar、好ましくは2~20barの範囲である。

10

【0098】

二段階圧力法によるジアルキルカーボネートと反応アルコールの分離における反応手順の例を図3に示す。

【0099】

反応アルコールとジアルキルカーボネートの共沸混合物を分離するための別の好ましい処理は、ハイブリッドプロセスである。ハイブリッドプロセスにおいて、二成分混合物の分離は、蒸留処理と膜処理を組み合わせることによって実施される。これら成分が、その極性及び分子重量の違いに基づいて、膜によって、少なくとも部分的に互いに分離可能であるという事実を利用している。反応アルコール及びジアルキルカーボネート、例えば、メタノール及びジメチルカーボネートの混合物の場合、適切な膜を用いたパーテーパレーション（浸透気化）又は蒸気透過により、透過物として、反応アルコールに富む混合物が得られ、非透過物（retentate）として、反応アルコールに乏しい混合物が得られる。これら二成分の混合物が塔（ジアルキルカーボネート塔）に供給される場合、反応アルコールの含有量は、この塔の運転圧力に対応する共沸組成よりも低くなり、供給したストリームよりも著しく増加した反応アルコールの含有量を有する混合物が留出物として得られ、他方、ほぼ純粋なジアルキルカーボネートが塔底生成物として得られる。

20

【0100】

蒸留と蒸気透過とのハイブリッドプロセスの場合、留出物は塔から蒸気の状態で除去される。そうして得られた蒸気混合物は、場合により過熱した後、蒸気透過に供給される。蒸気透過は、ほぼ塔の運転圧力が非透過物側に確立され、より低い圧力が透過物側に確立されるようにして実施される。塔の運転圧力は1~50bar、好ましくは1~20bar、特に好ましくは2~10barの範囲である。透過物側の圧力は0.05~2barである。これにより、透過物側において反応アルコールの豊富なフラクションが得られ、これは、フラクションの総重量を基準として少なくとも70wt%、好ましくは少なくとも90wt%の反応アルコール含有量を有する。非透過物は、塔の留出物と比較して反応アルコールの含有量が減少しており、場合により凝縮され、再び蒸留塔に供給される。

30

【0101】

蒸留とパーテーパレーションとのハイブリッドプロセスの場合、留出物は塔から液体の状態で除去される。そうして得られた混合物は、場合により過熱した後、パーテーパレーションに供給される。パーテーパレーションは、非透過物側の運転圧力が塔よりも同じか又は増加しており、かつより低い圧力が透過物側に確立されるように実施される。塔の運転圧力は1~50bar、好ましくは1~20bar、特に好ましくは2~10barの範囲である。透過物の側の圧力は0.05~2barである。これにより、透過物側において反応アルコールに富む蒸気状のフラクションが得られ、これは、フラクションの総重量を基準として、少なくとも70wt%、好ましくは少なくとも90wt%の反応アルコールの含有量を有する。液体の非透過物は、塔の留出物と比較して反応アルコールの含有量が減少しており、再び蒸留塔に供給される。透過物を蒸発させるために熱が必要であり、その熱は、パーテーパレーションに付される供給ストリームにおいて十分な程度存在していないことがあり得る。従って、パーテーパレーションによる膜分離は、場合により追

40

50

加の熱交換器によって加熱され得、これら熱交換器は、統合され、又は場合により複数の直列接続されたバーベーパレーション工程の間に配置される。

【0102】

ハイブリッドプロセスの場合、ジアルキルカーボネートと反応アルコールの分離は、特に好ましくは、蒸留と蒸気透過法との組み合わせによって行う。

【0103】

蒸気透過によるハイブリッドプロセスに従うジアルキルカーボネートと反応アルコールとの分離の例示的な態様を図4に示す。

【0104】

ジアルキルカーボネートと反応アルコールの分離のために選択する処理に関係なく、圧力や温度のような運転（プロセス）の条件は、別の反応塔（単数又は複数個）の凝縮器（単数又は複数個）、及び／又は第一反応塔において場合により存在する中間凝縮器における凝縮によって得られる凝縮熱を効果的に用いることができるよう、有利に選択される。

【0105】

このために、ジアルキルカーボネートとアルキルアルコールとを分離するための処理工程の蒸留塔（単数又は複数個）において、運転圧力、及びそれに応じて運転温度もまた、蒸留塔を、別の反応塔（単数又は複数個）の凝縮器（単数又は複数個）、及び／又は第一反応塔において場合により存在する中間凝縮器（単数又は複数個）における凝縮熱で完全に又は部分的に運転できるように調節される。このために、ジアルキルカーボネートとアルキルアルコールとを分離するための処理工程の蒸留塔（単数又は複数個）における運転圧力は、好ましくは、ジアルキルカーボネートとアルキルアルコールとを分離するための処理工程の蒸留塔（単数又は複数個）の底部における蒸発温度が、別の反応塔（単数又は複数個）の凝縮器（単数又は複数個）及び／又は第一反応塔において場合により存在する中間凝縮器（単数又は複数個）における凝縮温度より低くなるように調節される。

【0106】

反応アルコールとジアルキルカーボネートとの分離に必要とされる熱は、100～300、好ましくは100～230、特に好ましくは120～200の温度で供給される。第一反応塔の中間凝縮器との、又は第二反応塔の凝縮器との効果的な熱の統合を可能にするために、別の反応塔（単数又は複数個）の凝縮器（単数又は複数個）における凝縮、及び／又は第一反応塔の場合により存在する中間凝縮器（単数又は複数個）における凝縮が、1～100、好ましくは2～50、特に好ましくは5～40増加させた温度で、実施される。

【0107】

別の反応塔の凝縮器（単数又は複数個）及び／又は第一反応塔の場合により存在する中間凝縮器（単数又は複数個）からの凝縮熱の全部又は一部は、例えば、蒸留塔への供給ストリームを予熱するために、及び／又は、一つ又はそれより多くの塔部位を加熱するために使用され得る。好ましい態様において、別の反応塔（単数又は複数個）の凝縮器（単数又は複数個）、及び／又は第一反応塔の場合により存在する中間凝縮器（単数又は複数個）からの凝縮熱は、ジアルキルカーボネートとアルキルアルコールを分離する処理工程の蒸留塔への供給ストリームを予熱するために一部使用され、また、蒸留塔（単数又は複数個）における塔底物を蒸発させるために一部使用される。第二反応塔の頭頂において少なくとも二つ、好ましくは三つの頭頂凝縮器のカスケードが使用される本発明の方法の非常に好ましい態様において、このカスケードの第一凝縮器からの凝縮熱は、ジアルキルカーボネートとアルキルアルコールを分離する処理工程の蒸留塔又は第一蒸留塔の塔底生成物を蒸発させるために使用され、そしてこのカスケードの第二凝縮器からの凝縮熱は、ジアルキルカーボネートとアルキルアルコールを分離するための処理工程の蒸留塔又は第一蒸留塔への供給ストリームを予熱するために使用される。

【0108】

蒸留塔（単数又は複数個）は、好ましくは、反応アルコールを濃縮するための5～40

10

20

30

40

50

段の理論段数を有する精留部、及びジアルキルカーボネートを濃縮するための5～40段の理論段数を有する回収部を有する。

【0109】

本発明に従う方法は、好ましくは連続的に実施される。

【0110】

別の反応塔（単数又は複数個）の凝縮器（単数又は複数個）、及び場合により第一反応塔の中間凝縮器からの凝縮熱を用いることによって、過剰のジアルキルカーボネートからの反応アルコールの分離は、エネルギー消費を著しく減少させて実施することが可能である。従って、エステル交換工程における冷却能力は、同等程度まで減少させることが可能である。従って、従来技術の方法と比較して、本発明に従う方法の実質的な利点は、ジアルキルカーボネート又はアルキルアリールカーボネートの製造におけるエネルギー消費の著しい減少である。同時にこの方法は、塔構成（配列）を用いているため、複数の別個の直列接続された反応ゾーンを有する複雑な反応器構成を要しないため、簡単な装置配置（又は経費（outley））で実施することが可能である。

10

【0111】

本発明に従う方法の一部は、図1を参照して説明される。図1は、本発明に従う方法であって、後続の工程、例えば別の塔における追加の反応工程又は追加の精製などがないものを示す。

【0112】

図1は、一般に中間凝縮器を有する第一反応塔において反応精留を用いた第一エステル交換工程、第二反応塔においてアルキルアリールカーボネートをエステル交換又は不均化する第二反応工程、及び、第一反応塔で頂部生成物として得られ、かつジアルキルカーボネート及び反応アルコールを含む混合物を、少なくとも一つの蒸留塔を含む別の処理工程において分離すること示す。

20

【0113】

図2は、第一反応塔（反応精留塔）の特に好ましい態様であって、中間凝縮器の外部構成を有し、これにより得られる凝縮熱をフィードバックするためにジアルキルカーボネートの蒸発と組み合わされたものを示す。

【0114】

図3は、ジアルキルカーボネートと反応アルコールの分離の好ましい態様であって、二段階圧力法によるものを示す。

30

【0115】

図4は、ジアルキルカーボネートと反応アルコールの分離の好ましい態様であって、ハイブリッドプロセスによるものを示す。

【0116】

これら図面は、本発明を例示の目的で説明するためのものであり、本発明を限定するものと見なされるべきでない。

【0117】

図1は、とりわけ第一反応塔K1を示しており、これには二つの出発物質ストリーム、即ち、芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリーム16及びジアルキルカーボネートを含むストリーム15が、反応ゾーンRZの領域における向流エステル化を通じて向流で案内され、そして反応して、アルキルアリールカーボネート及び少量のジアリールカーボネートを生成する。

40

【0118】

特に連続方法の場合、ジアルキルカーボネートを含むストリーム15は、ジアルキルカーボネートに加えて、芳香族ヒドロキシ化合物、反応において得られる脂肪族ヒドロキシ化合物R<sup>1</sup>-OH及び/又はR<sup>2</sup>-OH（反応アルコール）、エステル交換において得られる極少量のアルキルアリールカーボネート及び/又はジアリールカーボネート、並びに反応において生成する、望ましくない副生成物の部分を含み得る。ジアルキルカーボネートを含むストリーム15は、例えば0～5wt%、好ましくは0.05～3wt%、及び

50

特に好ましくは0.05～2wt%の反応アルコールと、0～40wt%、好ましくは0～10wt%、特に好ましくは0～5wt%の芳香族ヒドロキシ化合物と、0～5wt%のアルキルアリールカーボネートと、0～5wt%のジアリールカーボネートと、0～5wt%の反応で生じた他の副生成物（例えばアルキルアリールエーテル）又は出発物質中に既に含まれていた不純物を含み得る（いずれの場合もジアルキルカーボネート含有ストリームの総重量を基準とする）。ジアルキルカーボネートを含むストリーム15は、好ましくは、ジアルキルカーボネート含有ストリームの総重量を基準とし、上述の各成分の合計を100wt%として、50～100wt%のジアルキルカーボネートを含む。特に連続方法では、芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリーム16は、芳香族ヒドロキシ化合物に加えて、ジアルキルカーボネート、エステル交換において生じるアルキルアリールカーボネート及び/又はジアリールカーボネート、微量の反応アルコール及び反応において生じる望ましくない副生成物の部分を含み得る。例えば、ジアルキルカーボネートの含有量は0～50wt%であり得、反応アルコールの含有量は0～10wt%、好ましくは0～5wt%であり得、アルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートの含有量はそれぞれ0～10wt%、好ましくは0～5wt%であり得、望ましくない副生成物の含有量は0～5wt%、好ましくは0～1wt%であり得る（いずれの場合も、芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリームの総重量を基準とする）。触媒は、芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリーム16と共に、付加的に反応塔に供給され得る。その場合、触媒の含有量は、芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリームの総重量を基準として、好ましくは0～5wt%である。好ましくは、芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリームの総重量を基準とし、上述の各成分の量の合計を100wt%として、芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリーム16は、50～100wt%の芳香族ヒドロキシ化合物を含む。

#### 【0119】

ジアルキルカーボネートを含むストリーム15は、塔K1に導入される前に、部分的に又は完全に蒸発させられ、場合により過熱される。芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリーム16は、塔K1に導入される前に加熱され、よって、場合により一部蒸発させられる。出発物質ストリーム17及び18は、それぞれ、蒸発及び場合により過熱、及び加熱の後、互いに向流で反応ゾーンRZに案内される。即ち、芳香族ヒドロキシ化合物を含むストリーム18は、加熱され、主に液体の状態で、反応ゾーンRZの上端に供給され、ジアルキルカーボネートを含むストリーム17は、主に気体又は場合によりわずかに過熱された状態で、反応ゾーンの下端に供給される。反応において得られる脂肪族ヒドロキシ化合物R<sup>1</sup>-OH及び/又はR<sup>2</sup>-OHは、塔の頭頂において、蒸気の形状で、未反応のジアルキルカーボネートと共に蒸気（19）として抜き出され、他方、揮発し易さの劣るアルキルアリールカーボネートは、塔K1の下端部で、未反応の芳香族ヒドロキシ化合物、ジアリールカーボネート、及び場合によって別の容易に揮発しない化合物と共に、液体ストリーム（6）として除去される。所望の温度プロファイルを達成するために必要とされるエネルギーは、とりわけ塔の底部において、一つ又はそれより多くの蒸発器K<sub>1</sub>E<sub>1-N</sub>によって、もたらされ得る。このために、回収部K<sub>1</sub>ATから、又は回収部が存在しないときは、反応ゾーンK<sub>1</sub>RZから流れてくる液体混合物（20）を部分的に蒸発させる。蒸発器の設計に応じて、蒸気のみ、又は蒸気/液体の混合物（ストリーム21）が蒸発器の出口において得られる。ストリーム21に含まれる蒸気は、回収部（K<sub>1</sub>AT）に下方から供給され、又は、回収部が存在しないときは、反応ゾーンK<sub>1</sub>RZに下方から供給される。熱が追加の中間蒸発器K<sub>1</sub>E<sub>1-RZ1-N</sub>によって、反応ゾーンの領域に供給され得る。反応ゾーンK<sub>1</sub>RZと蒸発器K<sub>1</sub>E<sub>1-N</sub>との間に備えられた回収部K<sub>1</sub>ATにおいて、得られたアルキルアリールカーボネート及びジアリールカーボネートの濃縮が起こり、ジアルキルカーボネートの欠乏のため、塔K1のこの部分において、アルキルアリールカーボネートからジアリールカーボネートへの不均化反応が、高い程度で既に始まっている。

#### 【0120】

反応において生成する脂肪族ヒドロキシ化合物（反応アルコール）、及び過剰なジアル

10

20

30

40

50

キルカーボネットの濃縮は、凝縮器  $K_1 C_{1-N}$  (単数又は複数個) と反応ゾーン  $K_1 R_Z$  との間に位置する一つ又はそれより多くの精留部において起こる。この濃縮の間、0 ~ 40 wt %、好ましくは0 ~ 10 wt %、特に好ましくは0 ~ 5 wt %の芳香族ヒドロキシ化合物の含有量(留出物4の総重量を基準として)が得られる。精留部は、少なくとも二つの部、即ち上側精留部及び下側精留部にわけられており、上側精留部  $K_1 V_{T_N}$  と下側精留部  $K_1 V_{T_1}$ 、一つ又はそれより多くの中間凝縮器  $K_1 I_{C_{1-N}}$  (単数又は複数個)、好ましくは少なくとも一つの中間凝縮器  $K_1 I_{C_1}$  が配列される。中間凝縮器  $K_1 I_{C_{1-N}}$  (単数又は複数個)、又は中間凝縮器  $K_1 I_{C_1}$  は、下側精留部  $K_1 V_{T_1}$  から上がってくる蒸気22の部分を凝縮する。中間凝縮器  $K_1 I_{C_{1-N}}$  (単数又は複数個)、好ましくは少なくとも一つの中間凝縮器  $K_1 I_{C_1}$  に入る蒸気混合物22は、好ましくは10 ~ 80 wt %の芳香族ヒドロキシ化合物を含む。従って、芳香族ヒドロキシ化合物が比較的多量であるため、中間凝縮器  $K_1 I_{C_{1-N}}$  における凝縮温度は、頂部凝縮器  $K_1 C_{1-N}$  ( $N$ :凝縮器は場合により多段式である)における凝縮温度よりも、著しく高い。運転圧力及び濃縮プロファイルの位置に応じて、中間凝縮器における凝縮温度は、好ましくは100 ~ 300、特に好ましくは120 ~ 250、最も特に好ましくは150 ~ 240の範囲であり得、頭頂凝縮器における凝縮温度は、好ましくは0 ~ 250、特に好ましくは40 ~ 200の範囲であり得る。中間凝縮器  $K_1 I_{C_{1-N}}$  (単数又は複数個)において生成された凝縮物23、及びその上に位置する上側精留部  $K_1 V_{T_N}$  から流れてくる液体24は、下側精留部  $K_1 V_{T_1}$  へと案内される。中間凝縮器(単数又は複数個)の蒸気混合物ダウンストリームは、上側精留部  $K_1 V_{T_N}$  を通って行く。上側精留部  $K_1 V_{T_N}$  から来る蒸気19は、凝縮器  $K_1 C_{1-N}$  (単数又は複数個)において、可能な限り凝縮され、凝縮物の一部は、上側精留部  $K_1 V_{T_N}$  に、還流(25)として再びフィードバックされ、また一部は留出物ストリーム4として除去される。留出物ストリーム4は、過剰に使用されたジアルキルカーボネット、並びに、反応において生成した、対応するアルキルアルコール  $R^1-OH$  及び/又は  $R^2-OH$  (反応アルコール)、並びに場合によって、少量の芳香族ヒドロキシ化合物を実質的に含む。凝縮器  $K_1 C_{1-N}$  (単数又は複数個)からの残余の蒸気混合物は、蒸気ストリーム26として除去される。

#### 【0121】

中間凝縮器  $K_1 I_{C_{1-N}}$  (単数又は複数個)、好ましくは少なくとも一つの中間凝縮器  $K_1 I_{C_1}$  において得られた凝縮熱は、本発明に従う方法について上述したように、再びこの方法(プロセス)に直接又は間接的にフィードバックされる(図1に示されず)。

#### 【0122】

本発明に従う方法の好ましい実施形態において、中間凝縮器  $K_1 I_{C_{1-N}}$  (単数又は複数個)、好ましくは少なくとも一つの中間凝縮器  $K_1 I_{C_1}$  において得られた凝縮熱は、熱キャリア媒体を加熱するために使用される。そしてこれは、反応塔K1における向流エステル化において使用されるジアルキルカーボネット含有ストリーム15を、蒸発及び過熱するために、使用される。この好ましい実施形態は、凝縮熱を間接的に使用するものである。

#### 【0123】

少なくとも一つの中間凝縮器の存在下での第一反応塔におけるエステル交換の別の好ましい実施形態を図2に示す。ここで、中間凝縮器(単数又は複数個)は、第一反応塔の外側に配置される。ジアルキルカーボネットを含むストリーム15の加熱、蒸発、及び場合によって過熱は、中間凝縮器において、同様に起こる。下側精留部  $K_1 V_{T_1}$  の蒸気状の混合物22は、一つ又は複数の中間凝縮器  $K_1 I_{C_{1-N}}$ 、好ましくは少なくとも一つの中間凝縮器  $K_1 I_{C_1}$  に導入され、そこで一部凝縮される。それによって得られた凝縮物23は、下側精留部  $K_1 V_{T_1}$  に再び供給され、他方、凝縮されていない蒸気は上側精留部  $K_1 V_{T_N}$  に案内される。他の点では、図2に示される方法は図1に示す方法と一致する。従って、上で与えられた図1の説明は、同様に適用される。

#### 【0124】

10

20

30

40

50

図1に従って、第一反応塔K1の塔底生成物6は、第二反応塔K2に供給される。これは、0～60wt%のジアリールカーボネート、5～80wt%のアルキルアリールカーボネート、5～95wt%の芳香族ヒドロキシ化合物、1～80wt%のジアルキルカーボネート、0～5wt%の触媒、及び0～5wt%の、反応において生成した他の副生成物（例えばアルキルアリールエーテル）又は出発物質内に既に含まれていた不純物を含み得る（いずれも塔底生成物ストリーム6の総重量を基準とする）。パーセンテージは塔底生成物ストリーム6の総重量を基準としており、上記した各成分の量の合計は100wt%である。

