



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008136695/04, 12.09.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
12.09.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
14.09.2007 DE 102007044033.4

(43) Дата публикации заявки: 20.03.2010 Бюл. № 8

(45) Опубликовано: 20.08.2013 Бюл. № 23

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 0781760 A1, 02.07.1997. EP 1640357
A1, 29.03.2006. US 5344954 A, 06.09.1994. US
6515187 B1, 04.02.2003. WO 2006035642 A1,
06.04.2006. RU 2041869 C1, 20.08.1995.

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

ДЮКС Андре (DE),
ОМС Питер (DE),
РЕХНЕР Йоханн (DE),
БЕМ Маттиас (DE),
ХАЛЛЕНБЕРГЕР Каспар (DE),
РОНГЕ Георг (DE),
ВАНДЕН ЭЙНДЕ Йохан (BE)

(73) Патентообладатель(и):

БАЙЕР МАТИРИАЛЬСАЙЕНС АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАРИЛКАРБОНАТОВ ИЛИ АЛКИЛАРИЛКАРБОНАТОВ ИЗ
ДИАЛКИЛКАРБОНАТОВ

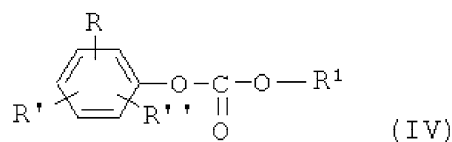
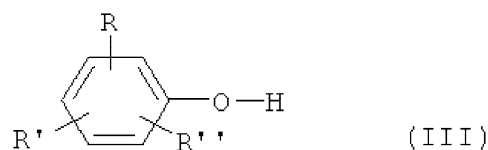
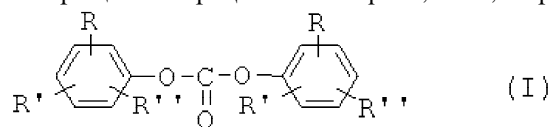
(57) Реферат:

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения по меньшей мере одного диарилкарбоната формулы (I) и/или алкиларилкарбоната формулы (IV) из по меньшей мере одного диалкилкарбоната и по меньшей мере одного ароматического гидроксисоединения формулы III, где R, R' и R" независимо друг от друга означают атом водорода, линейный или разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода, арил с 6-34 атомами углерода или галогенный остаток, причем R может означать также группу -COO-R"', в которой R"' может означать атом водорода, линейный или разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода,

алкиларил с 7-34 атомами углерода или арил с 6-34 атомами углерода, а R^I является линейным или разветвленным алкилом с 1-34 атомами углерода, в котором (а) диалкилкарбонат или диалкилкарбонаты в присутствии по меньшей мере одного катализатора переэтерификации подвергают взаимодействию с ароматическим гидроксисоединением или ароматическими гидроксисоединениями в первой реакционной колонне, содержащей по меньшей мере одну укрепляющую часть в головной части колонны и по меньшей мере одну реакционную зону под укрепляющей частью, которая содержит по меньшей мере две секции, (b) пар, отходящий в головной части первой реакционной колонны, полностью или частично конденсируют по меньшей мере в одном конденсаторе, (c) кубовый продукт первой реакционной колонны подают по меньшей мере в еще одну

реакционную колонну, содержащую по меньшей мере одну укрепляющую часть в головной части колонны и по меньшей мере одну реакционную зону под укрепляющей частью, и подвергают его в этой колонне (в этих колоннах) последующему превращению, (d) не прошедший превращение в реакционных колоннах или образовавшийся во время реакции диалкилкарбонат полностью или частично отделяют от алкилового спирта, образовавшегося во время реакции, по меньшей мере еще на одном этапе способа, включающем в себя по меньшей мере одну дистиляционную колонну, и (e) отделенный на этапе (d) диалкилкарбонат, при необходимости, после последующей очистки, снова подают в первую реакционную колонну, где дополнительная реакционная колонна (дополнительные реакционные колонны)

оснащена (оснащены) одним или несколькими конденсаторами, и теплоту конденсации, образующуюся при конденсации в этих конденсаторах, прямо или косвенно возвращают в процесс. 11 з.п. ф-лы, 4 ил., 2 пр.





FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 68/06 (2006.01)**B01D 3/00** (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008136695/04, 12.09.2008**(24) Effective date for property rights:
12.09.2008

Priority:

(30) Convention priority:
14.09.2007 DE 102007044033.4(43) Application published: **20.03.2010 Bull. 8**(45) Date of publication: **20.08.2013 Bull. 23**

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

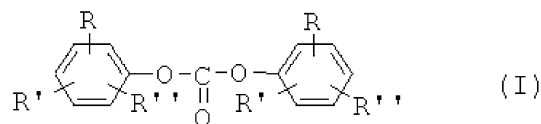
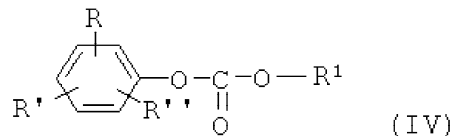
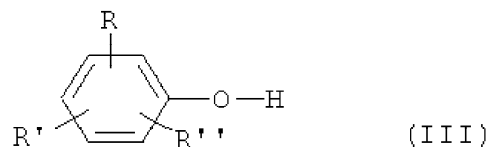
**DJuKS Andre (DE),
OMS Piter (DE),
REKhNER Jokhann (DE),
BEM Mattias (DE),
KhALLENBERGER Kaspar (DE),
RONGE Georg (DE),
VANDEN EhJNDE Jokhan (BE)**