#### 【0125】

第一反応塔の塔底生成物に加えて、少なくとも一つの別のアルキルアリールカーボネートを含むストリーム9もまた第二反応塔に供給され得る。このストリーム9は例えば、ジアリールカーボネートを精製するための、例えば蒸留塔のような、別の精製工程から生じ得る。

#### 【0126】

これは、0～10wt%のジアリールカーボネート、10～100wt%のアルキルアリールカーボネート、0～90wt%の芳香族ヒドロキシ化合物、0～20wt%のジアルキルカーボネート、及び0～20wt%の、反応において得られる他の副生成物（例えばアルキルアリールエーテル）又は出発物質内に既に含まれていた不純物を含み得る（いずれもジアルキルカーボネートを含むストリームの総重量を基準とする）。パーセンテージはストリーム9の総重量を基準としており、上記した各成分の量の合計を100wt%とする。

#### 【0127】

ストリーム6及びストリーム9は、第二反応塔の反応ゾーンK<sub>2</sub>ATに供給される。

#### 【0128】

エステル交換において得られた反応アルコールR<sup>1</sup>-OH及び/又はR<sup>2</sup>-OHは、塔K2の頂部において、未反応のジアルキルカーボネート又は不均化において遊離したジアルキルカーボネート、及び未反応の芳香族ヒドロキシ化合物と共に、蒸気(27)として除去され、他方、揮発し易さの劣るジアリールカーボネートは、第二反応塔K2の底部において、未反応の量の芳香族ヒドロキシ化合物、アルキルアリールカーボネート、及び場合によって別の容易に揮発しない化合物と共に、液体ストリーム(8)として除去される。

#### 【0129】

所望の温度プロファイルを確立するために必要とされるエネルギーは、とりわけ塔の底部において、一つ又はそれより多くの蒸発器K<sub>2</sub>E<sub>1-N</sub>によって、もたらされ得る。このために、反応ゾーンから流れ出す液体混合物(28)を部分的に蒸発させる。蒸発器の設計に応じて、蒸気のみ又は蒸気/液体の混合物(ストリーム29)が、蒸発器の出口において得られる。ストリーム29に含まれる蒸気は、回収部(K<sub>2</sub>AT)に下部から供給され、この回収部は同時に反応ゾーンとしても機能し、複数の部から成る。追加の中間蒸発器K<sub>2</sub>E<sub>AT1-N</sub>によって、反応ゾーンの領域に熱が供給され得る。反応(エステル交換及び/又は好ましくは不均化)、並びに、結果として生じる低沸点反応生成物(反応アルコール及びジアルキルカーボネート)と芳香族ヒドロキシ化合物との分離の双方が、反応ゾーンK<sub>2</sub>AT及び蒸発器K<sub>2</sub>E<sub>1-N</sub>において行われる。

#### 【0130】

凝縮器K<sub>2</sub>C<sub>1-N</sub>(単数又は複数個)と反応ゾーンK<sub>2</sub>ATとの間に位置する精留部K<sub>2</sub>VTにおいて、例えばアルキルアリールカーボネート又はジアリールカーボネートのような高沸点化合物の含有量が低減される。これによって、留出物3において、0～20wt%、好ましくは0～5wt%、極めて特に好ましくは0～2wt%のアルキルアリールカーボネートの含有量(留出物3の総重量を基準とする)が達成されることが好ましい。精留部は、第一反応塔と同様に、一つ又はそれより多くの中間凝縮器を有して構成され得る。しかし、図2に示す好ましい実施形態において、K2の精留部は、中間凝縮器(单

10

20

30

40

50

数又は複数個)無しで構成されている。

【0131】

K2の頭頂にある凝縮器K<sub>2</sub>C<sub>1-N</sub>(単数又は複数種)、極めて特に好ましい実施形態においては凝縮器のカスケードが、K2の頭頂において、精留部K<sub>2</sub>VTから上がってくる蒸気27の部分を凝縮する。凝縮器K<sub>2</sub>C<sub>1-N</sub>に入る蒸気混合物27は、好ましくは10~90wt%の芳香族ヒドロキシ化合物を含む。従って、芳香族ヒドロキシ化合物が多量であるため、凝縮器K<sub>2</sub>C<sub>1-N</sub>(単数又は複数種)における凝縮温度は高い。運転圧力、及び蒸気状の混合物27の組成によるが、凝縮器(単数又は複数種)における凝縮温度は、好ましくは100~300、特に好ましくは120~250、極めて特に好ましくは150~240の範囲であり得る。凝縮物は、一部は精留部K<sub>2</sub>VTに還流(30)として再び供給され、また一部は留出物ストリーム3として除去される。

10

【0132】

留出物ストリーム3は、芳香族ヒドロキシ化合物、及び少量の、好ましくは0~5wt%のアルコールを実質的に含む。

【0133】

第一反応塔の留出物(4)は、場合によって反応アルコール及びジアルキルカーボネットを含む別のストリーム(5及び/又は12)と共に、場合により加熱及び/又は部分的な蒸発の後、生成した反応アルコールからジアルキルカーボネットを分離するために、蒸留塔K5(ジアルキルカーボネット蒸留塔)に供給され、これにより得られる生じるジアルキルカーボネット含有ストリーム11は、第一反応塔のジアルキルカーボネット含有供給ストリーム15に再び供給され、また、分離された反応アルコールはこのプロセスから排出される(10)。ストリーム5は、例えば別の精製工程、又は副生成物分離工程から生じ得る。

20

【0134】

反応アルコールとジアルキルカーボネットが共沸混合物を形成する場合、蒸留塔K5の留出物(13)としてほぼ共沸混合物が得られることが好ましい。従って、少なくとも一つの別の分離工程が、反応アルコールとジアルキルカーボネットを完全に分離するために必要である。

【0135】

反応アルコールとジアルキルカーボネットが共沸混合物を形成しない場合、好ましくは、95~100wt%の含有量の反応アルコールが留出物として得られる。

30

【0136】

ジアルキルカーボネットを5wt%未満の反応アルコールと共に含む混合物が、蒸留塔K5の塔底生成物として除去される。

【0137】

ジアルキルカーボネット蒸留塔K5は、反応アルコールを濃縮するために好ましくは5~40段の理論段数の精留部、及び、ジアルキルカーボネットを濃縮するために好ましくは5~40段の理論段数の回収部を有する。

【0138】

ジアルキルカーボネット蒸留塔における蒸留のために必要とされるエネルギーは、とりわけ塔の底部において、一つ又はそれより多くの蒸発器K<sub>5</sub>E<sub>1-N</sub>によって、もたらされ得る。追加の中間蒸発器K<sub>5</sub>E<sub>—AT1-N</sub>によって、回収部K<sub>5</sub>ATの領域において供給され得る。

40

【0139】

凝縮器K<sub>5</sub>C<sub>1-N</sub>(単数又は複数個)は、精留部K<sub>5</sub>VTから上がってくる蒸気31を凝縮する。凝縮物は一部、精留部K<sub>5</sub>VTに還流32として再び供給され、また一部は、留出物ストリーム13として除去される。

【0140】

留出物ストリーム13は、反応アルコール及びジアルキルカーボネットをほぼ共沸組成で含んでいる。反応アルコール及びジアルキルカーボネットが共沸混合物を形成しない場

50

合、ほぼ純粹な反応アルコールが留出物として得られる。

【0141】

ジアルキルカーボネート蒸留塔（K5）における運転温度は、塔をエステル交換処理からの廃熱で運転できるように調節されている。第一反応塔の中間凝縮器及び／又は第二反応塔の凝縮器（単数又は複数個）からの凝縮熱がこの目的のために使用されることが好ましい。塔K5における運転圧力は好ましくは、塔K5の底部における蒸発温度が、第一反応塔の中間凝縮器、及び／又は第二反応塔の凝縮器（単数又は複数個）における凝縮温度より低くなるように調節される。

【0142】

反応アルコール及びジアルキルカーボネートが、蒸留塔K5における条件下で、共沸混合物を形成する場合、これを共沸剤又は抽出精留によって、二段階圧力法によって、あるいは精留と膜分離の組み合わせによって分離し得る。二段階圧力法が、反応アルコールとジアルキルカーボネートを分離するために特に好ましく用いられ、これは、例示的に図1及び3によって説明される。

【0143】

蒸留塔K5の留出物が共沸組成を有する場合、これは別の塔（反応アルコール蒸留塔（RACK）；図1及び3におけるK6）に供給され、この塔は蒸留塔K5より低い運転圧力で運転される。運転圧力が異なるため、共沸混合物の位置は、反応アルコールがより少ない含有量となる方向にシフトする。90～100wt%の純度を有する反応アルコールが蒸留塔K6の塔底生成物10として得られ、また、ほぼ共沸混合物が塔K6の留出物として得られる。特に好ましい実施形態において、より低い運転圧力で運転される塔K6は、塔K5の頭頂凝縮器（単数又は複数個）の凝縮熱で運転される。

【0144】

反応アルコール蒸留塔（RACK）K6は、反応アルコールを濃縮するために5～40段の理論段数を含む精留部K<sub>6</sub>VT、及びジアルキルカーボネートを濃縮するために5～40段の理論段数を含む回収部K<sub>6</sub>ATを有する。

【0145】

また好ましくは、反応アルコール及びジアルキルカーボネートの共沸混合物もまた、精留と膜分離の組み合わせであるハイブリッドプロセスによって分離され得る（図4を参照のこと）。この方法において、K5の留出物は膜分離Mに供給される。この膜分離の様々な形態は本明細書で既に上述されている。反応アルコールに富み、少なくとも70wt%、好ましくは少なくとも90wt%の反応アルコール含有量（フラクションの総重量を基準とする）を有するフラクション37は、透過物側で得られ、そして凝縮器MPCにおいて凝縮される。非透過物35（これは、塔K5の留出物と比較して減じられた反応アルコールの含有量を有する）は、凝縮器MPCにおいて凝縮され、そして好ましくは蒸留塔K5に再び供給される（36）。

【0146】

本発明を以下の実施例（限定するものでない）を参照して更に詳細に説明する。

【実施例1】

【0147】

実施例1（本発明に従う）

4段の理論段数を有する上側精留部（K<sub>1</sub>VT<sub>2</sub>）、  
中間凝縮器（K<sub>1</sub>IC<sub>1</sub>）、  
4段の理論段数を有する下側精留部（K<sub>1</sub>VT<sub>1</sub>）、  
30枚の反応プレートを有し、3枚のプレートが加熱要素を備える（K<sub>1</sub>E\_RZ<sub>1</sub>～<sub>3</sub>）、反応ゾーン（ホールドアップ：12リットル）（K<sub>1</sub>PZ）、及び、  
6枚のプレートを有する回収部（ホールドアップ：12リットル）  
を含む第一反応塔において、85.4wt%のフェノール、9.2wt%のジメチルカーボネート、3.2wt%のジフェニルカーボネート、1.5wt%のチタンテトラフェノラート、0.3wt%のアニソール、0.3wt%のメチルフェニルカーボネート、及び

10

20

30

40

50

0.1 wt %のメタノールの混合物が、400 kg/hで反応ゾーンの上端において供給される。反応ゾーンの下端において、98.8 wt %のジメチルカルボネート、0.9 wt %のフェノール、0.2 wt %のアニソール、及び0.1 wt %のメタノールの蒸気混合物が、5 過熱されて539.6 kg/hで供給される。

## 【0148】

51 wt %のフェノール、27.3 wt %のMPC(124.7 kg/h)、11.9 wt %のDPC(54.3 kg/h)、8.1 wt %のDMC、0.4 wt %のアニソール、及び1.3 wt %のチタンテトラフェノラートより成る生成物混合物が、456.0 kg/hで塔の底部において得られる。

## 【0149】

第一反応塔は、3.6 barの頭頂圧力( $K_1 VT_2$ の上)、及び1.15の還流比で、運転される。230 の温度が、塔底部で達成され、215 の平均反応温度が、反応ゾーンにおいて達成される。底部蒸発器  $K_1 E_1$ 、及び反応ゾーンにおける中間蒸発器  $K_1 E_{-RZ_1} \sim K_1 E_{-RZ_3}$  は、35 barの蒸気圧力で熱蒸気で運転され、熱サイフォンリボイラー(reboiler)が、底部蒸発器  $K_1 E_1$  として用いられ、反応プレートに統合した加熱要素(スチーム)が、中間蒸発器として用いられる。中間凝縮器の入口温度は205 であり、出口温度は193 であり、冷却能力は57 kWである。中間凝縮器において生成された凝縮熱は、8 barの熱蒸気圧力を有する熱蒸気(露点: 170.4)を生成するのに使用され得る。ジメチルカルボネート含有ストリームを蒸発するのに必要とされる加熱能力は、52 kWである。ジメチルカルボネートの蒸発及び過熱は、135 ~ 152 の温度で実施される。その目的のために、中間凝縮器において使用された蒸気が難なく使用され得る。

## 【0150】

第一反応塔の塔底生成物は、  
10段の理論段数を有する精留部( $K_2 VT$ )、  
反応ゾーンの上端にあり、22段の理論段数を有する反応ゾーン( $K_2 AT$ )を含む回収部  
を含む第二反応塔に供給される。

## 【0151】

更に、69.9 wt %のメチルフェニルカルボネート、28.3 wt %のフェノール、1.2 wt %のジメチルカルボネート、0.5 wt %のジフェニルエーテル、及び0.1 wt %のジフェニルカルボネートの混合物が、81.9 kg/hで回収部( $K_2 AT$ )の下側半分(bottom half)に供給される。

## 【0152】

これにより、62.8 wt %のジフェニルカルボネート、24.2 wt %のメチルフェニルカルボネート、9.8 wt %のフェノール、0.4 wt %のDMC、2.6 wt %のチタンテトラフェノラート、及び0.2 wt %のジフェニルエーテルを含む生成物混合物が236.6 kg/hで第二反応塔の底部において得られる。

## 【0153】

更に、83.5 wt %のフェノール、15.5 wt %のジメチルカルボネート、0.6 wt %のメチルフェニルカルボネート、0.3 wt %のアニソール、及び0.1 wt %のメタノールを含む液体留出物が238.2 kg/hで除去される。

## 【0154】

第2反応塔から出て来る蒸気混合物は、一部のみ凝縮され、その結果、中位沸点副生成物、特にアニソールを排出するために、59.5 kg/hの蒸気生成物ストリームもまた、凝縮の後に除去される。蒸気生成物ストリームは、59.8 wt %のジメチルカルボネート、38.2 wt %のフェノール、1.6 wt %のメタノール、0.3 wt %のアニソール、及び0.1 wt %メチルフェニルカルボネートを含む。

## 【0155】

第2反応塔は、1 barの頭頂圧力( $K_2 VT$ の上)及び0.65の還流比で運転され

10

20

20

30

40

50

ている。塔における圧力損失は、精留部及び回収部において規則充填物を用いているため、50 mbarより少ない。反応ゾーンを出た混合物は、198の温度を有し、そして二段階蒸発へ供給される。出口温度は、第一蒸発段階の後で209であり、第二蒸発段階の後で230である。用いられた蒸発器は、第一段階においては熱サイフォンリボイラーであり、第二段階においてケトル型蒸発器である。合計蒸発器能力は66.4 kWである。

#### 【0156】

第2反応塔の頭頂において除去された蒸気混合物の凝縮は、三段階で行われ、第一段階において174～165(46 kW)で、第二段階において165～155(17 kW)で、及び第三段階において155～154(1 kW)で行われる。第一段階及び第二段階の凝縮熱は、ジメチルカーボネートとメタノールの混合物を分離するために、用いられる。

#### 【0157】

第一反応塔の留出物(486.6 kg/h)は、90.6 wt%のジメチルカーボネート、8.2 wt%のメタノール、1 wt%のフェノール、及び0.2 wt%のアニソールを含み、そして97.3 wt%のジメチルカーボネート及び2.7 wt%のメタノールを含む別のストリーム(36.6 kg/h)と共に、ジメチルカーボネートからメタノールを分離するための二つの蒸留塔より成る精留工程に供給される。

#### 【0158】

メタノール分離の生成物として、98.75 wt%のジメチルカーボネート、1 wt%のフェノール、0.2 wt%のアニソール、及び0.05 wt%のメタノールを含む48.2 kg/hのジメチルカーボネート留分(又はフラクション)、並びに、99.5 wt%のメタノール及び0.5 wt%のジメチルカーボネートを含む41 kg/hのメタノール留分が得られる。

#### 【0159】

メタノールとジメチルカーボネートが共沸混合物を形成するため、混合物の分離は、2段階圧力法を用いて実施される。この方法において、混合物はまず予熱器において137まで加熱され、それにより一部蒸発させられ、それから、第一蒸留塔(K5、ジメチルカーボネート蒸留塔とも呼ばれる)において、まず、塔底生成物として上述のジメチルカーボネート留分、及び留出物として76.1 wt%のメタノールと23.9 wt%のジメチルカーボネートを含むほぼ共沸組成を有する留分(113.4 kg/h)へ分解される。

#### 【0160】

ジメチルカーボネート蒸留塔は、5.5 barの頂部圧力、及び1.2の還流比で運転され、16段の理論段数を有する精留部、及び7段の理論段数を有する回収部を有する。

#### 【0161】

これにより、塔の底部における154.2の温度が得られる。必要とされる蒸発熱は59 kWである。塔底生成物の蒸発は2つの熱サイフォンリボイラーにおいて行われ、熱の大部分(46 kW)は、同時に第二反応塔の第一凝縮器として機能する熱サイフォンリボイラーにおいて、熱交換される。残りの蒸発熱は、蒸気によって、第二再循環蒸発器に供給される。

#### 【0162】

ジメチルカーボネート蒸留塔の供給ストリームを予熱するための熱交換器は、同時に、第二反応塔の第二凝縮器として働き、熱の移動量は17 kWである。

#### 【0163】

700 mbarの頭頂圧力及び2.3の還流比で運転される第二蒸留塔(K6、メタノール蒸留塔とも呼ばれる)において、メタノールが塔底生成物として分離される(41 kg/h; MeOH/DMC 99.5/0.5 wt%). 62.4 wt%のメタノール及び37.6 wt%のジメチルカーボネートを含む留出物(72.3 kg/h)は、再び、ジメチルカーボネート蒸留塔に供給される。

10

20

30

40

50

## 【0164】

メタノール蒸留塔は、30段の理論段数の分離能を有し、これは精留部と回収部とに等しく分割される。

## 【0165】

メタノール蒸留塔に必要とされる熱(49kW)はジメチルカルボネート蒸留塔からの蒸気の凝縮によって提供される。従って、ジメチルカルボネート蒸留塔の凝縮器は同時に、メタノール蒸留塔の蒸発器として働く。

## 【0166】

本実施例は、効率的な熱の統合により、どのようにしてジフェニルカルボネートの製造におけるエネルギー消費を著しく減少させることができるかを、明確に示している。

10

## 【0167】

従って、第一反応塔において、出発物質の加熱及び蒸発、塔の底部における蒸発、並びに反応ゾーンの加熱を含む熱の必要量は、中間凝縮器の使用によって、183.3kWから131.13kWに減少し、即ち、28.4%減少する。同時に、冷却剤の消費は183.2kWから126.2kWへと減少し、従って31.1%減少する。

20

## 【0168】

第二反応塔をメタノール/ジメチルカルボネート混合物の分離と熱統合することによって、メタノールとジメチルカルボネートを分離するための加熱剤要件は、76kWから13kWに減少し、即ち83%減少する。同時に、第二反応塔における冷却剤要件は、64kWから1kWに減少し、即ち、98.4%減少する。

20

## 【0169】

実施例2(本発明に従う)

第一反応塔を中間凝縮器なしで運転すること以外は実施例1と同じ要件とする。

## 【0170】

しかしながら、第二反応塔をメタノール/ジメチルカルボネート混合物の分離と熱統合することによって、メタノールとジメチルカルボネートの分離のための加熱剤要件を、同様に、76kWから13kWに減少させ、即ち83%減少させることができる。同時に、第二反応塔における冷却剤要件は、64kWから1kWに減少し、即ち98.4%減少する。

30

## 【0171】

従って、本発明による方法を用いて、エネルギーを著しく節約することが可能である。

## 【0172】

本発明の広範な概念から逸脱すること無しに、上述の実施形態に対して変更を加え得ることは、当業者によく理解されるであろう。従って、本発明は、開示した特定の実施形態に限定されず、特許請求の範囲によって規定される本発明の意図及び範囲内にある改変を包含するよう意図したものであると理解される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0173】

【図1】本発明の方法の一の実施形態の概略図である。

40

【図2】本発明の様々な実施形態において使用するのに適切な第一反応塔の実施形態の概略図である。

【図3】本発明の様々な実施形態において使用するのに適切なジアルキルカルボネート及び反応アルコールの分離の実施形態の概略図である

【図4】本発明の様々な実施形態において使用するのに適切なジアルキルカルボネート及び反応アルコールの分離の別の実施形態の概略図である。

## 【符号の説明】

## 【0174】

図1~4において略号は下記の意味を有する。

K1 アルキルアリールカルボネート反応塔(AAC反応塔、第一反応塔)

K<sub>1</sub> C<sub>1</sub> - N AAC反応塔の凝縮器1 - N

50

K <sub>1</sub> E <sub>1</sub> - N	A A C 反応塔の蒸発器 1 - N	
K <sub>1</sub> I C <sub>1</sub> - N	A A C 反応塔の中間凝縮器 1 - N	
K <sub>1</sub> V T <sub>1</sub>	A A C 反応塔の下側精留部	
K <sub>1</sub> V T <sub>N</sub>	A A C 反応塔の上側精留部	
K <sub>1</sub> W <sub>1</sub>	ジアルキルカーボネート含有ストリームの予熱器 / 蒸発器 / 過熱器	
K <sub>1</sub> W <sub>2</sub>	芳香族ヒドロキシ化合物を含む出発物質ストリームの予熱器 / 蒸発器	
K <sub>1</sub> R Z	A A C 反応塔の反応ゾーン	
K <sub>1</sub> E - R Z <sub>1</sub> - N	A A C 反応塔の反応ゾーンの領域における中間蒸発器 1 - N	
K <sub>2</sub>	ジアリールカーボネート反応塔 (D A C 反応塔 / 第二反応塔)	10
K <sub>2</sub> C <sub>1</sub> - N	D A C 反応塔の凝縮器 1 - N	
K <sub>2</sub> E <sub>1</sub> - N	D A C 反応塔の蒸発器 1 - N	
K <sub>2</sub> V T	D A C 反応塔の精留部	
K <sub>2</sub> A T	D A C 反応塔の回収部及び反応ゾーン	
K <sub>2</sub> E - A T <sub>1</sub> - N	第二反応塔の回収部における中間蒸発器	
K <sub>5</sub>	ジアルキルカーボネート蒸留塔 (D A K)	
K <sub>5</sub> V T	D A K の精留部	
K <sub>5</sub> A T	D A K の回収部	
K <sub>5</sub> W <sub>1</sub>	反応アルコール及びジアルキルカーボネートを含むストリームの予熱器 / 蒸発器	
K <sub>5</sub> C <sub>1</sub> - N	D A K の凝縮器 1 - N	20
K <sub>5</sub> E <sub>1</sub> - N	D A K の蒸留器 1 - N	
K <sub>5</sub> E - A T <sub>1</sub> - N	D A K の回収部における中間蒸発器	
K <sub>6</sub>	反応アルコール蒸留塔 (R A K)	
K <sub>6</sub> C <sub>1</sub> - N	R A K の凝縮器 1 - N	
K <sub>6</sub> E <sub>1</sub> - N	R A K の蒸発器 1 - N	
K <sub>6</sub> V T	R A K の精留部	
K <sub>6</sub> A T	R A K の回収部	
M	膜分離 (蒸気透過又はパーベーパレーション)	
M R C	膜分離後の非透過物の凝縮器	
M P C	膜分離後の透過物の凝縮器	30
【0 1 7 5】		
	下記の物質ストリームも、図 1 ~ 4 において言及されている。	
1	ジアルキルカーボネートを含む出発物質を供給するストリーム	
2	芳香族ヒドロキシ化合物を含む出発物質を供給するストリーム	
3	第二反応塔の留出物	
4	第一反応塔の留出物	
5	ジアルキルカーボネート及び反応アルコール含有ストリーム	
6	第一反応塔の塔底生成物	
7	中間ボイラのパージ	
8	第二反応塔の塔底生成物	40
9	アルキルアリールカーボネート及び芳香族ヒドロキシ化合物含有ストリーム	
10	反応アルコール排出物	
11	ジアルキルカーボネート蒸留塔 (K <sub>5</sub> ) からのジアルキルカーボネート含有ストリーム	
12	反応アルコール蒸留塔の留出物	
13	ジアルキルカーボネート蒸留塔の留出物	
14	ジアルキルカーボネート及び反応アルコール含有ストリーム	
15	第一反応塔へ向かうジアルキルカーボネート含有ストリーム	
16	第一反応塔へ向かう芳香族ヒドロキシ化合物含有ストリーム	
17	蒸発のジアルキルカーボネート含有ストリーム	50

1 8 加熱後の芳香族ヒドロキシ化合物含有ストリーム  
1 9 第一反応の頭頂における蒸気ストリーム  
2 0 第一反応塔の回収部からの液体排出物  
2 1 第一反応塔の底部蒸発器からの蒸気 / 液体混合物  
2 2 第一反応塔の下側精留部からの蒸気混合物  
2 3 第一反応塔の中間凝縮器の凝縮物  
2 4 第一反応塔の上側精留部からの液体混合物排出物  
2 5 第一反応塔の還流  
2 6 第一反応塔の凝縮からの残余の蒸気混合物  
2 7 第二反応塔の頂部における蒸気ストリーム  
2 8 第二反応塔の反応ゾーン又は場合により回収部から  
2 9 第二反応塔の底部蒸発器からの蒸気 / 液体混合物  
3 0 第二反応塔の還流  
3 1 蒸留塔 (K5) の頂部における蒸気ストリーム  
3 2 蒸留塔 (K5) の還流  
3 3 蒸留塔 (K5) への供給混合物  
3 4 膜分離 (M) へ向かう蒸留塔の留出物  
3 5 凝縮器 (MRC) へ向かう膜分離 (M) の未透過物  
3 6 蒸留塔 (K5) に向かう液体非透過物  
3 7 凝縮器 (MPC) に向かう膜分離 (M) の透過物

10

20

【 図 1 】

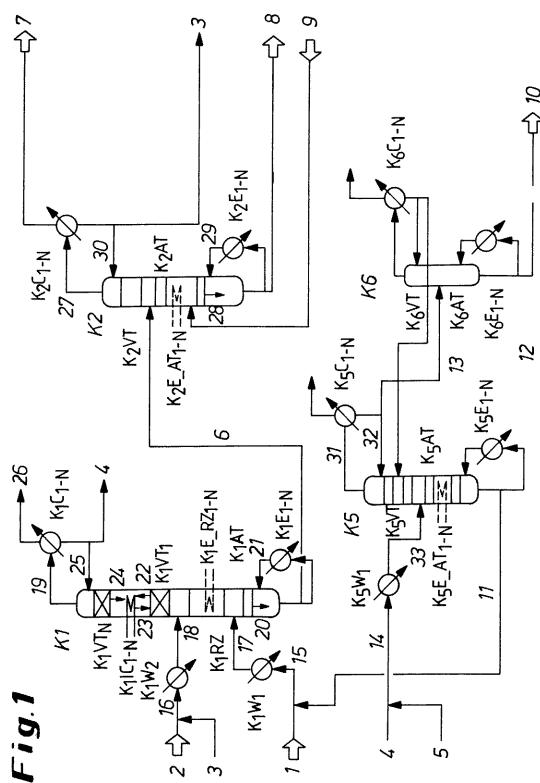


Fig. 1

【 义 2 】

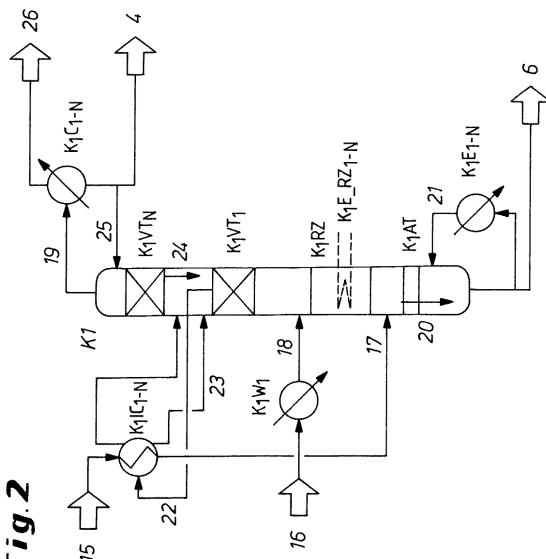


Fig. 2

【図3】

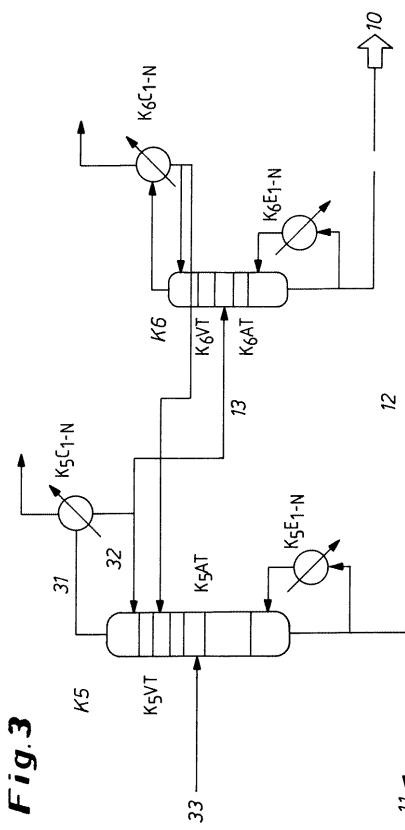


Fig.3

【図4】

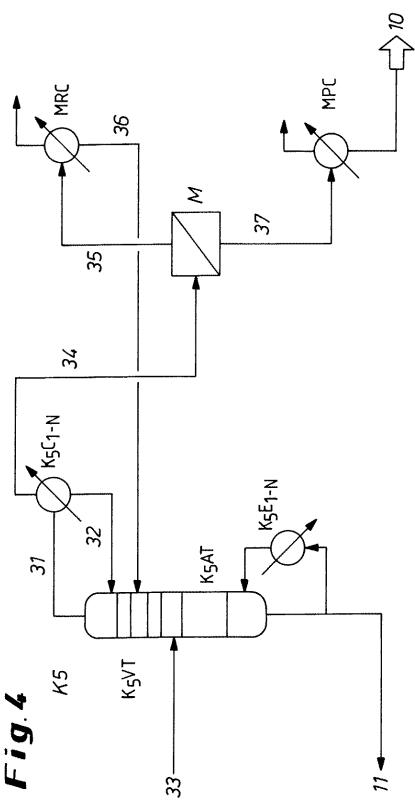


Fig.4

---

フロントページの続き

- (72)発明者 アンドレ・デュックス  
　　ドイツ連邦共和国デー - 5 0 3 2 1 ブリュール、ツム・ドンナーバッハ 18番
- (72)発明者 ピーター・オームス  
　　ドイツ連邦共和国デー - 4 7 8 0 0 クレーフェルト、デルパーホーフシュトラーセ 16番
- (72)発明者 ヨハン・レッヒナー  
　　ドイツ連邦共和国デー - 4 7 9 0 6 ケンペン、フリードリッヒ・クラーマー・シュトラーセ 2番
- (72)発明者 マティアス・ベーム  
　　ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 3 レーフエルクーゼン、クリスティアン・ヘス・シュトラーセ 7  
　　1番
- (72)発明者 カスバル・ハレンベルガー  
　　ドイツ連邦共和国デー - 5 1 3 7 5 レーフエルクーゼン、ヴィンセント・ファン・ゴッホ・シュト  
　　ラーセ 44番
- (72)発明者 ゲオルク・ロング  
　　ドイツ連邦共和国デー - 4 0 5 4 9 デュッセルドルフ、カルメンシュトラーセ 11番
- (72)発明者 ヨハン・ファンデン・エインデ  
　　ベルギー、ベ - 9 0 5 2 ズウェイナールデ(ヘント)、ヘーケルス 81番
- F ターム(参考) 4H006 AA02 AC48 BA10 BB15 BC10 BC11 BD20 BD21 BD33 BD84  
　　BJ50 KA57

## 【外国語明細書】

- 1 -

## TITLE OF THE INVENTION

Processes for Preparing Diaryl and/or  
Alkylaryl Carbonates from Dialkyl Carbonates

## BACKGROUND OF THE INVENTION

- 5    [0001]       The preparation of aromatic and aliphatic-aromatic carbonic acid esters (carbonates) by transesterification starting from aliphatic carbonic acid esters and aromatic hydroxy compounds has been described. Such preparative methods are equilibrium reactions in which the position of equilibrium is shifted almost completely towards the aliphatically substituted carbonates. It is therefore comparatively simple to
- 10    prepare aliphatic carbonates from aromatic carbonates and alcohols. However, in order to carry out the reactions in the opposite direction, in the direction towards aromatic carbonates, it is necessary to shift the equilibrium, which is positioned very unfavorably, to the side of the aromatic carbonates, it being necessary to use not only very active catalysts but also suitable procedures.
- 15    [0002]       Carrying out such equilibrium reactions in columns and thus advantageously shifting them towards the formation of the desired product has been described, for example, in: U. Block, Chem.-Ing. Techn. 49, 151 (1977); DE-OS 38 09 417; B. Schleper, B. Gutsche, J. Wnuck and L. Jeromin, Chem.-Ing.-Techn. 62, 226 (1990); Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, 4th Edition, Vol. 3; p. 375 ff. (1973).
- 20    [0003]       In the described processes, the transesterification is therefore also preferably carried out continuously as a countercurrent transesterification in one or more reaction columns.
- 25    [0004]       EP-A 0 461 274 describes a continuous transesterification process for the preparation of aromatic carbonates in one or in a plurality of multistage columns connected in series, wherein dialkyl carbonates or alkylaryl carbonates are reacted with phenols and the readily volatile products, namely the reaction alcohols and dialkyl carbonates, are removed at the head of the columns and the high-boiling products, such as, for example, diaryl carbonates, are removed at the bottom of the columns. However,

there is no direction as to the manner or extent to which heat produced in this process can be further used.

[0005] DE-A 42 26 756 describes a two-stage process for the preparation of diaryl carbonates by transesterification of a dialkyl carbonate with an aromatic hydroxy compound, in which the corresponding alkylaryl carbonate is first formed from the starting materials in a first stage and the diaryl carbonate is formed in a second stage. The information given in the process description is limited to the reaction conditions, the catalyst used and the construction of the reaction columns. No information is given, however, regarding the manner or extent to which heat produced in this process can be further used.

[0006] DE-A 42 26 755 describes a process for the preparation of diaryl carbonates in two reaction columns which are coupled with one another in terms of energy and materials, wherein an aromatic hydroxy compound and a dialkyl carbonate are reacted in the first stage, and the alkylaryl carbonate formed thereby is converted into the diaryl carbonate in the second stage either by transesterification with the aromatic hydroxy compound or by disproportionation. However, a problem with this process is that, owing to the integration of the process in terms of materials and energy, the reaction conditions for the formation of the alkylaryl or diaryl carbonate cannot be chosen optimally because they are determined by the almost identical pressure prevailing in the two steps.

[0007] EP-A 781 760 describes a continuous process for the preparation of aromatic carbonates by reacting a dialkyl carbonate with an aromatic hydroxy compound in the presence of a catalyst and continuously removing the aromatic carbonate formed in the reaction, the alcoholic secondary products, the dialkyl carbonate and the aromatic hydroxy compound, the dialkyl carbonate and the aromatic hydroxy compound being fed back into the reaction again. Although the described process steps are effective as regards the reaction procedure in terms of a high space-time yield and as regards working-up in terms of an efficient a separating sequence as possible, the process does

not exhibit any possibilities for integration of the reaction and the working-up steps in terms of energy.

5 [0008] WO-A 2006/001256 describes a process in which an aromatic hydroxy compound is reacted with a dialkyl carbonate in the presence of a catalyst, as well as a technical device suitable therefor. Here too, no reference points are given for energy integration.

10 [0009] Without appropriately efficient energy integration, the energy consumption of the processes described hereinbefore is known to be high, which in turn raises questions about the advantageousness of the phosgene-free preparation of aryl carbonates from an ecological and economic point of view.

15 [0010] WO-A 2004/016577 describes a process for the preparation of aromatic carbonates from dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound in the presence of a catalyst in a plurality of separate, series-connected reaction zones of a reactor arrangement, wherein the heat of condensation that is formed in the condensation of the vapor stream of the last reaction zone is used to heat the liquid stream introduced into the first reaction zone. However, this process has the disadvantage that the reactor arrangement is complex. In addition, the energy integration of this process is worthy of improvement.

20 [0011] JP-A 2002-020351 describes a discontinuous process for the preparation of diaryl carbonate, from which heat can be used for the production of steam. Disadvantages of this process are, however, that it is carried out discontinuously and the reactor arrangement used for the reaction with a distillation column mounted on top. However, a particular disadvantage of this process is that it is carried out discontinuously.

#### BRIEF SUMMARY OF THE INVENTION

25 [0012] The present invention relates to processes for the preparation of diaryl carbonates and/or alkylaryl carbonates from dialkyl carbonates and aromatic hydroxy compounds using at least two reaction columns, wherein the heat of condensation from

condensers associated with one or more of these columns is fed back to and used in the process.

**[0013]** Accordingly, the various embodiments of the invention provide processes for the preparation of aromatic carbonates, *i.e.* diaryl and/or alkylaryl carbonates, especially diaryl carbonates, which do not exhibit the above-mentioned disadvantages and in which, as compared with the known processes mentioned hereinbefore, energy integration is possible in an efficient manner, or improved energy integration can be achieved.

**[0014]** The various embodiments of the invention provide processes for the preparation of aromatic carbonates, which by suitable heat integration, provide markedly reduced energy consumption in the preparation of aromatic carbonates from dialkyl carbonates and aromatic hydroxy compounds in at least two reaction columns.

**[0015]** The present invention relates, in particular, to processes for the preparation of at least one diaryl carbonate and/or alkylaryl carbonate from at least one dialkyl carbonate and at least one aromatic hydroxy compound, wherein

(a) the dialkyl carbonate(s) is/are reacted in the presence of at least one transesterification catalyst with the aromatic hydroxy compound(s) in a first reaction column containing at least one rectifying section in the upper portion of the column and at least one reaction zone beneath the rectifying section, which has at least two sections,

20 (b) the vapor removed at the head of the first reaction column is condensed wholly or partially in at least one condenser,

(c) the bottom product of the first reaction column is fed to at least one further reaction column containing at least one rectifying section in the upper portion of the column and at least one reaction zone beneath the rectifying section and is reacted 25 further therein,

(d) the dialkyl carbonate that has not been reacted in the reaction columns or that has formed during the reaction is separated wholly or partially from the

alkyl alcohol formed during the reaction in at least one further process step containing at least one distillation column, and

(e) the dialkyl carbonate separated off under (d), optionally after further purification, is fed to the first reaction column again,

5 characterized in that the further reaction column(s) is/are equipped with one or more condensers, and the heat of condensation obtained by condensation in these condensers is fed directly or indirectly back into the process again.

**[0016]** One embodiment of the present invention includes processes which comprise:

10 reacting a dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound in the presence of a transesterification catalyst in a first reaction column, the first reaction column comprising a top section, a bottom section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the rectifying section;

15 feeding a bottom product from the first reaction column to a further reaction column; the bottom product comprising a diaryl carbonate, an alkylaryl carbonate, or both, and residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound; the further reaction column comprising a top section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the rectifying section; and reacting the residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound in the

20 further reaction column;

feeding a process stream to a distillation column, the process stream comprising a mixture of unreacted dialkyl carbonate and one or more reaction-product alcohols drawn from the first reaction column, the further reaction column, or both, such that the unreacted dialkyl carbonate is separated from the one or more

25 reaction-product alcohols; and

recycling the separated, unreacted dialkyl carbonate to the first reaction column;

wherein the further reaction column comprises one or more condensers, and heat of condensation from the one or more condensers is fed back into the process.