(73) Proprietor(s):

BAJER MATIRIAL'SAJENS AG (DE)**(54) METHOD OF OBTAINING DIARYL CARBONATES OR ALKYLARYL CARBONATES FROM
DIALKYL CARBONATES**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to improved
method of obtaining, at least, one diaryl carbonate
of formula(I) and/or alkylaryl carbonate of formula
(IV)from, at least, one dialkyl carbonate and, at least,
one aromatic hydroxy-compound of formula IIIwhere R, R' and R'' independent on each other
represent hydrogen atom, linear or branched alkyl
with 1-34 carbon atoms, alkoxy with 1-34 carbon
atoms, cycloalkyl with 5-34 carbon atoms, alkylaryl
with 7-34 carbon atoms, aryl with 6-34 carbon atoms

or halogen residue, and R can also stand for - COO-
R''' group, in which R''' can stand for hydrogen atom,
linear or branched alkyl with 1-34 carbon atoms,
alkoxy with 1-34 carbon atoms, cycloalkyl with 5-34
carbon atoms, alkylaryl with 7-34 carbon atoms or
aryl with 6-34 carbon atoms, and R¹ is linear or
branched alkyl with 1-34 carbon atoms, in which (a)
dialkyl carbonate or dialkyl carbonates in presence
of, at least, one re-esterification catalyst is
subjected to interaction with aromatic hydroxy-
compound or aromatic hydroxy-compounds in first
reaction column, which contains, at least, one
strengthening part in head part of column and, at
least one reaction zone under strengthening part,
which contains, at least, two sections, (b) vapour,
released in head part of first reaction column, is
fully or partly condensed in, at least, one
condenser, (c) cube product of first reaction column
is supplied into, at least, one more reaction column,
which contains, at least, one strengthening part in
head part of column and, at least, one reaction zone
under strengthening part, and it is subjected in said
column (said columns) to further conversion, (d) non-
converted in reaction columns or formed during
reaction dialkyl carbonate is completely or partly
separated from alkyl alcohol, formed during reaction,

at least, at one more stage of method, which includes, at least, one distillation column and (e) separated at stage (d) dialkyl carbonate, in case of necessity, after further purification is re-supplied into first reaction column, where additional reaction column (additional reaction columns) is equipped

with one or several condensers, and that condensation heat, formed in condensation in said condensers is directly or indirectly returned to process.

EFFECT: increased method efficiency.

12 cl, 4 dwg, 2 ex

R U 2 4 9 0 2 5 1 C 2

R U 2 4 9 0 2 5 1 C 2

Изобретение относится к способу получения диарилкарбонатов и/или алкиларилкарбонатов из диалкилкарбонатов и ароматических гидроксисоединений с применением по меньшей мере двух реакционных колонн, причем теплоту конденсации одной или нескольких из этих колонн используют на других этапах этого способа.

Получение ароматических и алифатически-ароматических эфиров угольной кислоты (карбонатов) путем переэтерификации, начиная от алифатических эфиров угольной кислоты и ароматических гидроксисоединений, в принципе известно. При этом речь идет о равновесной реакции, причем положение равновесия почти целиком сминуто в направлении алифатически замещенных карбонатов. Поэтому получать алифатические карбонаты из ароматических карбонатов и спиртов относительно легко. Для проведения обратной реакции, в направлении ароматических карбонатов, необходимо, однако, эффективно сминуть крайне неблагоприятно расположенное равновесие в сторону ароматических карбонатов, причем необходимо применять не только очень активные катализаторы, но также и подходящие способы проведения процесса.

Известно проведение таких равновесных реакций в колоннах и благоприятный сдвиг равновесия таким образом в направлении образования желаемого продукта (например, U.Block, Chem.-Ing. Techn. 49, 151 (1977); германская заявка DE-OS 3809417; B. Schleper, B.Gutsche, J.Wnuck und L.Jeromin, Chem.-Ing.-Techn. 62, 226 (1990); Ullman's Encyclopädie der techn. Chemie, 4. Aufl., Bd. 3; S375 ff. 1973).

Поэтому в известных способах переэтерификацию также осуществляют непрерывно в рамках переэтерификации в противотоке в одной или нескольких реакционных колоннах.

В европейской заявке на патент EP-A 0461274 описан непрерывный процесс переэтерификации для получения ароматических карбонатов в одной или нескольких последовательно подключенных друг за другом многоступенчатых колоннах, причем диалкилкарбонаты или алкиларилкарбонаты подвергают взаимодействию с фенолами, и из головной части колонн извлекают высоколетучие продукты, а именно реакционные спирты и диалкилкарбонаты, а из кубовой части колонн - тяжелокипящие продукты, как, например, диарилкарбонаты. Однако, не дано указаний на то, в какой мере в случае этого способа можно воспользоваться получаемым отходящим теплом.