#### BRIEF DESCRIPTION OF THE SEVERAL VIEWS OF THE DRAWING

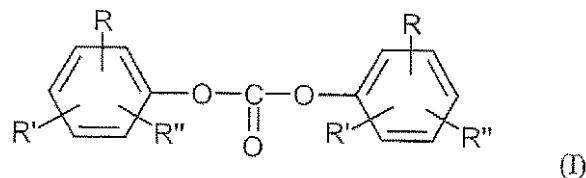
- [0017] The foregoing summary, as well as the following detailed description of the invention, may be better understood when read in conjunction with the appended drawings. For the purpose of assisting in the explanation of the invention, there are shown in the drawings representative embodiments which are considered illustrative. It should be understood, however, that the invention is not limited in any manner to the precise arrangements and instrumentalities shown.
- [0018] In the drawings:
- [0019] Fig. 1 is a schematic representation of one embodiment of a process according to the invention;
- [0020] Fig. 2 is a schematic representation of an embodiment of a first reaction column suitable for use in various embodiments of the invention;
- [0021] Fig. 3 is a schematic representation of an embodiment of a separation of dialkyl carbonate and reaction alcohol suitable for use in various embodiments of the invention; and
- [0022] Fig. 4 is a schematic representation of another embodiment of a separation of dialkyl carbonate and reaction alcohol suitable for use in various embodiments of the invention.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

- [0023] As used herein, the singular terms "a" and "the" are synonymous and used interchangeably with "one or more" and "at least one," unless the language and/or context clearly indicates otherwise. Accordingly, for example, reference to "a condenser" herein or in the appended claims can refer to a single condenser or more than one condenser. Similarly, for example, reference to "a dialkyl carbonate" herein or in the appended claims can refer to a single dialkyl carbonate or more than one dialkyl

carbonate. As used herein, terms of positional disposition, such as, for example, "below," "above," and "between" do not require absolute vertical alignment or immediacy. Thus, for example, one zone disposed below another zone does not require that the two be vertically aligned or that they be directly adjacent, rather only that the one 5 zone is lower than the other zone with respect to relative height. Similarly, an element which is "between" two other elements does not require that all three be consecutively adjacent or that the three elements be aligned. Additionally, all numerical values, unless otherwise specifically noted, are understood to be modified by the word "about."

10 [0024] Diaryl carbonates prepared within the scope of the invention include those of the general formula (I)



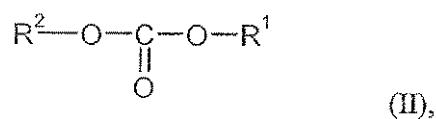
wherein R, R' and R" independently of one another represent H, linear or branched, 15 optionally substituted C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>-alkyl, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, particularly preferably C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>-alkoxy, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, particularly preferably C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>34</sub>-cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub>-alkylaryl, C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>-aryl or a halogen radical, preferably a chlorine radical, and R, R' and R" on both sides of formula (I) can be the same or different. R can also represent -COO-R'', wherein R'' can be H, optionally branched C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>-alkyl, 20 preferably C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, particularly preferably C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>34</sub>-alkoxy, preferably C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkoxy, particularly preferably C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkoxy, C<sub>5</sub>-C<sub>34</sub>-cycloalkyl, C<sub>7</sub>-C<sub>34</sub>-alkylaryl or C<sub>6</sub>-C<sub>34</sub>-aryl. Preferably, R, R' and R" on both sides of formula (I) are the same. Very particularly preferably, R, R' and R" represent H.

25 [0025] Diaryl carbonates of the general formula (I) include, for example: diphenyl carbonate, methylphenyl-phenyl carbonates and di-(methylphenyl) carbonates, also in the form of a mixture, wherein the methyl group can be in any desired position on the phenyl rings, as well as dimethylphenyl-phenyl carbonates and di-(dimethylphenyl)

carbonates, also in the form of a mixture, wherein the methyl groups can be in any desired position on the phenyl rings, chlorophenyl-phenyl carbonates and di-(chlorophenyl) carbonates, wherein the methyl group can be in any desired position on the phenyl rings, 4-ethylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-ethylphenyl) carbonate, 4-n-propylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-n-propylphenyl) carbonate, 4-isopropylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-isopropylphenyl) carbonate, 4-n-butylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-n-butylphenyl) carbonate, 4-isobutylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-isobutylphenyl) carbonate, 4-tert-butylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-tert-butylphenyl) carbonate, 4-n-pentylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-n-pentylphenyl) carbonate, 4-n-hexylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-n-hexylphenyl) carbonate, 4-isoctylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-isoctylphenyl) carbonate, 4-n-nonylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-n-nonylphenyl) carbonate, 4-cyclohexylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-cyclohexylphenyl) carbonate, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl-phenyl carbonate, di-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl] carbonate, biphenyl-4-yl-phenyl carbonate, di-(biphenyl-4-yl) carbonate, (1-naphthyl)-phenyl carbonate, (2-naphthyl)-phenyl carbonate, di-(1-naphthyl) carbonate, di-(2-naphthyl) carbonate, 4-(1-naphthyl)-phenyl-phenyl carbonate, 4-(2-naphthyl)-phenyl-phenyl carbonate, di-[4-(1-naphthyl)-phenyl] carbonate, di-[4-(2-naphthyl)phenyl] carbonate, 4-phenoxyphenyl-phenyl carbonate, di-(4-phenoxyphenyl) carbonate, 3-pentadecylphenyl-phenyl carbonate, di-(3-pentadecylphenyl) carbonate, 4-tritylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-tritylphenyl) carbonate, methyl salicylate-phenyl carbonate, di-(methyl salicylate) carbonate, ethyl salicylate-phenyl carbonate, di-(ethyl salicylate) carbonate, n-propyl salicylate-phenyl carbonate, di-(n-propyl salicylate) carbonate, isopropyl salicylate-phenyl carbonate, di-(isopropyl salicylate) carbonate, n-butyl salicylate-phenyl carbonate, di-(n-butyl salicylate) carbonate, isobutyl salicylate-phenyl carbonate, di-(isobutyl salicylate) carbonate, tert-butyl salicylate-phenyl carbonate, di-(tert-butyl salicylate) carbonate, di-(phenyl salicylate)-carbonate and di-(benzyl salicylate) carbonate.

5 [0026] Preferred diaryl carbonates include: diphenyl carbonate, 4-tert-butylphenyl-phenyl carbonate, di-(4-tert-butylphenyl) carbonate, biphenyl-4-yl-phenyl carbonate, di-(biphenyl-4-yl) carbonate, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl-phenyl carbonate and di-[4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenyl] carbonate. Diphenyl carbonate is particularly preferred.

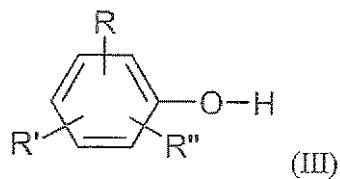
[0027] Dialkyl carbonates which can be used within the scope of the invention include those of formula (II)



10 wherein  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  independently of one another represent linear or branched, optionally substituted  $\text{C}_1\text{-C}_{34}$ -alkyl, preferably  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alkyl, particularly preferably  $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alkyl.  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  can be the same or different.  $\text{R}^1$  and  $\text{R}^2$  are preferably the same.

15 [0028] Preferred dialkyl carbonates include dimethyl carbonate, diethyl carbonate, di(n-propyl) carbonate, di(isopropyl) carbonate, di(n-butyl) carbonate, di(sec-butyl) carbonate, di(tert-butyl) carbonate or dihexyl carbonate. Dimethyl carbonate and diethyl carbonate are particularly preferred. Dimethyl carbonate is very particularly preferred.

[0029] Aromatic hydroxy compounds that are suitable within the scope of the invention include those of the general formula (III)



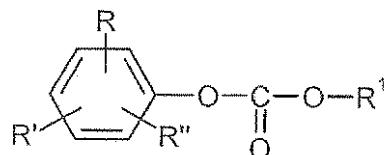
20 wherein  $\text{R}$ ,  $\text{R}'$  and  $\text{R}''$  independently of one another can have the meaning given for the general formula (I).

[0030] Such aromatic hydroxy compounds are, for example: phenol, o-, m- or p-cresol, also in the form of a mixture of the cresols, dimethylphenol, also in the form of a mixture, wherein the methyl groups can be in any desired position on the phenol ring, e.g. 2,4-, 2,6- or 3,4-dimethylphenol, o-, m- or p-chlorophenol, o-, m- or p-ethylphenol, o-,

m- or p-n-propylphenol, 4-isopropylphenol, 4-n-butylphenol, 4-isobutylphenol, 4-tert-butylphenol, 4-n-pentylphenol, 4-n-hexylphenol, 4-isoctylphenol, 4-n-nonylphenol, o-, m- or p-methoxyphenol, 4-cyclohexylphenol, 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenol, biphenyl-4-ol, 1-naphthol, 2-1-naphthol, 4-(1-naphthyl)phenol, 4-(2-naphthyl)phenol, 4-phenoxyphenol, 3-pentadecylphenol, 4-tritylphenol, methylsalicylic acid, ethylsalicylic acid, n-propylsalicylic acid, isopropylsalicylic acid, n-butylsalicylic acid, isobutylsalicylic acid, tert-butylsalicylic acid, phenylsalicylic acid and benzylsalicylic acid.

5 [0031] Preferred aromatic hydroxy compounds include phenol, 4-tert-butylphenol, biphenyl-4-ol and 4-(1-methyl-1-phenylethyl)-phenol. Phenol is particularly preferred.

10 [0032] Alkylaryl carbonates prepared within the scope of the invention include those of the general formula (IV)



15 wherein R, R' and R'' can have the meaning given for the general formula (I) and R<sup>1</sup> can have the meaning given for the general formula (II).

[0033] Preferred alkylaryl carbonates include methyl-phenyl carbonate, ethyl-phenyl carbonate, propyl-phenyl carbonate, butylphenyl carbonate and hexyl-phenyl carbonate, methyl-(o-cresyl) carbonate, methyl-(p-cresyl) carbonate, ethyl-(o-cresyl) carbonate, ethyl-(p-cresyl) carbonate, methyl- or ethyl-(p-chlorophenyl) carbonate.

20 Particularly preferred alkylaryl carbonates are methyl-phenyl carbonate and ethyl-phenyl carbonate. Methyl-phenyl carbonate is very particularly preferred.

[0034] Both the dialkyl carbonates suitable for the process according to the invention and the aromatic hydroxy compounds are known to the person skilled in the art and are commercially available, or can be prepared by processes which are likewise known to the person skilled in the art.

25

- [0035]**  $C_1$ - $C_4$ -alkyl within the scope of the invention represents, for example, methyl, ethyl, n-propyl, isopropyl, n-butyl, sec-butyl, tert-butyl,  $C_1$ - $C_6$ -alkyl additionally represents, for example, n-pentyl, 1-methylbutyl, 2-methylbutyl, 3-methylbutyl, neopentyl, 1-ethylpropyl, cyclohexyl, cyclopentyl, n-hexyl, 1,1-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1,2-dimethylpropyl, 1-methylpentyl, 2-methylpentyl, 3-methylpentyl, 4-methylpentyl, 1,1-dimethylbutyl, 1,2-dimethylbutyl, 1,3-dimethylbutyl, 2,2-dimethylbutyl, 2,3-dimethylbutyl, 3,3-dimethylbutyl, 1-ethylbutyl, 2-ethylbutyl, 1,1,2-trimethylpropyl, 1,2,2-trimethylpropyl, 1-ethyl-1-methylpropyl, 1-ethyl-2-methylpropyl or 1-ethyl-2-methylpropyl,  $C_1$ - $C_{34}$ -alkyl additionally represents, for example, n-heptyl and n-octyl, pinacyl, adamantyl, the isomeric menthyls, n-nonyl, n-decyl, n-dodecyl, n-tridecyl, n-tetradecyl, n-hexadecyl or n-octadecyl. The same applies for the corresponding alkyl radical in, for example, aralkyl or alkylaryl radicals. Alkylene radicals in the corresponding hydroxyalkyl or aralkyl or alkylaryl radicals represent, for example, the alkylene radicals corresponding to the above alkyl radicals.
- [0036]** Aryl represents a carbocyclic aromatic radical having from 6 to 34 skeletal carbon atoms. The same applies for the aromatic part of an arylalkyl radical, also referred to as an aralkyl radical, as well as for aryl constituents of more complex groups, such as, for example, arylcarbonyl radicals.
- [0037]** Arylalkyl and aralkyl, each independently of the other, denote a straight-chained, cyclic, branched or unbranched alkyl radical according to the above definition which can be monosubstituted, polysubstituted or completely substituted by aryl radicals according to the above definition.
- [0038]** The above lists are given by way of example, without implying any limitation.
- [0039]** In the processes according to the invention, the aromatic hydroxy compound(s) and the dialkyl carbonate(s) can be reacted in the first reaction column in a molar ratio of preferably from 1:0.1 to 1:10, particularly preferably from 1:0.2 to 1:5, very particularly preferably from 1:0.5 to 1:3. The indicated molar ratio does not take

into account the feeding of aromatic hydroxy compound or dialkyl carbonate back into the reaction column *via* one or more top condenser(s) (see under (b)) or one or more bottom evaporator(s) which may be present.

**[0040]** The various embodiments of processes according to the invention are

5 carried out in at least two reaction columns.

**[0041]** Columns known to the person skilled in the art are suitable as the first and second column or as optional third or further column(s). These are, for example, distillation or rectification columns, preferably reactive distillation or reactive rectification columns.

10 **[0042]** The first reaction column contains at least one rectifying section in the upper portion of the column and at least one reaction zone below the rectifying section, which preferably has at least two sections. Each of the two sections, independently of the other, has preferably from 0 to 20, more preferably from 0.1 to 20, theoretical stages. In preferred embodiments, at least one rectifying section of the first reaction column is 15 equipped with at least one intermediate condenser. The intermediate condenser is preferably arranged between the two sections of the rectifying section. In that case, the rectifying section is divided into an upper and a lower rectifying section.

**[0043]** The first reaction column is preferably operated countercurrently, the

20 aromatic hydroxy compound preferably being guided in liquid form in at least one

reaction zone of the column from the top to the bottom and the dialkyl carbonate in

gaseous form being guided countercurrently to the liquid stream. The first reaction

column is preferably operated in such a manner that there are fed into at least one

reaction zone, preferably into the top third of the reaction zone, preferably at the

temperature prevailing at that point of the column, one or more streams containing the

25 aromatic hydroxy compound and optionally dissolved transesterification catalyst, in

liquid form or with only a low gas content, the gas content preferably being less than

20 wt.%. In addition, one or more streams containing the dialkyl carbonate are fed to the

reaction zone, preferably in the bottom third of the reaction zone, and preferably in

gaseous or superheated form. In preferred embodiments, superheating of the vapor stream can be from 0 to 50°C. Furthermore, the temperature of dewpoint is preferably governed by the pressure prevailing in the reaction zone at the point of addition of the particular stream containing dialkyl carbonate.

5 [0044] After passing through the reaction zone(s), the alkyl alcohol formed during the reaction, after passing through the rectifying section or sections, is removed at the head of the first reaction column. Within the scope of the invention, the alkyl alcohol formed during the reaction, also known as the reaction alcohol, is the alcohol formed in the transesterification, preferably  $R^1\text{-OH}$  or  $R^2\text{-OH}$ , where  $R^1$  and  $R^2$  have the meaning given for the general formula (II). In addition to the alkyl alcohol formed during the reaction, the stream removed at the head of the first reaction column generally also contains excess or unreacted dialkyl carbonate and low-boiling secondary compounds, such as, for example, carbon dioxide or dialkyl ethers. Owing to the rectifying section(s) present, this stream contains only small amounts of higher-boiling components, such as, 10 for example, the aromatic hydroxy compound. The rectifying section serves to separate the higher-boiling components which are also evaporated in the reaction zone, such as, for example, the aromatic hydroxy compound or alkylaryl carbonate, from the low-boiling reaction alcohols or dialkyl carbonates. This has the advantage that the separation of the alkyl alcohols formed during the reaction from the dialkyl carbonates can be 15 carried out at a low temperature level.

20

[0045] In preferred embodiments, the first reaction column is operated under reflux conditions. Reflux conditions are to be understood as meaning a procedure in which the vapor stream is condensed partially or completely at the top end of the rectifying section (see under b)) and some or all of the condensate formed thereby is fed 25 back at the top end of the rectifying section again as reflux. The reflux ratio is preferably from 0.1 to 20, particularly preferably from 0.1 to 10 and very particularly preferably from 0.1 to 3, the reflux ratio within the scope of the invention corresponding to the

weight ratio of condensate fed back into the column to vapor removed at the head of the column without returned condensate.

**[0046]** In preferred embodiments, the first reaction column has at least one stripping part beneath a reaction zone.

5 **[0047]** The first reaction column can preferably further be equipped with one or more bottom evaporator(s). When the transesterification column is constructed with a stripping section, a bottom evaporator is preferably also used, the bottom evaporator wholly or partially evaporating the liquid flowing from the stripping section. All or part of this wholly or partially evaporated liquid stream is fed back into the first reaction  
10 column again. In the case of an embodiment without a stripping section, the liquid flowing from the reaction zone is evaporated wholly or partially in a bottom evaporator which is optionally used, and all or part thereof is fed back into the first reaction column again.

15 **[0048]** In preferred embodiments, in which at least one rectifying section of the first reaction column is equipped with at least one intermediate condenser, the rectifying section is divided into a lower and an upper rectifying section (two sections), of which the lower rectifying section is located beneath the intermediate condenser and the upper rectifying section is located above the intermediate condenser.

20 **[0049]** In preferred embodiments, the rectifying section(s) having at least one intermediate condenser can be accommodated in the reaction column together with the reaction part(s) and optionally at least one stripping section. The vaporous mixture leaving the reaction zone(s) is thereby guided from below into a lower section of the rectifying section, or optionally the lower rectifying section, wherein separation of the aromatic hydroxy compound takes place. The vaporous mixture leaving this lower  
25 section, or optionally the lower rectifying section, is guided into an intermediate condenser, where it partially condenses, and the resulting condensate is supplied at the top end of the lower section of the rectifying section, or optionally the lower rectifying section.

[0050] In a further preferred embodiment of the process according to the invention, the intermediate condenser is not integrated into the first reaction column but is in the form of a separate intermediate condenser outside the first reaction column.

5 [0051] In a further preferred embodiment of the process according to the invention, the intermediate condenser and the upper section of the rectifying section are not integrated into the reaction column but are accommodated separately outside the first reaction column.

10 [0052] Beneath the reaction zone and a stripping part that is optionally present, a mixture containing alkylaryl carbonate, excess or unreacted phenol, diaryl carbonate, transesterification catalysts, dialkyl carbonate, reaction alcohol, and high-boiling compounds formed in the reaction or already present in the starting materials is obtained. When a stripping section is used, the content of low-boiling compounds, such as, for example, dialkyl carbonate and reaction alcohol, is reduced, further alkylaryl carbonate and/or diaryl carbonate being formed under some circumstances in the presence of the 15 transesterification catalyst. The energy required therefor is preferably supplied by one or more evaporators.

20 [0053] In all sections of the first reaction column, that is to say in the rectifying section and optionally the stripping section as well as in the reaction zone, it is possible to use random or structured packing. The random or structured packing to be used are those which are conventional for distillations, as are described, for example, in Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 2, p. 528 ff. Examples of random packing which may be mentioned include Raschig or Pall and Novalox rings, Berl, Intalex or torus saddles, Interpack bodies, and examples of structured packing which may be mentioned include sheet metal and wire gauze packing (such as e.g. BX 25 packing, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak and CY packing) of various materials, such as glass, stoneware, porcelain, stainless steel, plastics material. Preference is given to random and structured packing which have a large surface area and exhibit good wetting as well as an adequate residence time of the liquid phase. These are, for example,

Pall and Novalox rings, Berl saddles, BX packing, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak and CY packing.