Немецкая заявка на патент DE-A 4226756 приводится описание двухступенчатого способа получения диарилкарбонатов путем реакции диалкилкарбоната с ароматическим гидроксисоединением, при котором на первом этапе из исходных компонентов сначала образуется соответствующий алкиларилкарбонат, а на втором этапе - диарилкарбонат. При этом данные в описании способа ограничены условиями реакции, используемым катализатором и строением реакционных колонн. Данных об использовании получаемого отходящего тепла, однако, нет.

Немецкая заявка на патент DE-A 4226755 описывает способ получения диарилкарбонатов в двух реакционных колоннах, соединенных между собой энергетически и материально, при котором на первом этапе проводят реакцию ароматического гидроксисоединения и диалкилкарбоната, а образовавшийся при этом алкиларилкарбонат преобразуют на втором этапе в диарилкарбонат либо путем переэтерификации с ароматическим гидроксисоединением, либо посредством диспропорционирования. При этом, однако, имеется та проблема, что ввиду материальной и энергетической интеграции способа невозможно подобрать

оптимальные условия реакции для образования алкиларилкарбоната либо же диарилкарбоната, поскольку эти условия обусловлены давлением, заданным на обоих этапах и практически идентичным.

5 В европейской заявке на патент EP-A 781760 описан непрерывный способ получения ароматических карбонатов посредством реакции диалкилкарбоната с ароматическим гидроксисоединением в присутствии катализатора, непрерывным удалением образующегося в этой реакции ароматического карбоната, спиртовых побочных продуктов, диалкилкарбоната и ароматического гидроксисоединения, 10 причем диалкилкарбонат и ароматическое гидроксисоединение снова возвращают в реакцию. Следует отметить, что описанные этапы способа эффективны с точки зрения проведения реакции в рамках высокого пространственно-временного выхода и дальнейшей обработки в рамках наиболее эффективной последовательности разделения, но в способе, однако, не видны какие-либо возможности для 15 энергетической интеграции реакции и этапов дальнейшей обработки.

В международной заявке WO-A 2006/001256 описан способ, при котором ароматическое гидроксисоединение подвергают взаимодействию с диалкилкарбонатом в присутствии катализатора, а также пригодное для этого 20 техническое устройство. Здесь также нет никаких указаний на энергетическую интеграцию.

Без соответствующей эффективной энергетической интеграции, как известно, энергопотребление вышеописанного способа остается высоким, что в свою очередь ставит под сомнение целесообразность получения арилкарбонатов без применения 25 фосгена с экологической и экономической точки зрения.

Международная заявка WO-A 2004/016577 описывает способ получения ароматических карбонатов из диалкилкарбоната и ароматического гидроксисоединения в присутствии катализатора в нескольких отдельных, 30 подключенных последовательно реакционных зонах реакторного устройства, причем выделяющуюся теплоту конденсации потока пара последней реакционной зоны используют для нагрева потока жидкости, направляемого в первую реакционную зону. Недостаток этого способа состоит, однако, в сложном строении реакторного устройства. Кроме того, энергетическая интеграция этого способа нуждается в 35 усовершенствовании.

Японская заявка на патент JP-A 2002-020351 описывает периодический способ получения диарилкарбоната, тепло которого можно применять для парообразования. Недостаток этого способа состоит, однако, в периодическом способе реализации, а 40 также в строении реактора, в котором смонтирована дистилляционная колонна, используемого для проведения реакции. Особо значительным недостатком этого способа является периодичность проведения процесса.

Следовательно, по-прежнему существует потребность в разработке способа для получения ароматических карбонатов, т.е., диарил- и/или алкиларилкарбонатов, 45 предпочтительно диарилкарбонатов, которому не присущи вышеупомянутые недостатки и в котором, в отличие от приведенных выше известных способов, возможна эффективная энергетическая интеграция, либо возможно улучшение энергетической интеграции.

50 Соответственно, задача изобретения состояла в том, чтобы разработать способ получения ароматических карбонатов, т.е., диарил- и/или алкиларилкарбонатов, предпочтительно диарилкарбонатов, в котором, в отличие от приведенных выше известных способов, возможна эффективная энергетическая интеграция, либо же

возможно улучшение энергетической интеграции.

Согласно изобретению эту задачу решают так, чтобы посредством подходящей тепловой интеграции в способе получения ароматических карбонатов, т.е., диарил- и/или алкиларилкарбонатов, из диалкилкарбонатов и ароматических гидроксисоединений по меньшей мере двух реакционных колоннах можно было существенно снизить энергопотребление.

Способ получения по меньшей мере одного диарилкарбоната и/или алкиларилкарбоната из по меньшей мере одного диалкилкарбоната и по меньшей мере одного ароматического гидроксисоединения, в котором

(а) диалкилкарбонат или диалкилкарбонаты в присутствии по меньшей мере одного катализатора переэтерификации проводят реакцию с ароматическим гидроксисоединением или ароматическими гидроксисоединениями в первой реакционной колонне, содержащую по меньшей мере одну укрепляющую часть в головной части колонны и по меньшей мере одну реакционную зону под укрепляющей частью, которая содержит по меньшей мере две секции,

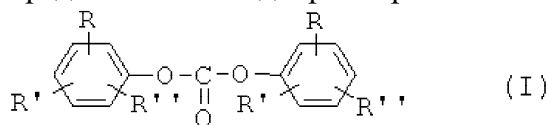
(b) пар, отходящий в головной части первой реакционной колонны, полностью или частично конденсируют по меньшей мере в одном конденсаторе,

(с) кубовый продукт первой реакционной колонны подают по меньшей мере в еще одну реакционную колонну, содержащую по меньшей мере одну укрепляющую часть в головной части колонны и по меньшей мере одну реакционную зону под укрепляющей частью и подвергают его в этой колонне (в этих колоннах) дальнейшему превращению,

(d) не прошедший превращение в реакционных колоннах или образовавшийся во время реакции диалкилкарбонат полностью или частично отделяют от алкилового спирта, образовавшегося во время реакции, по меньшей мере еще на одном этапе способа, включающем в себя по меньшей мере одну дистиляционную колонну, и

(е) отделенный на этапе (d) диалкилкарбонат, при необходимости, после дальнейшей очистки, снова подают в первую реакционную колонну, отличающийся тем, что дополнительная реакционная колонна (дополнительные реакционные колонны) оснащена (оснащены) одним или несколькими конденсаторами, и что теплоту конденсации, полученную при конденсации в этих конденсаторах, прямо или косвенно возвращают в процесс.

Получаемыми в рамках изобретения диарилкарбонатами являются предпочтительно диарилкарбонаты общей формулы (I)



причем R, R' и R'' независимо друг от друга представляют собой водород, линейный или разветвленный, при необходимости замещенный, алкил с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкил с 1-6 атомами углерода, особо предпочтительно, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксисоединение с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкоксисоединение с 1-6 атомами углерода, особо предпочтительно, алкоксисоединение с 1-4 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода, арил с 6-34 атомами углерода или галогеновый остаток, предпочтительно, остаток хлора, и R, R' и R'' с обеих сторон формулы (I) могут быть одинаковы или различны. R также может означать -COO-R''', причем R''' может представлять собой водород, при необходимости разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкил с 1-6 атомами углерода, особо

предпочтительно, алкил с 1-4 атомами углерода, алкоксисоединение с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкоксисоединение с 1-6 атомами углерода, особо предпочтительно, алкоксисоединение с 1-4 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода, арил с 6-34 атомами углерода.

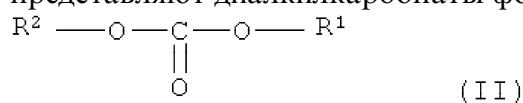
Предпочтительно, чтобы R, R' и R'' с обеих сторон формулы (I) были одинаковыми. Крайне предпочтительно, чтобы R, R' и R'' означали водород.

Примерами диарилкарбонатов общей формулы (I) является дифенилкарбонат, метилфенил-фенил-карбонаты и ди-(метилфенил)-карбонаты, также в виде смеси, причем положение метильной группы на фенильных кольцах может быть произвольным, а также диметилфенил-фенил-карбонаты и ди-(диметилфенил)-карбонаты, также в виде смеси, причем положение метильной группы на фенильных кольцах может быть произвольным, хлорфенил-фенил-карбонаты и ди-(хлорфенил)-карбонаты, причем положение метильной группы на фенильных кольцах может быть произвольным, 4-этилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-этилфенил)-карбонат, 4-н-пропилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-н-пропилфенил)-карбонат, 4-изо-пропилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-изо-пропилфенил)-карбонат, 4-н-бутилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-н-бутилфенил)-карбонат, 4-изо-бутилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-изо-бутилфенил)-карбонат, 4-трет-бутилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-трет-бутилфенил)-карбонат, 4-н-пентилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-н-пентилфенил)-карбонат, 4-н-гексилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-н-гексилфенил)-карбонат, 4-изо-октилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-изо-октилфенил)-карбонат, 4-н-нонилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-н-нонилфенил)-карбонат, 4-циклогексилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-циклогексилфенил)-карбонат, 4-(1-метил-1-фенилэтил)-фенил-фенил-карбонат, ди-[4-(1-метил-1-фенилэтил)-фенил]-карбонат, бифенил-4-ил-фенил-карбонат, ди-(бифенил-4-ил)-карбонат, (1-нафтил)-фенил-карбонат, (2-нафтил)-фенил-карбонат, ди-(1-нафтил)-карбонат, ди-(2-нафтил)-карбонат, 4-(1-нафтил)-фенил-фенил-карбонат, 4-(2-нафтил)-фенил-фенил-карбонат, ди-[4-(1-нафтил)фенил]-карбонат, ди-[4-(2-нафтил)фенил]-карбонат, 4-феноксифенил-фенил-карбонат, ди-(4-феноксифенил)-карбонат, 3-пентадецилфенил-фенил-карбонат, ди-(3-пентадецилфенил)-карбонат, 4-тритилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-тритилфенил)-карбонат, метилсалицилат-фенил-карбонат, ди-(метилсалицилат)-карбонат, этилсалицилат-фенил-карбонат, ди-(этилсалицилат)-карбонат, н-пропилсалицилат-фенил-карбонат, ди-(н-пропилсалицилат)-карбонат, изо-пропилсалицилат-фенил-карбонат, ди-(изо-пропилсалицилат)-карбонат, н-бутилсалицилат-фенил-карбонат, ди-(н-бутилсалицилат)-карбонат, изо-бутилсалицилат-фенил-карбонат, ди-(изо-бутилсалицилат)-карбонат, трет-бутилсалицилат-фенил-карбонат, ди-(трет-бутилсалицилат)-карбонат, ди-(фенилсалицилат)-карбонат и ди-(бензилсалицилат)-карбонат.