[0054] Alternatively, distillation trays, such as, for example, perforated plates (sieve trays), bubble-cap trays, valve trays and tunnel-type trays, are also suitable. In the 5 reaction zone(s) of the reaction column, distillation trays having high residence times with good material exchange, for example bubble-cap trays, valve trays or tunnel-type trays having high overflow defences, are particularly preferred. The theoretical plate number of the reaction zone is preferably from 3 to 50, particularly preferably from 10 to 50 and very particularly preferably from 10 to 40. The liquid hold-up is preferably from 1 10 to 80 %, particularly preferably from 5 to 70 % and very particularly preferably from 7 to 60 % of the inside volume of the column of the reaction zone. The more precise design of the reaction zone(s), of the stripping part that is optionally to be used and of the rectifying section(s) can be carried out by the person skilled in the art.

[0055] The temperature of the reaction zone(s) is preferably in the range from 100 15 to 300°C, particularly preferably from 120 to 250°C, very particularly preferably from 150 to 240°C. In preferred embodiments, an optimal reaction temperature is established in the reaction zone on the one hand by the choice of operating conditions and on the other hand by the additional supply of heat in the region of one or more reactive trays. The supply of heat at the reactive trays can take place either by means of heat exchangers 20 or *via* reactive trays with the possibility of heat introduction. It is advantageous to carry out the transesterification according to the invention not only at normal pressure but also at elevated or reduced pressure. The pressure of the reaction zone is therefore preferably in the range from 0.5 to 20 bar (absolute), particularly preferably from 0.8 to 15 bar (absolute), very particularly preferably from 0.9 to 10 bar (absolute).

25 [0056] Transesterification catalysts known from the literature can be used for the reaction steps occurring in the first reaction column. These are transesterification catalysts known from the literature for dialkyl carbonate-phenol transesterification, such as, for example, hydrides, oxides, hydroxides, alcoholates, amides and other salts of

alkali and alkaline earth metals, such as of lithium, sodium, potassium, rubidium, caesium, magnesium and calcium, preferably lithium, sodium, potassium, magnesium and calcium, and particularly preferably lithium, sodium and potassium (see e.g. US 3 642 858, US 3 803 201 or EP-A 1082). Salts of the alkali and alkaline earth metals can 5 also be salts of organic or inorganic acids, such as of acetic acid, propionic acid, butyric acid, benzoic acid, stearic acid, carbonic acid (carbonates or hydrogen carbonates), phosphoric acid, hydrocyanic acid, thiocyanic acid, boric acid, cinnamic acid, C<sub>14</sub>-stannonic acids or antimonic acid. Suitable compounds of the alkali and alkaline earth metals are preferably the oxides, hydroxides, alcoholates, acetates, propionates, benzoates, 10 carbonates and hydrogen carbonates, with particular preference being given to the use of hydroxides, alcoholates, acetates, benzoates or carbonates. The mentioned alkali or alkaline earth metal compounds are preferably used in amounts of from 0.001 to 2 wt.%, more preferably from 0.005 to 0.9 wt.% and particularly preferably from 0.01 to 0.5 wt.%, based on the weight of the reaction mixture to be reacted.

15 [0057] Further catalysts which can be used according to the invention are metal compounds such as AlX<sub>3</sub>, TiX<sub>3</sub>, UX<sub>4</sub>, TiX<sub>4</sub>, VOX<sub>3</sub>, VX<sub>5</sub>, ZnX<sub>2</sub>, FeX<sub>3</sub>, PbX<sub>2</sub> and SnX<sub>4</sub>, wherein X represents halogen, acetoxy, alkoxy or aryloxy radicals (DE-OS 2 58 412). Particularly preferred catalysts which can be used according to the invention are metal compounds such as AlX<sub>3</sub>, TiX<sub>4</sub>, PbX<sub>2</sub> and SnX<sub>4</sub>, such as, for example, titanium 20 tetrachloride, titanium tetramethoxide, titanium tetraphenoxyde, titanium tetraethoxide, titanium tetraisopropylate, titanium tetradodecylate, tin tetraisoctylate and aluminum triisopropylate. Metal compounds TiX<sub>4</sub> are very particularly preferred. The mentioned metal compounds are preferably used in amounts of from 0.001 to 5 wt.%, more preferably from 0.005 to 5 wt.% and particularly preferably from 0.01 to 5 wt.%, based 25 on the weight of the reaction mixture to be reacted.

[0058] Within the scope of the invention, halogen denotes fluorine, chlorine or bromine, preferably fluorine or chlorine, particularly preferably chlorine.

**[0059]** Further catalysts which can be used according to the invention are organotin compounds of the general formula  $(R^{11})_{4-x}Sn(Y)_x$ , in which Y represents a radical  $OCOR^{12}$ ,  $OH$  or  $OR$ , wherein  $R^{12}$  represents  $C_1-C_{12}$ -alkyl,  $C_6-C_{12}$ -aryl or  $C_7-C_{13}$ -alkylaryl,  $R^{11}$  independently of  $R^{12}$  has the meaning of  $R^{12}$  and x represents an integer

5 from 1 to 3, dialkyltin compounds having from 1 to 12 carbon atoms in the alkyl radical, or bis-(trialkyltin) compounds, for example trimethyltin acetate, triethyltin benzoate, tributyltin acetate, triphenyltin acetate, dibutyltin diacetate, dibutyltin dilaurate, dioctyltin dilaurate, dibutyltin adipinate, dibutylmethoxytin, dimethyltin glycolate, dibutylmethoxytin, triethyltin hydroxide, hexaethylstannoxane, hexabutylstannoxane,

10 dibutyltin oxide, dioctyltin oxide, butyltin triisooctylate, octyltin triisooctylate, butylstannonic acid and octylstannonic acid in amounts of from 0.001 to 20 wt.% (see EP 879, EP 880, EP 39 452, DE-OS 34 45 555, JP 79/63023), polymeric tin compounds of the formula  $-[RR^{11}Sn-O-]-$ , in which R and  $R^{11}$  independently of one another have the meaning given above for  $R^{12}$ , for example poly[oxy(dibutylstannylene)],

15 poly[oxy(dioctylstannylene)], poly[oxy(butylphenylstannylene)] and poly[oxy(diphenylstannylene)] (DE-OS 34 45 552), polymeric hydroxystannoxanes of the formula  $-[-RSn(OH)-O-]-$ , for example poly(ethylhydroxystannoxane), poly(butylhydroxystannoxane), poly(octylhydroxystannoxane),

poly(undecylhydroxystannoxane) and poly(dodecylhydroxystannoxanes) in amounts of

20 from 0.001 to 20 wt.%, preferably from 0.005 to 5 wt.%, based on dialkyl carbonate (DE-OS 40 06 520). Further tin compounds which can be used according to the invention are Sn(II) oxides of the general formula



wherein X and Y independently of one another represent  $OH$ ,  $SCN$ ,  $OR^{13}$ ,  $OCOR^{13}$  or halogen and R represents alkyl, aryl, wherein  $R^{13}$  has the meaning given above for  $R^{12}$  (EP 0 338 760).

**[0060]** Further catalysts which can be used according to the invention are lead compounds, optionally together with triorganophosphanes, a chelate compound or an

alkali metal halide, for example  $\text{Pb}(\text{OH})_2\cdot 2\text{PbCO}_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2$ ,  $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2\cdot 2\text{LiCl}$ ,  $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_3 \bullet 2\text{PPh}_3$  in amounts of from 0.001 to 1, preferably from 0.005 to 0.25 mol per mol of dialkyl carbonate (JP 57/176932, JP 01/093580), as well as other lead(II) and lead(IV) compounds, such as  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ , red lead, plumbites and 5 plumbates (JP 01/093560), iron(III) acetate (JP 61/1 72 852), also copper salts and/or metal complexes, for example of alkali, zinc, titanium and iron (JP 89/005588).

[0061] It is further possible to use heterogeneous catalyst systems in the process according to the invention. Such systems are, for example, mixed oxides of silicon and titanium which are obtainable by common hydrolysis of silicon and titanium halides (JP 10 54/125617) or titanium dioxides having a high BET surface area  $> 20 \text{ m}^2/\text{g}$  (DE-OS 40 36 594).

[0062] Preferred catalysts for the process according to the invention are the above-mentioned metal compounds  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{TiX}_3$ ,  $\text{UX}_4$ ,  $\text{TiX}_4$ ,  $\text{VOX}_3$ ,  $\text{VX}_5$ ,  $\text{ZnX}_2$ ,  $\text{FeX}_3$ ,  $\text{PbX}_2$  and  $\text{SnX}_4$ . Particular preference is given to  $\text{AlX}_3$ ,  $\text{TiX}_4$ ,  $\text{PbX}_2$  and  $\text{SnX}_4$ , of which 15 titanium tetrachloride, titanium tetramethoxide, titanium tetraphenoxyde, titanium tetraethoxide, titanium tetraisopropylate, titanium tetradodecylate, tin tetraisoctylate and aluminium triisopropylate may be mentioned by way of example. Metal compounds  $\text{TiX}_4$  are very particularly preferred. Particular preference is given to titanium tetramethoxide, titanium tetraphenoxyde and titanium tetraethoxide.

[0063] The catalyst is preferably introduced into the first reaction column in dissolved or suspended form together with the stream containing the aromatic hydroxy compound(s). Alternatively, the catalyst can also be metered in separately, for example in an alcohol corresponding to the reaction alcohol or in a suitable inert solvent. When heterogeneous catalysts are used, these can be used in admixture with the mentioned 25 filling materials, in a suitable form instead of random packing or as a bulk filling on any column plates fitted.

[0064] The energy required for the reaction in the first reaction column can on the one hand be produced *via* internal or external devices, such as, for example, heat

exchangers, evaporators and/or heatable column plates, and/or on the other hand can be introduced either with the liquid stream containing the aromatic hydroxy compound(s) or with the dialkyl-carbonate-containing stream which is fed in gaseous form. A supply of heat can take place in this manner in particular in the region of the reaction zone(s). This  
5 heat in the region of the reaction zone(s) is preferably supplied wholly or partially by means of evaporators or heatable distillation trays. It is particularly advantageous to introduce the energy required for the reaction in the first reaction column into the first reaction column at least partially both with the liquid stream containing the aromatic hydroxy compound(s) and with the dialkyl-carbonate-containing stream fed in gaseous  
10 form and additionally by means of internal and/or external heat exchangers.

**[0065]** In the various embodiments of the process according to the invention, the bottom product of the first reaction column is fed to a second reaction column.

**[0066]** The second reaction column contains at least one rectifying section in the upper portion of the column and at least one reaction zone beneath the rectifying section.  
15 The rectifying section has preferably from 1 to 50, particularly preferably from 1 to 25, theoretical stages.

**[0067]** In the second reaction column, the bottom product of the first reaction column, which already contains alkylaryl carbonate and diaryl carbonate that have formed, is fed in liquid form or in the form of a vapor/liquid mixture preferably to the  
20 reaction zone, particularly preferably to the top part of the reaction zone, very particularly preferably into the top third of the reaction zone. The second reaction column is preferably operated in such a manner that the alkylaryl carbonate is reacted partially or completely, for example by further transesterification or disproportionation, preferably by disproportionation, to the diaryl carbonate. In addition to the bottom product of the first reaction column, one or more alkylaryl-carbonate-containing streams can be fed in in  
25 liquid form or in the form of a vapor/liquid mixture in the region of the reaction zone. Such additional alkylaryl-carbonate-containing streams can originate, for example, from the further refinery steps and can thus be fed back into the process.

**[0068]** Unreacted aromatic hydroxy compound, dialkyl carbonate, reaction alcohol, middle-boiling by-products – such as, for example, alkyl aryl ethers – and, to a small extent, low-boiling secondary compounds are separated off at the top of the second reaction column. Within the scope of the invention, middle-boiling by-products are to be  
5 understood as being those having a boiling point below that of the aromatic hydroxy compound and above that of the dialkyl carbonate. Such middle-boiling by-products are, for example, alkyl aryl ethers, such as, for example, anisole or phenetol. The middle-boiling by-products separated off in the second reaction column can be formed in the first and/or second reaction column in the reaction or can have already been introduced into  
10 the process by the starting materials.

**[0069]** The rectifying section of the second reaction column serves to separate off the higher-boiling components such as, for example, alkylaryl carbonate, which have also been evaporated in the reaction zone.

**[0070]** In preferred embodiments, the second reaction column is operated under  
15 reflux conditions. Reflux conditions are to be understood as meaning a procedure in which the vapor stream is condensed partially or completely at the top end of the rectifying section and some or all of the condensate formed thereby is fed back at the top end of the rectifying section again as reflux. The reflux ratio is preferably from 0.1 to 20, particularly preferably from 0.1 to 10 and very particularly preferably from 0.1 to 3, the  
20 reflux ratio within the scope of the invention corresponding to the weight ratio of condensate fed back into the column to vapor removed at the head of the column without returned condensate.

**[0071]** The second reaction column can comprise at least one stripping section beneath a reaction zone. In preferred embodiments, however, the reaction zone of the  
25 second reaction column can at the same time serve as the stripping section. The dialkyl carbonate freed in the disproportionation, reaction alcohol freed by transesterification and unreacted aromatic hydroxy compound are thereby separated off and, at the same time,

diaryl carbonate and the alkylaryl carbonate reacting substantially to completion by disproportionation are concentrated.

**[0072]** The second reaction column can preferably further be equipped with one or more bottom evaporator(s).

5 **[0073]** In principle, the rectifying section of the second reaction column can likewise be equipped with one or more intermediate condensers. The rectifying section is thereby divided into a lower and an upper rectifying section (two sections), of which the lower rectifying section is located beneath the intermediate condenser and the upper rectifying section is located above the intermediate condenser. In a preferred embodiment, 10 the second reaction column does not have an intermediate condenser.

**[0074]** The second reaction column is equipped with one or more condensers. These are preferably one or more condensers at the top of the second reaction column (top condenser(s)). A cascade of top condensers is preferably used.

15 **[0075]** During the condensation in the condenser(s) at the top of the second reaction column, the vapors become depleted of higher-boiling components, such as, for example, aromatic hydroxy compound. In order to be able to use the resulting heat of condensation particularly efficiently within the scope of a heat integration, the condensation is therefore preferably carried out in a plurality of stages, particularly preferably in at least two stages, in preferred embodiments in two or three stages.

20 **[0076]** In the particularly preferred embodiment of two- or three-stage condensation, the heat of condensation of the first or of the first and second condensation stage(s) is used directly or indirectly for heating a material stream or a column within the process, while the heat of condensation obtained in the second or third condensation stage is dissipated by cooling water or air cooling.

25 **[0077]** In further preferred embodiments, the condensation at the head of the second reaction column can additionally be carried out in such a manner that a portion of the vapors removed at the head of the second reaction column is not condensed, in order to permit the selective discharge of middle-boiling by-products.

**[0078]** Beneath the reaction zone and a stripping section that may optionally be present, a mixture containing alkylaryl carbonate, excess or unreacted aromatic hydroxy compound, diaryl carbonate, transesterification catalyst(s), dialkyl carbonate, reaction alcohol, and middle- or high-boiling by-products formed in the reaction or already present in the starting materials is obtained. Within the scope of the invention, high-boiling by-products are to be understood as being those having a boiling point above that of the aromatic hydroxy compound.

**[0079]** In all sections of the second reaction column, that is to say in the concentrating zone and optionally the stripping part as well as in the reaction zone, it is possible to use random or structured packing. The random or structured packing to be used are those which are conventional for distillations, as are described, for example, in Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4th Edition, Vol. 2, p. 528 ff. Examples of random packing which may be mentioned include Raschig or Pall and Novalox rings, Berl, Intalex or torus saddles, Interpack bodies, and examples of regular packing which may be mentioned include sheet metal and woven packing (such as e.g. BX packing, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak and CY packing) of various materials, such as glass, stoneware, porcelain, stainless steel, plastics material. Preference is given to random packing and structured packing which have a large surface area and exhibit good wetting as well as an adequate residence time of the liquid phase. These are, for example, Pall and Novolax rings, Berl saddles, BX packing, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak and CY packing.

**[0080]** Alternatively, distillation trays, such as, for example, perforated plates (sieve trays), bubble-cap trays, valve trays and tunnel-type trays, are also suitable. In the reaction zone(s) of the second reaction column, bulk filling materials or structured packing are particularly preferred. The theoretical plate number of the reaction zone is preferably from 3 to 50, particularly preferably from 10 to 50 and very particularly preferably from 10 to 40.

**[0081]** The more precise design of the reaction zone(s), of the stripping section that is optionally to be used and of the rectifying section(s) can be carried out by the person skilled in the art.

**[0082]** The temperature of the reaction zone(s) is preferably in the range from 100 5 to 300°C, particularly preferably from 120 to 250°C, most particularly preferably from 180 to 250°C.

**[0083]** In particular embodiments, an optimal reaction temperature is established in the reaction zone on the one hand by the choice of operating conditions and on the other hand by the additional supply of heat in the region of one or more reactive trays.

10 The supply of heat at the reactive trays can take place either by means of heat exchangers or *via* reactive trays with the possibility of heat introduction. It is advantageous to carry out the transesterification according to the invention not only at normal pressure but also at elevated or reduced pressure, preferably at reduced pressure. The pressure of the second reaction column is therefore preferably in the range from 0.05 to 20 bar (absolute), 15 particularly preferably from 0.1 to 10 bar (absolute), very particularly preferably from 0.1 to 2 bar (absolute).

**[0084]** The transesterification catalysts already mentioned hereinbefore for the transesterification in the first reaction column can be used for the reaction steps carried out in the second reaction column. In a preferred embodiment, identical catalysts are used 20 in the first and second reaction columns.

**[0085]** The catalyst is preferably introduced into the second reaction column in dissolved or suspended form together with the bottom product of the first reaction column. Alternatively, the catalyst can also be fed separately, for example in an alcohol corresponding to the reaction alcohol or in a suitable inert solvent. When heterogeneous 25 catalysts are used, these can be used in admixture with the mentioned random and/or structured packing, in a suitable form instead of random and/or structured packing or as a bulk filling on any distillation trays fitted.

[0086] The energy required for the reaction in the second reaction column can on the one hand be produced *via* internal or external devices, such as, for example, heat exchangers, evaporators and/or heatable column plates, and/or on the other hand can be introduced with the liquid stream containing the aromatic hydroxy compound(s). This 5 heat in the region of the reaction zone(s) is preferably supplied wholly or partially by means of evaporators.

[0087] The second reaction column can be followed by one or more further reaction columns. The conditions and parameter ranges mentioned hereinbefore for the second reaction column apply to such further reaction columns. However, the conditions 10 and parameters for further reaction columns do not have to be identical with those in the second reaction column but preferably differ from those in the second reaction column within the scope of the conditions and parameter ranges mentioned hereinbefore. For example, an additional reaction column to the second reaction column is preferably operated at a lower pressure than the second reaction column; the reflux ratio and bottom 15 temperature can also be changed compared with those in the second reaction column. In a preferred embodiment, the first reaction column in the process according to the invention is followed by only one further reaction column, that is to say the second reaction column mentioned hereinbefore. However, the reaction columns can be followed by further columns for purification and separation of the components of the streams that have been removed. Within the scope of the invention, such columns for purification and separation 20 of the components are not understood as being reaction columns within the scope of the invention.

[0088] According to the invention, all or part of the heat of condensation obtained 25 by condensation in the condenser(s), preferably top condenser(s), of the second or further reaction column(s), preferably of the second reaction column, is fed directly or indirectly back into the process again. Within the scope of the invention, the direct feeding of the heat of condensation back into the process is to be understood as meaning that the heat of condensation is fed back into the process without an intermediate heating medium, for

example for heating either one or more streams or for heating one or more column sections within the process. This can take place, for example, in a heat exchanger.

Preferably, such a heat exchanger is combined with the condenser(s). Within the scope of the invention, the indirect feeding of the heat of condensation back into the process is to

5 be understood as meaning that a heating medium is first produced with the resulting heat of condensation, which heating medium is used to feed the heat of condensation back into the process. With this heating medium it is possible, for example, to heat one or more streams or one or more column sections within the process. Suitable heating media are gases, vapors or liquids, preferably vaporous or liquid technical heat carrier media such  
10 as, for example, water, heat carriers based on mineral oil, or synthetic heat carriers (e.g. Diphyll<sup>TM</sup>, Marlotherm<sup>®</sup>). Particularly preferred heating media are water or water vapor.