Предпочтительные диарилкарбонаты представляют собой дифенилкарбонат, 4-трет-бутилфенил-фенил-карбонат, ди-(4-трет-бутилфенил)-карбонат, бифенил-4-ил-фенил-карбонат, ди-(бифенил-4-ил)-карбонат, 4-(1-метил-1-фенилэтил)-фенил-фенил-карбонат и ди-[4-(1-метил-1-фенилэтил)-фенил]-карбонат.

Особо предпочтителен дифенилкарбонат.

Предпочтительно применяемые в рамках изобретения диалкилкарбонаты представляют диалкилкарбонаты формулы (II)



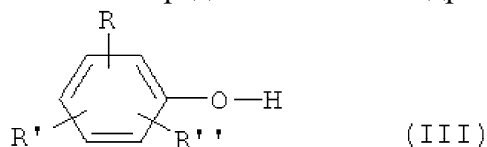
причем R¹ и R² независимо друг от друга означают линейный или разветвленный,

при необходимости замещенный, алкил с 1-34 атомами углерода, предпочтительно алкил с 1-6 атомами углерода, особо предпочтительно, алкил с 1-4 атомами углерода. При этом R^1 и R^2 могут быть одинаковыми или различными. Предпочтительно R^1 и R^2 одинаковы.

Предпочтительными диалкилкарбонатами являются диметилкарбонат, диэтилкарбонат, ди(н-пропил)карбонат, ди(изо-пропил)карбонат, ди(н-бутил)карбонат, ди(втор-бутил)карбонат, ди(трет-бутил)карбонат или дигексилкарбонат. Особо предпочтительны диметилкарбонат или диэтилкарбонат.

Крайне предпочтителен диметилкарбонат.

Подходящими ароматическими гидроксисоединениями в рамках изобретения являются предпочтительно гидроксисоединения общей формулы (III)



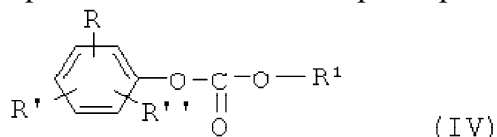
в которой R, R' и R'' независимо друг от друга могут иметь значения, указанные для общей формулы (I).

Такие ароматические гидроксисоединения представляют, например, фенол, орто-, мета- или пара-крезол, также в виде смеси крезолов, диметилфенол, также и как смесь, причем положение метильной группы на фенильных кольцах может быть произвольным, например, 2,4-, 2,6-, или 3,4-диметилфенол, орто-, мета- или пара-хлорфенол, орто-, мета- или пара-этилфенол, орто-, мета- или пара-н-пропилфенол, 4-изо-пропилфенол, 4-н-бутилфенол, 4-изо-бутилфенол, 4-трет-бутил фенол, 4-н-пентилфенол, 4-н-гексилфенол, 4-изо-октилфенол, 4-н-нонилфенол, орто-, мета- или пара-метоксифенол, 4-циклогексилфенол, 4-(1-метил-1-фенилэтил)-фенол, би-фенил-4-ол, 1-нафтол, 2-1-нафтол, 4-(1-нафтил)фенол, 4-(2-нафтил)-фенол, 4-феноксифенол, 3-пентадецилфенол, 4-третилфенол, метилсалициловая кислота, этилсалициловая кислота, н-пропилсалициловая кислота, изо-пропилсалициловая кислота, н-бутилсалициловая кислота, изо-бутилсалициловая кислота, трет-бутилсалициловая кислота, фенилсалициловая кислота и бензилсалициловая кислота.

Предпочтительными ароматическими гидроксисоединениями являются фенол, 4-трет-бутил фенол, бифенил-4-ол и 4-(1-метил-1-фенилэтил)-фенол.

Особо предпочтителен фенол.

Получаемые в рамках изобретения алкиларилкарбонаты представляют собой предпочтительно алкиларилкарбонаты общей формулы (IV)



в которой R, R' и R'' могут иметь значения, указанные для общей формулы (1), а R^1 - значения, указанные для общей формулы (II).

Предпочтительными алкиларилкарбонатами являются метил-фенил-карбонат, этил-фенил-карбонат, пропил-фенил-карбонат, бутилфенил-карбонат и гексил-фенил-карбонат, метил-(орто-крезил)-карбонат, метил-(пара-крезил)-карбонат, этил-(орто-крезил)-карбонат, этил-(пара-крезил)-карбонат, метил- или этил-(пара-хлорфенил)-карбонат. Особо предпочтительными алкиларилкарбонатами являются метил-фенил-карбонат и этил-фенил-карбонат. Крайне предпочтителен метил-фенил-карбонат.

Как пригодные для способа согласно изобретению диалкилкарбонаты, так и

ароматические гидроксисоединения известны специалисту и представлены в торговле, либо могут быть получены способами, которые также известны специалисту.

Алкил с 1-4 атомами углерода в рамках изобретения означает, например, метил, этил, н-пропил, изо-пропил, н-бутил, втор-бутил, трет-бутил, алкил с 1-6 атомами углерода, кроме того, например, н-пентил, 1-метилбутил, 2-метилбутил, 3-метилбутил, неопентил, 1-этилпропил, циклогексил, циклопентил, н-гексил, 1,1-диметилпропил, 1,2-диметилпропил, 1,2-диметилпропил, 1-метилпентил, 2-метилпентил, 3-метилпентил, 4-метилпентил, 1,1-диметилбутил, 1,2-диметилбутил, 1,3-диметилбутил, 2,2-диметилбутил, 2,3-диметилбутил, 3,3-диметилбутил, 1-этилбутил, 2-этилбутил, 1,1,2-триметилпропил, 1,2,2-триметилпропил, 1-этил-1-метилпропил, 1-этил-2-метилпропил или 1-этил-2-метилпропил, Алкил с 1-34 атомами углерода, помимо этого, означает, например н-гептил и н-октил, пиналкил, адамантил, изомерные ментилы, н-нонил, н-децил, н-додецил, н-тридецил, н-тетрадецил, н-гексадецил или н-октадецил. То же самое касается соответствующего алкильного остатка, например, в аралкильных или алкиларильных остатках. Алкиленовые остатки в соответствующих гидроксисоединениях или аралкильных или же алкиларильных остатках означают, например, соответствующие вышеупомянутым алкильным алкиленовые остатки.

Арил означает карбоциклический ароматический остаток с 6-34 атомами углерода в скелете. То же самое касается ароматической части арилалкильного остатка, также именуемого аралкильным остатком, а также арильных компонентов комплексных групп, как, например, арилкарбонильных остатков.

Арилалкил либо аралкил в каждом случае независимо друг от друга означает прямоцепочечный, циклический, разветвленный или неразветвленный алкильный остаток согласно приведенному выше определению, который однократно, многократно или полностью может быть замещен арильными остатками согласно вышеприведенному определению.

Приведенные выше перечисления являются примерами и не налагают ограничений.

В способе согласно изобретению ароматическое гидроксисоединение или ароматические гидроксисоединения и диалкилкарбонат или диалкилкарбонаты предпочтительно используют в первой реакционной колонне в мо-льном соотношении от 1:0,1 до 1:10, особо предпочтительно, от 1:0,2 до 1:5, крайне предпочтительно, от 1:0,5 до 1:3. При этом в указанном мо-льном соотношении не учтен возврат ароматического гидроксисоединения или диалкилкарбоната в реакционную колонну через один или несколько конденсатор(ов) в головной части (ср. пункт (b)) или один или несколько, возможно, подходящих испарителей в кубовой части (колонны).

Способ согласно изобретению реализуют по меньшей мере в двух реакционных колоннах.

В качестве первой и второй реакционной колонны или, при необходимости, третьей либо прочих реакционных колонн используют известные специалисту колонны. Это, например дистилляционные либо ректификационные колонны, предпочтительно, реакционно-дистилляционные, либо реакционно-ректификационные колонны.

Первая реакционная колонна имеет в головной части по меньшей мере одну укрепляющую часть и по меньшей мере одну реакционную зону под укрепляющей частью, которая разделена по меньшей мере на две секции. Каждая из двух секций независимо друг от друга имеет от 0 до 20, предпочтительно, от 0,1 до 20 теоретических ступеней (теоретических тарелок). В предпочтительных формах исполнения по меньшей мере одна укрепляющая часть первой реакционной колонны

оснащена по меньшей мере одним промежуточным конденсатором. Целесообразно, чтобы промежуточный конденсатор был размещен между двумя секциями укрепляющей части. В этом случае укрепляющая часть разделена на верхнюю и нижнюю укрепляющие части.

5 Первая реакционная колонна работает предпочтительно в режиме противотока, причем целесообразно, чтобы по меньшей мере в одной реакционной зоне этой колонны ароматическое гидроксисоединение в жидком виде было направлено от
10 головной части к кубовой части, а диалкилкарбонат в газообразной форме был направлен противоположно этому жидкому потоку. При этом эксплуатацию первой реакционной колонны предпочтительно вести так, чтобы подавать по меньшей мере в одну реакционную зону, предпочтительно, в верхнюю треть реакционной зоны, один или несколько потоков, содержащих ароматическое гидроксисоединение и при
15 необходимости растворенный катализатор переэтерификации, предпочтительно с той же температурой, что и в этой точке колонны, в жидкой форме или лишь с небольшой долей газа, причем предпочтительно, чтобы доля газа составляла менее 20% масс. Кроме того, в реакционную зону, предпочтительно, в нижнюю треть этой реакционной зоны, направляют один или несколько потоков, содержащих
20 диалкилкарбонат, причем целесообразно осуществлять подачу компонентов в газообразном состоянии или в перегретом виде. В предпочтительных формах исполнения перегрев потока пара может составлять от 0 до 50°C. Кроме того, температура точки росы определяется предпочтительно давлением, имеющимся в реакционной колонне в точке подачи конкретного потока, содержащего
25 диалкилкарбонат.