**[0089]** According to the invention, in the case where the first reaction column is equipped with one or more intermediate condensers, all or part of the heat of condensation obtained by condensation in the intermediate condenser(s) is likewise fed directly or indirectly back into the process again. Within the scope of the invention, the direct feeding of the heat of condensation back into the process is to be understood as meaning that the heat of condensation is fed back into the process without an intermediate heating medium, for example for heating either one or more streams or for heating one or more column sections within the process. This can take place, for example, in a heat exchanger. Preferably, such a heat exchanger is combined with the intermediate condenser. Within the scope of the invention, the indirect feeding of the heat of condensation back into the process is to be understood as meaning that a heating medium is first produced with the resulting heat of condensation, which heating medium is used to feed the heat of condensation back into the process. With this heating medium it is possible, for example, to heat one or more streams or one or more column sections within the process. Suitable heating media are gases, vapors or liquids, preferably vaporous or liquid technical heat carrier media such as, for example, water, heat carriers based on

mineral oil, or synthetic heat carriers (e.g. Diphy<sup>TM</sup>, Marlotherm<sup>®</sup>). Particularly preferred heating media are water or steam.

5 [0090] Preferably, all or part of the heat of condensation obtained by condensation in the condenser(s) of the further reaction column(s), preferably of the second reaction column, is used directly or indirectly for separating the dialkyl carbonate used in the reaction from the reaction alcohol.

10 [0091] Particularly preferably, all or part of the heat of condensation obtained by condensation in the condenser(s) of the further reaction column(s), preferably of the second reaction column, and/or in the intermediate condenser(s) of the first reaction column that is/are optionally present is used directly or indirectly for separating the dialkyl carbonate from the alkyl alcohol formed during the reaction.

15 [0092] Also preferably, the heat of condensation obtained by condensation in the condenser(s) of the further reaction column(s), preferably of the second reaction column, and/or in the intermediate condenser(s) of the first reaction column that is/are optionally present is used directly or indirectly, partly for separating the dialkyl carbonate from the alkyl alcohol formed during the reaction and partly for evaporating the dialkyl carbonate introduced into the first reaction column.

20 [0093] Particularly preferably, all or part of the heat of condensation obtained by condensation in the intermediate condenser(s) of the first reaction column that is/are optionally present is used directly or indirectly for evaporating the dialkyl carbonate introduced into the first reaction column.

25 [0094] In preferred embodiments of the process according to the invention, all or part of the heat of condensation obtained by condensation in the intermediate condenser(s) of the first reaction column is used directly or indirectly for evaporating the dialkyl carbonate introduced into the first reaction column, and all or part of the heat of condensation obtained by condensation in the condenser(s) of the further reaction column(s) is used directly or indirectly for separating the dialkyl carbonate from the alkyl alcohol formed during the reaction.

**[0095]** In the process according to the invention, streams of alkyl alcohol formed during the reaction (reaction alcohol) and also of unreacted dialkyl carbonate or dialkyl carbonate formed during the reaction are obtained in the transesterification and/or disproportionation in the first transesterification column and/or the further reaction

5 column(s), and these streams are preferably removed in one or more streams in admixture. According to the invention, all or part of the dialkyl carbonate that has not reacted in the reaction columns or that has formed during the reaction is separated from the alkyl alcohol formed during the reaction (reaction alcohol) in at least one further process step comprising at least one distillation column. Preferably, at least one stream containing  
10 unreacted dialkyl carbonate or dialkyl carbonate formed during the reaction and alkyl alcohol formed during the reaction is removed at the head of the first reaction column and fed for separation to at least one further process step comprising at least one distillation column.

**[0096]** Preferably, after condensation at the top of the first reaction column, all or  
15 part of the vapor mixture removed at the top of the first reaction column, which vapor mixture contains dialkyl carbonate and alkyl alcohol formed during the reaction, is fed to at least one further process step comprising at least one distillation column for separation of dialkyl carbonate and alkyl alcohol.

**[0097]** Separation of the dialkyl carbonate and the reaction alcohol is preferably  
20 carried out by distillation in one or more distillation columns or in a combination of distillation and membrane separation – referred to as the hybrid process herein below.

**[0098]** If the reaction alcohol and the dialkyl carbonate form an azeotropic mixture (e.g. methanol and dimethyl carbonate), an at least two-stage process, such as, for example, a two-pressure process, an extractive distillation, a heteroazeotropic  
25 distillation with a low-boiling entrainer, or a hybrid process, is preferably used. The two-pressure process or a hybrid process is particularly preferably used. The two-pressure process is very particularly preferably used. Such processes are known in principle to the

person skilled in the art (see e.g. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. 7, 2007, Chap. 6.4. and 6.5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11 / 95).

5 [0099] If the reaction alcohol and the dialkyl carbonate do not form an azeotropic mixture (e.g. ethanol and diethyl carbonate), the separation is preferably carried out in a single distillation column.

10 [00100] If the reaction alcohol and the dialkyl carbonate form an azeotropic mixture, the distillate of a first distillation column of the process step for separating dialkyl carbonate and alkyl alcohol (reaction alcohol) preferably exhibits an almost azeotropic composition. In this case, this is preferably fed in a two-pressure process to at least one further distillation column which is operated at an operating pressure below that of the first distillation column. Owing to the difference in the operating pressure, the composition of the azeotropic mixture is shifted to lower contents of reaction alcohol. There is obtained as the bottom product of this second or further distillation column(s) reaction alcohol having a purity of from 90 to 100 wt.%, based on the total weight of the 15 isolated bottom product, and as distillate an almost azeotropic mixture. In very particularly preferred embodiments, the second or further distillation column(s) operating at a lower operating pressure is/are preferably operated with the heat of condensation of the head condenser(s) of the first distillation column.

20 [00101] In the two-pressure process, the pressure dependence of the azeotropic composition of a two-component mixture is utilized. In the case of a mixture of reaction alcohol (alkyl alcohol) and dialkyl carbonate, such as, for example, methanol and dimethyl carbonate, the azeotropic mixture is shifted to higher reaction alcohol contents as the pressure increases. If a mixture of these two components is fed to a column (dialkyl carbonate column), the reaction alcohol content being below the corresponding 25 azeotropic composition for the operating pressure of this column, there is obtained as distillate a mixture having an almost azeotropic composition and as bottom product almost pure dialkyl carbonate. The azeotropic mixture so obtained is fed to a further distillation column (alkyl alcohol column). This operates at a lower operating pressure as

compared with the dialkyl carbonate column. As a result, the position of the azeotropic mixture is shifted to lower reaction alcohol contents. As a result, it is possible to separate the azeotropic mixture obtained in the dialkyl carbonate column into a distillate of almost azeotropic composition and almost pure reaction alcohol. The distillate of the alkyl

5 alcohol column is fed to the dialkyl carbonate column again at a suitable location.

**[00102]** The operating pressure of the alkyl alcohol column is preferably so chosen that the column can be operated with the waste heat of the dialkyl carbonate column. The operating pressure is from 0.1 to 1 bar, preferably from 0.3 to 1 bar. The operating pressure of the dialkyl carbonate column is in the range from 1 to 50 bar, preferably from

10 2 to 20 bar.

**[00103]** An example of a reaction procedure in the separation of dialkyl carbonate and reaction alcohol by the two-pressure process is shown in Fig. 3.

**[00104]** A further preferred process for separating azeotropic mixtures of reaction

15 alcohol and dialkyl carbonate is the hybrid process. In the hybrid process, the separation of a two-component mixture is carried out by means of a combination of distillation and

membrane processes. Use is made of the fact that the components can be separated from one another at least partly by means of membranes on the basis of their polar properties

and their different molecular weights. In the case of a mixture of reaction alcohol and dialkyl carbonate, such as, for example, methanol and dimethyl carbonate, pervaporation

20 or vapor permeation using suitable membranes yields as the permeate a mixture that is rich in reaction alcohol and as the retentate a mixture that is low in reaction alcohol. If a

mixture of these two components is fed to a column (dialkyl carbonate column), the reaction alcohol content being below the corresponding azeotropic composition for the

operating pressure of this column, a mixture having a markedly increased reaction

25 alcohol content as compared with the feed stream is obtained as the distillate and almost pure dialkyl carbonate is obtained as the bottom product.

**[00105]** In the case of a hybrid process of distillation and vapor permeation, the distillate is removed from the column in vapor form. The vaporous mixture so obtained is

fed to a vapor permeation, optionally after superheating. The vapor permeation is so carried out that almost the operating pressure of the column is established on the retentate side and a lower pressure is established on the permeate side. The operating pressure of the column is in the range from 1 to 50 bar, preferably from 1 to 20 bar and particularly 5 preferably from 2 to 10 bar. The pressure on the permeate side is from 0.05 to 2 bar. There is thereby obtained on the permeate side a fraction that is rich in reaction alcohol, with a reaction alcohol content of at least 70 wt.%, preferably at least 90 wt.%, based on the total weight of the fraction. The retentate, which has a reduced reaction alcohol content as compared with the distillate of the column, is optionally condensed and fed to 10 the distillation column again.

**[00106]** In the case of a hybrid process of distillation and pervaporation, the distillate is removed from the column in liquid form. The mixture so obtained is fed to pervaporation, optionally after heating. The pervaporation is so carried out that the operating pressure on the retentate side is identical with or increased as compared with 15 the column and a lower pressure is established on the permeate side. The operating pressure of the column is in the range from 1 to 50 bar, preferably from 1 to 20 bar and particularly preferably from 2 to 10 bar. The pressure on the permeate side is from 0.05 to 2 bar. There is thereby obtained on the permeate side a vaporous fraction that is rich in reaction alcohol, with a reaction alcohol content of at least 70 wt.%, preferably at least 90 20 wt.%, based on the total weight of the fraction. The liquid retentate, which has a reduced reaction alcohol content as compared with the distillate of the column, is fed to the distillation column again. Owing to the evaporation of the permeate, heat is required, which may not be present to a sufficient degree in the feed stream to the pervaporation. A membrane separation by means of pervaporation can therefore optionally be heated by 25 additional heat exchangers, these being integrated or optionally arranged between a plurality of series-connected pervaporation steps.

**[00107]** In the case of a hybrid process, the separation of dialkyl carbonate and reaction alcohol particularly preferably takes place by means of a combination of distillation and vapor permeation.

**[00108]** An exemplary embodiment of the separation of dialkyl carbonate and 5 reaction alcohol according to the hybrid process by means of vapor permeation is shown in Fig. 4.

**[00109]** Irrespective of the chosen process for separating dialkyl carbonate and reaction alcohol, the process conditions, such as pressure and temperature, are 10 advantageously so chosen that the heat of condensation obtained by condensation in the condenser(s) of the further reaction column(s) and/or in the intermediate condenser(s) of the first reaction column that is/are optionally present can be used effectively.

**[00110]** To this end, the operating pressure, and accordingly also the operating 15 temperature, in the distillation column(s) of the process step for separating dialkyl carbonate and alkyl alcohol is so adjusted that the distillation column(s) can be operated wholly or partially with the heat of condensation in the condenser(s) of the further reaction column(s) and/or in the intermediate condenser(s) of the first reaction column that is/are optionally present. To this end, the operating pressure in the distillation 20 column(s) of the process step for separating dialkyl carbonate and alkyl alcohol is preferably so adjusted that the evaporation temperature in the bottom of the distillation column(s) of the process step for separating dialkyl carbonate and alkyl alcohol is below the condensation temperature in the condenser(s) of the further reaction column(s) and/or in the intermediate condenser(s) of the first reaction column that is/are optionally present.

**[00111]** The heat required for the separation of reaction alcohol and dialkyl 25 carbonate is supplied at a temperature of from 100 to 300°C, preferably from 100 to 230°C and particularly preferably from 120 to 200°C. In order to permit efficient heat integration with the intermediate condenser of the first reaction column or with the condensers of the second reaction column, the condensation in the condenser(s) of the further reaction column(s) and/or in the intermediate condenser(s) of the first reaction

column that is/are optionally present is carried out at a temperature that is increased by from 1 to 100°C, preferably from 2 to 50°C and particularly preferably from 5 to 40°C.

**[00112]** All or part of the heat of condensation from the condenser(s) of the further reaction column(s) and/or from the intermediate condenser(s) of the first reaction column

5 that is/are optionally present can be used, for example, for preheating feed streams to the distillation column(s) and/or for heating one or more column sections. In preferred embodiments, the heat of condensation from the condenser(s) of the further reaction column(s) and/or from the intermediate condenser(s) of the first reaction column that is/are optionally present is used partly for preheating the feed stream(s) to the distillation

10 column(s) of the process step for separating dialkyl carbonate and alkyl alcohol and partly for evaporating the bottom in the distillation column(s). In a very preferred

embodiment of the process according to the invention, in which a cascade of at least two, preferably three, head condensers is used at the head of the second reaction column, the heat of condensation from the first condenser of this cascade is used for evaporating the 15 bottom product of the or of the first distillation column of the process step for separating dialkyl carbonate and alkyl alcohol, and the heat of condensation from the second condenser of the cascade is used for preheating the feed stream to the or to the first distillation column of the process step for separating dialkyl carbonate and alkyl alcohol.

**[00113]** The distillation column(s) preferably has/have a rectifying section having

20 from 5 to 40 theoretical stages for concentrating the reaction alcohol, and a stripping section having from 5 to 40 theoretical stages for concentrating the dialkyl carbonate.

**[00114]** The process according to the invention is preferably carried out continuously.

**[00115]** By using the heat of condensation from the condenser(s) of the further

25 reaction column(s) and optionally from the intermediate condensers of the first reaction column, the separation of the reaction alcohol from excess dialkyl carbonate can be carried out with a markedly reduced energy consumption. The cooling capacity in the transesterification steps can thereby be reduced to an equal degree. A substantial

advantage of the process according to the invention as compared with the processes of the prior art is, therefore, the marked reduction in energy consumption in the preparation of diaryl carbonates or alkylaryl carbonates. At the same time, the process can be carried out with a simple outlay in terms of apparatus because, owing to the use of column arrangements, a complicated reactor arrangement with a plurality of separate series-connected reaction zones is not required.

**[00116]** Part of a process according to the invention is explained by reference to Fig. 1. Fig. 1 shows a process according to the invention without any subsequent steps such as additional reaction steps or additional purification in any further columns.

10 **[00117]** Fig. 1 describes a first transesterification step employing reactive rectification in a first reaction column having an intermediate condenser in general, a second reaction step for the transesterification or disproportionation of alkylaryl carbonate in a second reaction column, and the separation of the mixture obtained as top product in the first reaction column and containing dialkyl carbonate and reaction alcohol in a further process step comprising at least one distillation column.

**[00118]** Fig. 2 describes a particularly preferred embodiment of a first reaction column (reactive rectification column) having an external arrangement of an intermediate condenser and combination with the evaporation of the dialkyl carbonate for feeding back the resulting heat of condensation.

20 **[00119]** Fig. 3 describes a preferred embodiment of the separation of dialkyl carbonate and reaction alcohol by the two-pressure process.

**[00120]** Fig. 4 describes a preferred embodiment of the separation of dialkyl carbonate and reaction alcohol by the hybrid process.

25 **[00121]** The figures serve to explain the invention by way of example and are not to be regarded as limiting.

**[00122]** In Figs. 1 to 4, the abbreviations have the following meanings:

K1 alkylaryl carbonate reaction column (AAC reaction column, first reaction column)

- 35 -

	K <sub>1</sub> C <sub>1-N</sub>	condenser(s) 1-N of the AAC reaction column
	K <sub>1</sub> E <sub>1-N</sub>	evaporators 1-N of the AAC reaction column
	K <sub>1</sub> IC <sub>1-N</sub>	intermediate condenser(s) 1 to N of the AAC reaction column
	K <sub>1</sub> VT <sub>1</sub>	lower rectifying section of the AAC reaction column
5	K <sub>1</sub> VT <sub>N</sub>	upper rectifying section of the AAC reaction column
	K <sub>1</sub> W <sub>1</sub>	preheater/evaporator/superheater for dialkyl-carbonate-containing stream
	K <sub>1</sub> W <sub>2</sub>	preheater/evaporator for starting material stream with aromatic hydroxy compound
	K <sub>1</sub> RZ	reaction zone of the AAC reaction column
10	K <sub>1</sub> E_RZ <sub>1-N</sub>	intermediate evaporators 1 to N in the region of the reaction zone of the AAC reaction column
	K <sub>2</sub>	diaryl carbonate reaction column (DAC reaction column / second reaction column)
	K <sub>2</sub> C <sub>1-N</sub>	condenser(s) 1 to N of the DAC reaction column
15	K <sub>2</sub> E <sub>1-N</sub>	evaporators 1 to N of the DAC reaction column
	K <sub>2</sub> VT	rectifying section of the DAC reaction column
	K <sub>2</sub> AT	stripping section & reaction zone of the DAC reaction column
	K <sub>2</sub> E_AT <sub>1-N</sub>	intermediate evaporators in the stripping part of the 2nd reaction column
	K <sub>5</sub>	dialkyl carbonate distillation column (DAK)
20	K <sub>5</sub> VT	rectifying section of the DAK
	K <sub>5</sub> AT	stripping section of the DAK
	K <sub>5</sub> W <sub>1</sub>	preheater/evaporator for stream containing reaction alcohol and dialkyl carbonate
	K <sub>5</sub> C <sub>1-N</sub>	condenser(s) 1 to N of the DAK
25	K <sub>5</sub> E <sub>1-N</sub>	evaporators 1 to N of the DAK
	K <sub>5</sub> E_AT <sub>1-N</sub>	intermediate evaporators in the stripping section of the DAK
	K <sub>6</sub>	reaction alcohol distillation column (RAK)
	K <sub>6</sub> C <sub>1-N</sub>	condenser(s) 1 to N of the RAK

	K <sub>6</sub> E <sub>1-N</sub>	evaporators 1 to N of the RAK
	K <sub>6</sub> VT	rectifying section of the RAK
	K <sub>6</sub> AT	stripping part of the RAK
	M	membrane separation (vapor permeation or pervaporation)
5	MRC	condenser for retentate after membrane separation
	MPC	condenser for permeate after membrane separation
	[00123]	The following material streams are also mentioned in Figs. 1 to 4:
1		starting material feed stream containing dialkyl carbonate
2		starting material feed stream containing aromatic hydroxy compound
10	3	distillate of the second reaction column
	4	distillate of the first reaction column
	5	stream containing dialkyl carbonate and reaction alcohol
	6	bottom product of the first reaction column
	7	intermediate-boiler purge
15	8	bottom product of the second reaction column
	9	stream containing alkylaryl carbonate and aromatic hydroxy compound
	10	reaction alcohol discharge
	11	dialkyl-carbonate-containing stream from dialkyl carbonate distillation column (K5)
20	12	distillate of the reaction alcohol distillation column
	13	distillate of the dialkyl carbonate distillation column
	14	stream containing dialkyl carbonate and reaction alcohol
	15	dialkyl-carbonate-containing stream to the first reaction column
	16	stream containing aromatic hydroxy compound to the first reaction column
25	17	dialkyl-carbonate-containing stream after evaporation
	18	stream with aromatic hydroxy compound after heating
	19	vapor stream at the head of the first reaction column
	20	liquid discharge from the stripping section of the first reaction column

21 vapor/liquid mixture from the bottom evaporator of the first reaction column  
22 vapor mixture from the lower rectifying section of the first reaction column  
23 condensate of the intermediate condenser(s) of the first reaction column  
24 liquid mixture discharge from the upper rectifying section of the first reaction  
5 column  
25 reflux of the first reaction column  
26 residual vapor mixture from condensation of the first reaction column  
27 vapor stream at the top of the second reaction column  
28 liquid mixture discharge from the reaction zone or optional stripping section of  
10 the second reaction column  
29 vapor/liquid mixture from the bottom evaporator of the second reaction column  
30 reflux of the second reaction column  
31 vapor stream at the top of the distillation column (K5)  
32 reflux of the distillation column (K5)  
15 33 feed mixture to the distillation column (K5)  
34 distillate of the distillation column to membrane separation (M)  
35 retentate membrane separation (M) to the condenser (MRC)  
36 liquid retentate to the distillation column (K5)  
37 permeate of the membrane separation (M) to the condenser (MPC).

20 [00124] Fig. 1 shows *inter alia* a first reaction column K1 into which the two starting material streams, that is to say a stream 16 containing the aromatic hydroxy compound and a stream 15 containing the dialkyl carbonate, are guided countercurrently within a countercurrent esterification in the region of a reaction zone RZ and are reacted to form alkylaryl carbonates and small amounts of diaryl carbonates.