После прохождения через реакционную зону (реакционные зоны) образовавшийся в ходе реакции алкиловый спирт, после прохождения им укрепляющей части или
укрепляющих частей, извлекают из головной части первой реакционной колонны. Под
30 образовавшимся в ходе реакции алкиловым спиртом, также именуемым реакционным спиртом, в рамках изобретения подразумевают высвобождающийся при переэтерификации спирт, предпочтительно R^1 -ОН либо R^2 -ОН, причем R^1 и R^2 имеют значения, указанные для общей формулы (II). Вообще, отбираемый в головной части первой реакционной колонны поток содержит в дополнение к алкиловому спирту,
35 образовавшемуся во время реакции, еще и избыточный или не прошедший реакцию диалкилкарбонат и легкокипящие побочные соединения, как, например, диоксид углерода или диалкиловый эфир. Благодаря наличию укрепляющей части (укрепляющих частей) этот поток содержит лишь незначительные количества более
40 высококипящих компонентов, как, например, ароматического гидроксисоединения. Укрепляющая часть предназначена для отделения вовлеченных в испарение в реакционной зоне более высококипящих компонентов, как, например, ароматического гидроксисоединения или алкиларилкарбоната, от легкокипящих реакционных спиртов или диалкилкарбонатов. Это дает то преимущество, что отделение алкиловых
45 спиртов, образовавшихся во время реакции, от диалкилкарбонатов можно проводить при более низком уровне температуры.

В предпочтительных вариантах исполнения первая реакционная колонна работает в условиях противотока. Под условиями противотока следует понимать такой способ
50 эксплуатации, при котором поток пара полностью или частично конденсируют в верхнем конце укрепляющей части (ср. пункт (b)), а получающийся при этом конденсат полностью или частично возвращают в верхний конец укрепляющей части в виде флегмы (возвратной части). При этом флегмовое число предпочтительно

составляет от 0,1 до 20, особо предпочтительно, от 0,1 до 10, а крайне предпочтительно, от 0,1 до 3, причем в рамках изобретения флегмовое число соответствует массовому соотношению конденсата, возвращаемого в колонну, к извлеченному в головной части колонны пару без возвращаемого конденсата.

В предпочтительных формах исполнения под реакционной зоной в первой реакционной колонне имеется по меньшей мере один отвод (одна исчерпывающая часть).

Также первую реакционную колонну может быть целесообразно оснастить одним или несколькими испарителями в кубовой части. При исполнении первой реакционной колонны с одним отводом целесообразно применять дополнительно испаритель в кубовой части, который полностью или частично испаряет отводимую по отводу жидкость. Этот полностью или частично испаренный поток жидкости полностью или частично возвращают в первую реакционную колонну. В случае исполнения без отвода в испарителе в кубовой части, который, возможно, применяют, полностью или частично испаряется жидкость, отходящая из реакционной зоны, ее полностью или частично возвращают в первую реакционную колонну.

В предпочтительных формах исполнения, в которых по меньшей мере одна укрепляющая часть первой реакционной колонны оснащена по меньшей мере одним промежуточным конденсатором, эта укрепляющая часть первой реакционной колонны разделена на верхнюю и нижнюю укрепляющую часть (две секции), нижняя из которых находится под промежуточным конденсатором, а верхняя укрепляющая часть - над промежуточным конденсатором.

Укрепляющую часть или укрепляющую часть по меньшей мере с одним промежуточным конденсатором в предпочтительных формах исполнения можно размещать в реакционной колонне вместе с реакционной частью или реакционными частями и, при необходимости, по меньшей мере одним отводом. При этом парообразную смесь, поступающую из реакционной зоны или реакционных зон, направляют снизу в нижнюю секцию либо в, возможно, имеющуюся нижнюю укрепляющую часть, и при этом проводят обеднение ароматического гидроксисоединения. Парообразную смесь, поступающую из нижней секции либо из, возможно, имеющейся нижней укрепляющей части, направляют в промежуточный конденсатор, где проводят частичное выпадение ее в виде конденсата, и получаемый конденсат в верхнем конце подают в нижнюю секцию укрепляющей части либо при необходимости в нижнюю укрепляющую часть.

Еще в одной предпочтительной форме исполнения способа согласно изобретению промежуточный конденсатор выполняют без интеграции его в первую реакционную колонну, а как отдельный промежуточный конденсатор вне первой реакционной колонны.

Еще в одной предпочтительной форме исполнения способа согласно изобретению промежуточный конденсатор и верхнюю секцию укрепляющей части выполняют без интеграции их в первую реакционную колонну, а размещают их отдельно за пределами первой реакционной колонны.

Ниже реакционной зоны и, возможно, имеющегося отвода получают смесь, содержащую алкиларилкарбонат, избыточный или не прошедший реакцию фенол, диарилкарбонат, катализаторы переэтерификации, диалкилкарбонат, реакционный спирт и образующиеся в реакции или же присутствующие в исходных компонентах тяжелокипящие соединения. В случае использования отвода содержание легкокипящих соединений, как, например, диалкилкарбоната и реакционного спирта снижают,

причем в присутствии катализатора переэтерификации при определенных обстоятельствах происходит образование дополнительного алкиларилкарбоната и/или диарилкарбоната. Необходимую для этого энергию предпочтительно подают с помощью одного или нескольких испарителей.