25 [00125] In the case of continuous processes in particular, the stream 15 containing the dialkyl carbonate can also contain, in addition to the dialkyl carbonate, portions of the aromatic hydroxy compound, the aliphatic hydroxy compound  $R^1$ -OH and/or  $R^2$ -OH obtained in the reaction (reaction alcohol), very small amounts of the alkylaryl carbonate

and/or diaryl carbonate obtained in the transesterification, and undesirable by-products formed in the reaction. The stream 15 containing the dialkyl carbonate can contain, for example, from 0 to 5 wt.%, preferably from 0.05 to 3 wt.% and particularly preferably from 0.05 to 2 wt.%, of the reaction alcohol, from 0 to 40 wt.%, preferably from 0 to 10 wt.%, particularly preferably from 0 to 5 wt.%, of the aromatic hydroxy compound, from 0 to 5 wt.% alkylaryl carbonate, from 0 to 5 wt.% diaryl carbonate and from 0 to 5 wt.% of other by-products formed in the reaction (e.g. alkyl aryl ethers) or impurities already contained in the starting materials, in each case based on the total weight of the dialkyl-carbonate-containing stream. The stream 15 containing the dialkyl carbonate preferably 5 contains from 50 to 100 wt.% dialkyl carbonate, based on the total weight of the dialkyl-carbonate-containing stream, the sum of the individual components mentioned above 10 being 100 wt.%. In continuous processes in particular, the stream 16 containing the aromatic hydroxy compound can also contain, in addition to the aromatic hydroxy compound, portions of the dialkyl carbonate, the alkylaryl carbonate and/or diaryl 15 carbonate formed in the transesterification, very small amounts of the reaction alcohol and undesirable by-products obtained in the reaction. For example, the content of the dialkyl carbonate can be from 0 to 50 wt.%, the content of the reaction alcohol from 0 to 10 wt.%, preferably from 0 to 5 wt.%, the content of the alkylaryl carbonate and of the diaryl carbonate in each case from 0 to 10 wt.%, preferably from 0 to 5 wt.%, and the 20 content of undesirable by-products from 0 to 5 wt.%, preferably from 0 to 1 wt.%, in each case based on the total weight of the stream containing the aromatic hydroxy compound. The catalyst can additionally be fed into the reaction column with the stream 16 25 containing the aromatic hydroxy compound. In that case, the content of catalyst is preferably from 0 to 5 wt.%, based on the total weight of the stream containing the aromatic hydroxy compound. Preferably, the stream 16 containing the aromatic hydroxy compound contains from 50 to 100 wt.% aromatic hydroxy compound, based on the total weight of the stream containing the aromatic hydroxy compound, the sum of the amounts of the individual components mentioned above being 100 wt.%.

[00126] Before it is introduced into the column K1, the stream 15 containing the dialkyl carbonate is evaporated partially or completely and optionally superheated. The stream 16 containing the aromatic hydroxy compound is heated before it is introduced into the column K1 and is thereby optionally partially evaporated. The starting material streams 17 and 18, after evaporation and optional superheating and after heating, respectively, are guided countercurrently to one another in the reaction zone RZ, that is to say the stream 18 containing the aromatic hydroxy compound is fed in at the top end of the reaction zone RZ in heated, predominantly liquid form, and the stream 17 containing the dialkyl carbonate is fed in, predominantly in gaseous or optionally slightly superheated form, at the bottom end of the reaction zone. The aliphatic hydroxy compound R<sup>1</sup>-OH and/or R<sup>2</sup>-OH obtained in the reaction is drawn off in vapor form (19) at the head of the column, together with unreacted dialkyl carbonate, and the less readily volatile alkylaryl carbonate is removed at the foot of the column K1 (6) in the form of a liquid stream together with unreacted amounts of the aromatic hydroxy compound, diaryl carbonate and optionally further not readily volatile compounds. The energy required to establish the desired temperature profile can be effected *inter alia* at the bottom of the column by one or more evaporators K<sub>1</sub>E<sub>1-N</sub>. To that end, the liquid mixture (20) flowing from the stripping section K<sub>1</sub>AT, or, if a stripping section is not present, from the reaction zone K<sub>1</sub>RZ, is partially evaporated. Depending on the design of the evaporator, only vapor or a vapor/liquid mixture (stream 21) is obtained at the outlet of the evaporator. The vapor contained in the stream 21 is fed to the stripping section (K<sub>1</sub>AT) from beneath or, if a stripping section is not present, is fed to the reaction zone K<sub>1</sub>RZ from beneath. Heat can be supplied in the region of the reaction zone by additional intermediate evaporators K<sub>1</sub>E<sub>RZ1-N</sub>. In the stripping section K<sub>1</sub>AT provided between the reaction zone K<sub>1</sub>RZ and the evaporators K<sub>1</sub>E<sub>1-N</sub>, concentration of the resulting alkylaryl carbonate and of the diaryl carbonate takes place, the disproportionation reaction of alkylaryl carbonate to diaryl carbonate already beginning to an enhanced degree in this portion of the column K1 owing to the depletion of dialkyl carbonate.

[00127] Concentration of the aliphatic hydroxy compound formed in the reaction (reaction alcohol) and of the excess dialkyl carbonate takes place in one or more rectifying section(s) located between the condenser(s)  $K_1C_{1-N}$  and the reaction zone  $K_1RZ$ . During this concentration, a content of aromatic hydroxy compound(s) in the distillate 4 of from 0 to 40 wt.%, preferably from 0 to 10 wt.%, particularly preferably from 0 to 5 wt.%, based on the total weight of the distillate 4, is to be established. The rectifying section is divided into at least two sections, the upper and the lower rectifying sections, one or more intermediate condenser(s)  $K_1IC_{1-N}$ , preferably at least one intermediate condenser  $K_1IC_1$ , being located between the upper rectifying section  $K_1VT_N$  and the 10 lower rectifying section  $K_1VT_1$ . The intermediate condenser(s)  $K_1IC_{1-N}$ , or the intermediate condenser  $K_1IC_1$ , condense(s) a portion of the vapors 22 rising from the lower rectifying section  $K_1VT_1$ . The vaporous mixture 22 entering the intermediate condenser(s)  $K_1IC_{1-N}$ , preferably at least one intermediate condenser  $K_1IC_1$ , preferably contains from 10 to 80 wt.% aromatic hydroxy compound. The condensation temperature 15 in the intermediate condenser(s)  $K_1IC_{1-N}$  is therefore markedly higher as compared with the condensation temperature in the top condenser  $K_1C_{1-N}$  (N: condenser is optionally multistage), owing to the comparatively larger amounts of aromatic hydroxy compound. Depending on the operating pressure and the position of the concentration profile, the condensation temperature in the intermediate condenser(s) can preferably be in the range 20 from 100 to 300°C, particularly preferably from 120 to 250°C, most particularly preferably from 150 to 240°C, and in the head condenser preferably in the range from 0 to 250°C, particularly preferably from 40 to 200°C. The condensate 23 formed in the intermediate condenser(s)  $K_1IC_{1-N}$  and the liquid 24 flowing from the upper rectifying section  $K_1VT_N$  located above it are guided onto the lower rectifying section  $K_1VT_1$ . The 25 vaporous mixture downstream of the intermediate condenser(s) passes into the upper rectifying section  $K_1VT_N$ . The vapor 19 coming from the upper rectifying section  $K_1VT_N$  is condensed to the greatest possible extent in the condenser(s)  $K_1C_{1-N}$ , part of the condensate being fed back to the upper rectifying section  $K_1VT_N$  again as reflux (25) and

part being removed as distillate stream 4. The distillate stream 4 contains substantially the dialkyl carbonate used in excess and the corresponding alkyl alcohol  $R^1$ -OH and/or  $R^2$ -OH formed in the reaction (reaction alcohol), and optionally small amounts of the aromatic hydroxy compound. The residual vapor mixture from the condenser(s)  $K_1C_{1-N}$  is 5 removed as vapor stream 26.

[00128] The heat of condensation liberated in the intermediate condenser(s)  $K_1IC_{1-N}$ , preferably at least the intermediate condenser  $K_1IC_1$ , can be fed directly or indirectly back into the process again as described above for the process according to the invention (not shown in Fig. 1).

10 [00129] In a preferred embodiment of the process according to the invention, the heat of condensation obtained in the intermediate condenser(s)  $K_1IC_{1-N}$ , preferably at least the intermediate condenser  $K_1IC_1$ , is used for heating a heat carrier medium. This is in turn used for evaporating and superheating the dialkyl-carbonate-containing stream 15 used in the countercurrent esterification in the reaction column  $K_1$ . This preferred 15 embodiment is an indirect use of the heat of condensation.

[00130] Another preferred embodiment of the transesterification in the first reaction column in the presence of at least one intermediate condenser is shown in Fig. 2. The intermediate condenser(s) is/are here arranged outside the first reaction column. Heating, evaporation and optionally superheating of the dialkyl-carbonate-containing 20 stream 15 likewise take place in the intermediate condenser. The vaporous mixture 22 of the lower rectifying section  $K_1VT_1$  is guided to the intermediate condenser(s)  $K_1IC_{1-N}$ , preferably to at least one intermediate condenser  $K_1IC_1$ , where it partially condenses. The condensate 23 obtained thereby is fed to the lower rectifying section  $K_1VT_1$  again, and the uncondensed vapors are guided into the upper rectifying section  $K_1VT_N$ . Otherwise, 25 the process shown in Fig. 2 corresponds to that shown in Fig. 1. The explanations given hereinbefore for Fig. 1 therefore apply analogously.

[00131] According to Fig. 1, the bottom product 6 of the first reaction column  $K_1$  is fed to a second reaction column  $K_2$ . This can contain from 0 to 60 wt.% diaryl

carbonate, from 5 to 80 wt.% alkylaryl carbonate, from 5 to 95 wt.% of the aromatic hydroxy compound, from 1 to 80 wt.% dialkyl carbonate, from 0 to 5 wt.% catalyst and from 0 to 5 wt.% of other by-products formed in the reaction (e.g. alkyl aryl ethers) or impurities already contained in the starting materials, in each case based on the total weight of the bottom product stream 6. Percentages are based on the total weight of the bottom product stream 6, the sum of the amounts of the individual components mentioned above being 100 wt.%.

5 [00132] In addition to the bottom product of the first reaction column, at least one further alkylaryl-carbonate-containing stream 9 can also be fed to the second reaction column. This stream 9 can come, for example, from a further refinery step for 10 purification of the diaryl carbonate, such as, for example, a distillation column.

10 [00133] It can contain from 0 to 10 wt.% diaryl carbonate, from 10 to 100 wt.% alkylaryl carbonate, from 0 to 90 wt.% of the aromatic hydroxy compound, from 0 to 20 wt.% dialkyl carbonate and from 0 to 20 wt.% of other by-products obtained in the 15 reaction (e.g. alkyl aryl ethers) or impurities already contained in the starting materials, in each case based on the total weight of the dialkyl-carbonate-containing stream.

Percentages are based on the total weight of the stream 9, the sum of the amounts of the individual components mentioned above being 100 wt.%.

15 [00134] Streams 6 and 9 are fed to the reaction zone K<sub>2</sub>AT of the second reaction 20 column.

20 [00135] The reaction alcohol R<sup>1</sup>-OH and/or R<sup>2</sup>-OH obtained in the transesterification is removed in vapor form at the top of column K2 (27) together with unreacted dialkyl carbonate or dialkyl carbonate freed in the disproportionation, and unreacted aromatic hydroxy compound, and the less readily volatile diaryl carbonate is 25 removed as a liquid stream at the bottom of the second reaction column K2 (8) together with unreacted amounts of the aromatic hydroxy compound, alkylaryl carbonate and optionally further not readily volatile compounds.

**[00136]** The energy required to establish the desired temperature profile can be effected *inter alia* at the bottom of the column by one or more evaporators  $K_2E_{1-N}$ . To this end, the liquid mixture (28) flowing out of the reaction zone is partially evaporated.

Depending on the design of the evaporator, only vapor or a vapor/liquid mixture (stream

5 29) is obtained at the outlet of the evaporator. The vapor contained in the stream 29 is fed from beneath to the stripping section (K<sub>2</sub>AT), which at the same time also serves as the reaction zone and consists of a plurality of sections. Heat can be supplied in the region of the reaction zone by additional intermediate evaporators  $K_2E_{-AT1-N}$ . Both the reaction (transesterification and/or preferably disproportionation) and the separation of the 10 resulting low-boiling reaction products (reaction alcohol and dialkyl carbonate) and the aromatic hydroxy compound take place in the reaction zone K<sub>2</sub>AT and in the evaporator  $K_2E_{1-N}$ .

**[00137]** In a rectifying section K<sub>2</sub>VT located between the condenser(s) K<sub>2</sub>C<sub>1-N</sub> and the reaction zone K<sub>2</sub>AT, the content of high-boiling compounds such as, for example,

15 alkylaryl carbonate or diaryl carbonate is reduced. A content of alkylaryl carbonate in the distillate 3 of from 0 to 20 wt.%, preferably from 0 to 5 wt.%, particularly preferably from 0 to 2 wt.%, based on the total weight of the distillate 3, is preferably established thereby. The rectifying section can be constructed analogously to the first reaction column with one or more intermediate condensers. In the preferred embodiment shown in 20 Fig. 2, however, the rectifying section of K2 is constructed without intermediate condenser(s).

**[00138]** The condenser(s) K<sub>2</sub>C<sub>1-N</sub>, in a very particularly preferred embodiment a cascade of condensers, at the head of K2 condense a portion of the vapors 27 rising from the rectifying section K<sub>2</sub>VT. The vaporous mixture 27 entering the condenser(s) K<sub>2</sub>C<sub>1-N</sub>

25 preferably contains from 10 to 90 wt.% aromatic hydroxy compound. The condensation temperature in the condenser(s) K<sub>2</sub>C<sub>1-N</sub> is therefore high owing to comparatively large amounts of aromatic hydroxy compound. Depending on the operating pressure and composition of the vaporous mixture 27, the condensation temperature in the

condenser(s) can preferably be in the range from 100 to 300°C, particularly preferably from 120 to 250°C, very particularly preferably from 150 to 240°C. The condensate is partly fed to the rectifying section K<sub>2</sub>VT again as reflux 30 and partly removed as distillate stream 3.

5 [00139] The distillate stream 3 substantially contains aromatic hydroxy compounds and small amounts of reaction alcohol, preferably from 0 to 5 wt.%.

[00140] The distillate of the first reaction column (4), optionally together with further streams containing reaction alcohol and dialkyl carbonate (5 and/or 12), optionally after heating and/or partial evaporation, is fed to a distillation column K5  
10 (dialkyl carbonate distillation column) for separation of the dialkyl carbonate from the reaction alcohol that has formed; the resulting dialkyl-carbonate-containing stream 11 being fed to the dialkyl-carbonate-containing feed stream 15 of the first reaction column again and the reaction alcohol that is separated off being discharged from the process (10). Stream 5 can come, for example, from further purification or by-product separation steps.

15 [00141] If the reaction alcohol and the dialkyl carbonate form an azeotropic mixture, an approximately azeotropic mixture is preferably obtained as the distillate (13) of the distillation column K5. At least one further separation step is therefore necessary for complete separation of the reaction alcohol and the dialkyl carbonate.

[00142] If the reaction alcohol and the dialkyl carbonate do not form an azeotropic mixture, there is obtained as the distillate preferably reaction alcohol with a content of from 95 to 100 wt.%.

[00143] A mixture containing dialkyl carbonate with less than 5 wt.% reaction alcohol is removed as the bottom product of the distillation column K5.

[00144] The dialkyl carbonate distillation column K5 has a rectifying section with preferably from 5 to 40 theoretical stages for concentration of the reaction alcohol, and a stripping section with preferably from 5 to 40 theoretical stages for concentration of the dialkyl carbonate.

**[00145]** The energy required for the distillation in the dialkyl carbonate distillation column can be effected *inter alia* at the bottom of the column by one or more evaporators K<sub>5</sub>E<sub>1-N</sub>. Heat can be supplied in the region of the stripping section K<sub>5</sub>AT by additional intermediate evaporators K<sub>5</sub>E\_AT<sub>1-N</sub>.

5 **[00146]** The condenser(s) K<sub>5</sub>C<sub>1-N</sub> condense the vapors 31 rising from the rectifying section K<sub>5</sub>VT. The condensate is partly fed to the rectifying section K<sub>5</sub>VT again as reflux 32 and partly removed as distillate stream 13.

10 **[00147]** The distillate stream 13 contains reaction alcohol and dialkyl carbonate in almost azeotropic composition. If the reaction alcohol and the dialkyl carbonate do not form an azeotropic mixture, almost pure reaction alcohol is obtained as the distillate.

15 **[00148]** The operating pressure in the dialkyl carbonate distillation column (K5) is so adjusted that the column can be operated with waste heat from the transesterification process. The heat of condensation from the intermediate condenser of the first reaction column and/or from the condenser(s) of the second reaction column is preferably used for this purpose. The operating pressure in column K5 is preferably so adjusted that the evaporation temperature in the bottom of column K5 is below the condensation temperature in the intermediate condenser of the first reaction column and/or in the condenser(s) of the second reaction column.

20 **[00149]** If the reaction alcohol and the dialkyl carbonate form an azeotropic mixture under the conditions in the distillation column K5, this can be separated by means of entrainer or extractive rectification, by the two-pressure process or by means of a combination of rectification and membrane separation. The two-pressure process is particularly preferably used for separating the reaction alcohol and the dialkyl carbonate, and this is explained by way of example by means of Figs. 1 and 3.

25 **[00150]** If the distillate of the distillation column K5 has an azeotropic composition, it is fed to a further column (reaction alcohol distillation column (RAK); K6 in Figs. 1 and 3), which operates at an operating pressure below that of the distillation column K5. Owing to the differing operating pressures, the position of the azeotropic

mixture is shifted to lower contents of reaction alcohol. A reaction alcohol having a purity of from 90 to 100 wt.% is obtained as the bottom product 10 of the distillation column K6, and an almost azeotropic mixture is obtained as the distillate of column K6. In a particularly preferred embodiment, column K6, which operates at a lower operating pressure, is operated with the heat of condensation of the head condenser(s) of column K5.

5 [00151] The reaction alcohol distillation column (RAK) K6 has a rectifying section K<sub>6</sub>VT with from 5 to 40 theoretical stages for concentrating the reaction alcohol, and a stripping section K<sub>6</sub>AT with from 5 to 40 theoretical stages for concentrating the dialkyl 10 carbonate.

10 [00152] Also preferably, the azeotropic mixture of reaction alcohol and dialkyl carbonate can also be separated by means of a hybrid process in the form of a combination of rectification and membrane separation (see Fig. 4). In this process, the distillate of K5 is fed to a membrane separation M, the various forms of which have 15 already been described hereinbefore. A fraction 37 that is rich in reaction alcohol and has a reaction alcohol content of at least 70 wt.%, preferably at least 90 wt.%, based on the total weight of the fraction, is obtained on the permeate side and is condensed in the condenser MPC. The retentate 35, which has a reduced reaction alcohol content as compared with the distillate of column K5, is condensed in the condenser MRC and 20 preferably fed to the distillation column K5 again (36).

[00153] The invention will now be described in further detail with reference to the following non-limiting examples.

#### EXAMPLES

##### Example 1 (according to the invention):

25 [00154] In a first reaction column comprising

- an upper rectifying section (K<sub>1</sub>VT<sub>2</sub>) having 4 theoretical stages,
- an intermediate condenser (K<sub>1</sub>IC<sub>1</sub>),
- a lower rectifying section (K<sub>1</sub>VT<sub>1</sub>) having 4 theoretical stages,

- a reaction zone (K<sub>1</sub>RZ) having 30 reaction plates (hold-up: 12 l),  
3 plates being equipped with heating elements (K<sub>1</sub>E\_RZ<sub>1-3</sub>), and

- a stripping section K<sub>1</sub>AT having 6 plates (hold-up: 12 l),  
400 kg/h of a mixture of 85.4 wt.% phenol, 9.2 wt.% dimethyl carbonate, 3.2 wt.%  
5 diphenyl carbonate, 1.5 wt.% titanium tetraphenolate, 0.3 wt.% anisole, 0.3 wt.%  
methylphenyl carbonate and 0.1 wt.% methanol are fed at the top end of the reaction zone.  
At the bottom end of the reaction zone, 539.6 kg/h of a vapor mixture, superheated by  
5°C, of 98.8 wt.% dimethyl carbonate, 0.9 wt.% phenol, 0.2 wt.% anisole and 0.1 wt.%  
methanol are fed in.

10 [00155] 456.9 kg/h of a product mixture consisting of 51 wt.% phenol, 27.3 wt.%  
MPC (124.7 kg/h), 11.9 wt.% DPC (54.3 kg/h), 8.1 wt.% DMC, 0.4 wt.% anisole and  
1.3 wt.% titanium tetraphenolate are obtained at the bottom of the column.

[00156] The first reaction column is operated at a head pressure (above K<sub>1</sub>VT<sub>2</sub>) of  
3.6 bar and a reflux ratio of 1.15. A temperature of 230°C is established in the bottom of  
15 the column, and a mean reaction temperature of 215°C is established in the reaction zone.  
A bottom evaporator K<sub>1</sub>E<sub>1</sub> and intermediate evaporators K<sub>1</sub>E\_RZ<sub>1</sub> – K<sub>1</sub>E\_RZ<sub>3</sub> in the  
reaction zone are operated with hot vapor at a vapor pressure of 35 bar, a thermosiphon  
reboiler being used as the bottom evaporator K<sub>1</sub>E<sub>1</sub> and heating elements (steam)  
integrated in the reaction plates being used as intermediate evaporators. The inlet  
20 temperature into the intermediate condenser is 205°C, the outlet temperature is 193°C  
and the cooling capacity is 57 kW. The heat of condensation formed in the intermediate  
condensation can be used to produce hot vapor having a hot vapor pressure of 8 bar  
(dewpoint: 170.4°C). The heating capacity required for evaporation of the dimethyl-  
carbonate-containing stream is 52 kW. The evaporation and superheating of the dimethyl-  
25 carbonate are carried out at a temperature of from 135 to 152°C, for which purpose the  
vapor used in the intermediate condenser can be used without difficulty.

[00157] The bottom product of the first reaction column is fed to a second reaction  
column comprising

- a rectifying section ( $K_2VT$ ) having 10 theoretical stages,  
- at the top end of the reaction zone a stripping section including a reaction zone ( $K_2AT$ ) having 22 theoretical stages.

[00158] In addition, 81.9 kg/h of a mixture of 69.9 wt.% methylphenyl carbonate, 5 28.3 wt.% phenol, 1.2 wt.% dimethyl carbonate, 0.5 wt.% diphenyl ether and 0.1 wt.% diphenyl carbonate are fed to the bottom half of the stripping section ( $K_2AT$ ).

[00159] 236.6 kg/h of a product mixture comprising 62.8 wt.% diphenyl carbonate, 10 24.2 wt.% methylphenyl carbonate, 9.8 wt.% phenol, 0.4 wt.% DMC, 2.6 wt.% titanium tetrphenolate and 0.2 wt.% diphenyl ether are thereby obtained at the bottom of the second reaction column.

[00160] In addition, 238.2 kg/h of liquid distillate comprising 83.5 wt.% phenol, 15.5 wt.% dimethyl carbonate, 0.6 wt.% methylphenyl carbonate, 0.3 wt.% anisole and 0.1 wt.% methanol are removed.

[00161] The vapor mixture coming from the second reaction column is only 15 partially condensed, so that 59.5 kg/h of a vaporous product stream are also removed after the condensation for the purpose of discharging middle-boiling by-products, in particular anisole. This vaporous product stream contains 59.8 wt.% dimethyl carbonate, 38.2 wt.% phenol, 1.6 wt.% methanol, 0.3 wt.% anisole and 0.1 wt.% methylphenyl carbonate.

[00162] The second reaction column is operated at a top pressure (above  $K_2VT$ ) of 20 1 bar and a reflux ratio of 0.65. The pressure loss in the column is less than 50 mbar owing to the use of structured packing in the rectifying and stripping section. The mixture leaving the reaction zone has a temperature of 198°C and is fed to a two-stage evaporation. The outlet temperature is 209°C after the first evaporation stage and 230°C 25 after the second evaporation stage. The evaporator used is a thermosiphon reboiler in the first stage and a kettle-type evaporator in the second stage. The total evaporator capacity is 66.4 kW.

[00163] The condensation of the vapor mixture removed at the head of the second reaction column takes place in three stages, at from 174 to 165°C in the first stage (46 kW), at from 165 to 155°C in the second stage (17 kW) and at from 155 to 154°C in the third stage (1 kW). The heat of condensation of the first and second stages is used for  
5 separating a mixture of dimethyl carbonate and methanol.

[00164] The distillate of the first reaction column (486.6 kg/h) contains 90.6 wt.% dimethyl carbonate, 8.2 wt.% methanol, 1 wt.% phenol and 0.2 wt.% anisole and is fed, together with a further stream (36.6 kg/h) containing 97.3 wt.% dimethyl carbonate and 2.7 wt.% methanol, to a refinery step consisting of two distillation columns for the  
10 purpose of separating the methanol from the dimethyl carbonate.

[00165] As the products of the methanol separation there are obtained 482 kg/h of a dimethyl carbonate fraction containing 98.75 wt.% dimethyl carbonate, 1 wt.% phenol, 0.2 wt.% anisole and 0.05 wt.% methanol, and 41 kg/h of a methanol fraction containing 99.5 wt.% methanol and 0.5 wt.% dimethyl carbonate.

[00166] Because methanol and dimethyl carbonate form an azeotropic mixture, separation of the mixture is carried out using the two-pressure process. In this process, the mixture is first heated to 137°C in a preheater and is thereby also partially evaporated; then, in the first distillation column (K5) – which is also referred to as the dimethyl carbonate distillation column – it is first decomposed into the above-mentioned dimethyl  
20 carbonate fraction as bottom product and a fraction having an almost azeotropic composition (113.4 kg/h) containing 76.1 wt.% methanol and 23.9 wt.% dimethyl carbonate as distillate.

[00167] The dimethyl carbonate distillation column operates at a top pressure of 5.5 bar and a reflux ratio of 1.2 and has a rectifying section with 16 theoretical stages and  
25 a stripping section with 7 theoretical stages.

[00168] A temperature in the bottom of the column of 154.2°C is thereby obtained. The required heat of evaporation is 59 kW. The evaporation of the bottom product takes place in two thermosiphon reboiler, the majority of the heat (46 kW) being exchanged in

a thermosiphon reboiler which at the same time serves as the first condenser of the second reaction column. The remaining heat of evaporation is provided in a second recirculating evaporator by means of steam.

[00169] The heat exchanger for preheating the feed stream of the dimethyl 5 carbonate distillation column at the same time serves as the second condenser of the second reaction column, the transferred amount of heat being 17 kW.

[00170] In a second distillation column (K6) – which is also referred to as the methanol distillation column – which operates at a head pressure of 700 mbar and a reflux ratio of 2.3, methanol is separated off as bottom product (41 kg/h; MeOH/DMC 10 99.5/0.5 wt.%). The distillate (72.3 kg/h), containing 62.4 wt.% methanol and 37.6 wt.% dimethyl carbonate, is fed to the dimethyl carbonate distillation column again.

[00171] The methanol distillation column has a separating capacity of 30 theoretical stages, which is divided equally between the rectifying section and the stripping section.

15 [00172] The heat required in the evaporator of the methanol distillation column (49 kW) is provided by the condensation of the vapors from the dimethyl carbonate distillation column. The condenser of the dimethyl carbonate distillation column accordingly at the same time serves as the evaporator of the methanol distillation column.

[00173] The example clearly shows how the energy consumption in the 20 preparation of diphenyl carbonate can be markedly reduced by efficient heat integration.

[00174] Thus, in the first reaction column, by the use of an intermediate condenser, the heat requirement, including heating and evaporation of the starting materials, evaporation in the bottom of the column and heating of the reaction zone, is reduced from 183.3 to 131.3 kW, that is to say by 28.4 %. At the same time, the consumption of 25 cooling agent is reduced from 183.2 to 126.2 kW, accordingly by 31.1 %.

[00175] By the heat integration of the second reaction column with the separation of the methanol/dimethyl carbonate mixture, the heating agent requirement for the separation of methanol and dimethyl carbonate is reduced from 76 kW to 13 kW, that is

to say by 83 %. At the same time, the cooling agent requirement of the second reaction column is reduced from 64 to 1 kW, that is to say by 98.4 %.

Example 2 (according to the invention):

**[00176]** Under otherwise identical conditions as in Example 1, the first reaction 5 column is operated without an intermediate condenser.

**[00177]** By the heat integration of the second reaction column with the separation of the methanol/dimethyl carbonate mixture, the heating agent requirement for the separation of methanol and dimethyl carbonate can likewise be reduced from 76 kW to 13 kW, that is to say by 83 %, however. At the same time, the cooling agent requirement 10 of the second reaction column is reduced from 64 to 1 kW, that is to say by 98.4 %.

**[00178]** Consequently, it is possible to make a considerable saving in terms of energy using the process according to the invention.

**[00179]** It will be appreciated by those skilled in the art that changes could be made to the embodiments described above without departing from the broad inventive 15 concept thereof. It is understood, therefore, that this invention is not limited to the particular embodiments disclosed, but it is intended to cover modifications within the spirit and scope of the present invention as defined by the appended claims.

## CLAIMS

What is claimed is:

1. A process comprising:

reacting a dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound in the presence of a transesterification catalyst in a first reaction column, the first reaction column comprising a top section, a bottom section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the rectifying section;

feeding a bottom product from the first reaction column to a further reaction column; the bottom product comprising a diaryl carbonate, an alkylaryl carbonate, or both, and residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound; the further reaction column comprising a top section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the rectifying section; and reacting the residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound in the further reaction column;

feeding a process stream to a distillation column, the process stream comprising a mixture of unreacted dialkyl carbonate and one or more reaction-product alcohols drawn from the first reaction column, the further reaction column, or both, such that the unreacted dialkyl carbonate is separated from the one or more reaction-product alcohols; and

recycling the separated, unreacted dialkyl carbonate to the first reaction column;

wherein the further reaction column comprises one or more condensers, and heat of condensation from the one or more condensers is fed back into the process.

2. The process according to claim 1, further comprising removing a vapor from the top section of the first reaction column, and wherein the process stream subjected to distillation comprises at least a portion of the vapor.

3. The process according to claim 1, further comprising removing a vapor from the top section of the first reaction column and condensing at least a portion of the vapor in a condenser to form a condensate, and wherein the process stream subjected to distillation comprises at least a portion of the condensate.

4. The process according to claim 1, wherein the rectifying section of the first reaction column comprises an intermediate condenser, and wherein heat of condensation from the intermediate condenser is fed back into the process.

5. The process according to claim 1, wherein the rectifying section of the first reaction column comprises a lower rectifying section, an upper rectifying section, and an intermediate condenser, wherein the intermediate condenser is disposed between the lower rectifying section and the upper rectifying section.

6. The process according to claim 1, wherein the rectifying section of the first reaction column comprises a lower rectifying section, an upper rectifying section, and an intermediate condenser, wherein the intermediate condenser is disposed between the lower rectifying section and the upper rectifying section, and wherein heat of condensation from the intermediate condenser is fed back into the process.

7. The process according to claim 1, wherein the one or more condensers of the further reaction column is disposed in the top section of the further reaction column.

8. The process according to claim 1, wherein at least a portion of the heat of condensation from the one or more condensers of the further reaction column provides heat for the separation of the unreacted dialkyl carbonate from the one or more reaction-product alcohols.

9. The process according to claim 4, wherein at least a portion of the heat of condensation from the one or more condensers of the further reaction column and

the intermediate condenser of the first reaction column provides heat for the separation of the unreacted dialkyl carbonate from the one or more reaction-product alcohols.

10. The process according to claim 1, wherein at least a portion of the heat of condensation from the one or more condensers of the further reaction column provides heat for pre-heating of the dialkyl carbonate introduced into the first reaction column.

11. The process according to claim 4, wherein at least a portion of the heat of condensation from the one or more condensers of the further reaction column and the intermediate condenser of the first reaction column provides heat for pre-heating of the dialkyl carbonate introduced into the first reaction column.

12. The process according to claim 1, wherein at least a portion of the heat of condensation from the one or more condensers of the further reaction column provides heat for the separation of the unreacted dialkyl carbonate from the one or more reaction-product alcohols and heat for pre-heating of the dialkyl carbonate introduced into the first reaction column.

13. The process according to claim 4, wherein at least a portion of the heat of condensation from the one or more condensers of the further reaction column and the intermediate condenser of the first reaction column provides heat for the separation of the unreacted dialkyl carbonate from the one or more reaction-product alcohols and heat for pre-heating of the dialkyl carbonate introduced into the first reaction column.

14. The process according to claim 4, wherein at least a portion of the heat of condensation from the one or more condensers of the further reaction column provides heat for the separation of the unreacted dialkyl carbonate from the one or more reaction-product alcohols, and wherein at least a portion of the heat of condensation from

the intermediate condenser of the first reaction column provides heat for pre-heating of the dialkyl carbonate introduced into the first reaction column.

15. The process according to claim 1, wherein the reaction zone of the first reaction column has a temperature of 100 to 300°C and a pressure of 0.5 to 20 bar, and wherein the reaction zone of the further reaction column has a temperature of 100 to 300°C and a pressure of 0.05 to 20 bar.

16. The process according to claim 1, wherein the reaction zone of the first reaction column has a temperature of 120 to 250°C and a pressure of 0.8 to 15 bar, and wherein the reaction zone of the further reaction column has a temperature of 120 to 270°C and a pressure of 0.1 to 10 bar.

17. The process according to claim 1, wherein the reaction zone of the first reaction column has a temperature of 150 to 240°C and a pressure of 0.9 to 10 bar, and wherein the reaction zone of the further reaction column has a temperature of 180 to 250°C and a pressure of 0.2 to 5 bar.

18. The process according to claim 1, wherein the dialkyl carbonate comprises dimethyl carbonate, diethyl carbonate or a mixture thereof, wherein the aromatic hydroxy compound comprises phenol, and wherein the diaryl carbonate comprises diphenyl carbonate.

## ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Processes comprising: reacting a dialkyl carbonate and an aromatic hydroxy compound in the presence of a transesterification catalyst in a first reaction column, the first reaction column comprising a top section, a bottom section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the rectifying section; feeding a bottom product from the first reaction column to a further reaction column; the bottom product comprising a diaryl carbonate, an alkylaryl carbonate, or both, and residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound; the further reaction column comprising a top section, a rectifying section in an upper portion of the column and a reaction zone below the concentrating zone; and reacting the residual unreacted dialkyl carbonate and aromatic hydroxy compound in the further reaction column; feeding a process stream to a distillation column, the process stream comprising a mixture of unreacted dialkyl carbonate and one or more reaction-product alcohols drawn from the first reaction column, the further reaction column, or both, such that the unreacted dialkyl carbonate is separated from the one or more reaction-product alcohols; and recycling the separated, unreacted dialkyl carbonate to the first reaction column; wherein the further reaction column comprises one or more condensers, and heat of condensation from the one or more condensers is fed back into the process.

- 1/4 -

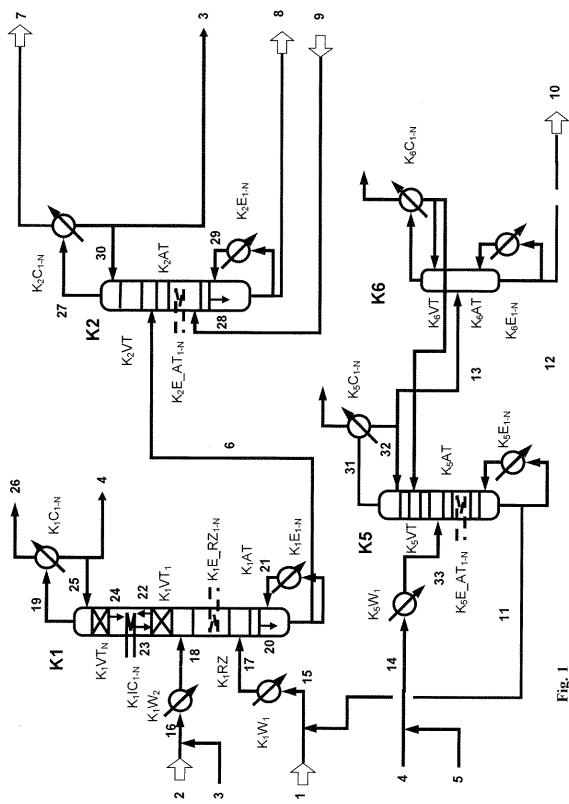


Fig. 1

- 2/4 -

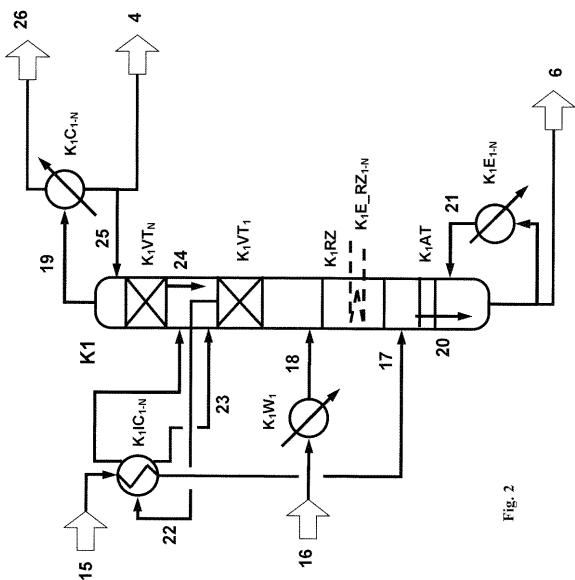


Fig. 2

- 3/4 -

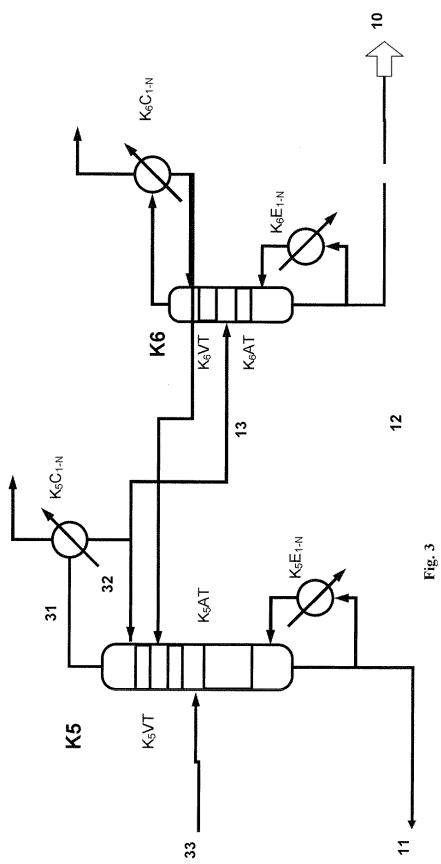


Fig. 3

- 4/4 -

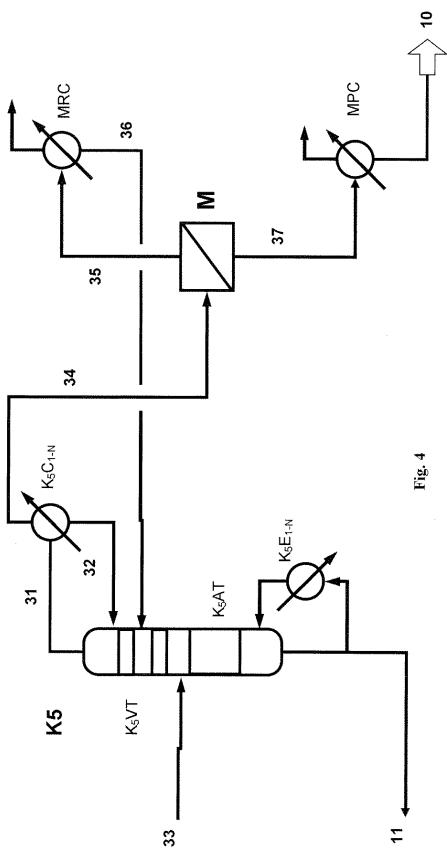


Fig. 4