5 На всех участках первой реакционной колонны, т.е., как в укрепляющей части и при необходимости в отводе, так и в реакционной зоне возможно применение наполнителей (насадок) или упорядоченных пакетов. Подлежащие применению наполнители или упорядоченные пакеты являются обычными для дистилляционных
10 процессов, как это описано, например, в Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 2, S. 528 ff. В качестве примеров наполнителя следует упомянуть кольца Рашига, кольца Паля и кольца Novalox, седла Берля, седла Intalex или тор-седла, наполнители (насадки) Interpack, а в качестве примеров упорядоченных пакетов
15 следует назвать пакеты металлических листов и ткани (как, например, пакеты ВХ, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak и пакеты СУ) из различных материалов, например, стекла, керамики, фарфора, нержавеющей стали, пластмассы. Предпочтительны наполнители и упорядоченные пакеты, обладающие большой
20 поверхностью, хорошей смачиваемостью, а также длительным временем пребывания жидкой фазы. Это, например, кольца Паля и кольца Novalox, седла Берля, пакеты ВХ, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak и пакеты СУ.

В качестве альтернативы можно использовать тарелки колонны, как, например, ситовые, колпачковые, клапанные, провальные тарелки. В реакционной зоне или
25 реакционных зонах реакционной колонны особо предпочтительны колонные тарелки с длительным временем пребывания при хороших показателях обмена, например, колпачковые тарелки, клапанные или провальные тарелки с высокими переливными устройствами. Целесообразно, чтобы число теоретических тарелок реакционной зоны составляло от 3 до 50, особо предпочтительно, от 10 до 50, а крайне предпочтительно,
30 от 10 до 40. Целесообразно, чтобы заполнение жидкости составляло от 1 до 80%, особо предпочтительно, от 5 до 70%, а крайне предпочтительно, от 7 до 60% внутреннего объема реакционной зоны. Точное планирование реакционной зоны (реакционных зон), возможно, подлежащего применению отвода и/или укрепляющей части или укрепляющих частей может провести специалист.

35 Целесообразно, чтобы температура в реакционной зоне (реакционных зонах) находилась в диапазоне от 100 до 300°C, особо предпочтительно, от 120 до 250°C, крайне предпочтительно, от 150 до 240°C. В предпочтительных формах исполнения оптимальную температуру в реакционной зоне задают, с одной стороны, подбирая
40 условия эксплуатации, а с другой - посредством подачи дополнительного тепла в область одной или нескольких реакционных тарелок. Подачу тепла на реакционные тарелки при этом можно проводить либо с помощью теплообменника, либо с помощью реакционных тарелок, обладающих возможностями теплоподдачи. Целесообразно проводить переэтерификацию согласно изобретению не только при
45 нормальном давлении, но и при повышенном или пониженном давлении.

Поэтому целесообразно, чтобы давление в реакционной зоне находилось в диапазоне от 0,5 до 20 бар (абсолютная величина), особо предпочтительно, от 0,8 до 15 бар (абс.), крайне предпочтительно, от 0,9 до 10 бар (абс.).

50 На этапах реакции, проводимых в первой реакционной колонне, можно использовать известные из литературы катализаторы переэтерификации. Это известные из литературы катализаторы переэтерификации для диалкилкарбонатно-фенольной переэтерификации, как, например, гидриды, оксиды, гидроксиды,

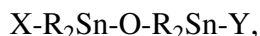
алкоголяты, амиды и другие соли щелочных и щелочноземельных металлов, например, лития, натрия, калия, рубидия, цезия, магния и кальция, предпочтительно, лития, натрия, калия, магния и кальция, а особо предпочтительно, лития, натрия и калия (ср., например, патенты США US 3642858, US 3803201 или европейскую заявку на патент EP-A 1082). Соли щелочных и щелочноземельных металлов представляют также соли щелочных и щелочноземельных металлов органических или неорганических кислот, например, уксусной кислоты, пропионовой кислоты, масляной кислоты, бензойной, стеариновой кислоты, угольной кислоты (карбонаты или гидрокарбонаты), фосфорной кислоты, синильной, роданисто-водородной, борной, оловянной кислоты, C₁₄-станноновых кислот или сурьмяной кислоты. В качестве соединений щелочных и щелочноземельных металлов предпочтительно применяют оксиды, гидроксиды, алкоголяты, ацетаты, пропионаты, бензоаты, карбонаты и гидрокарбонаты, особое предпочтение отдают применению гидроксидов, алкоголятов, ацетатов, бензоатов или карбонатов. Указанные соединения щелочных или щелочноземельных металлов целесообразно применять в количествах от 0,001 до 2% масс., предпочтительно, от 0,005 до 0,9% масс., и особо предпочтительно, от 0,01 до 0,5% масс., от массы подлежащей превращению реакционной смеси.

Прочие применимыми согласно изобретению катализаторами являются такие соединения металлов, как AlX₃, TiX₃, UX₄, TiX₄, VOX₃, VX₅, ZnX₂, FeX₃, PbX₂ и SnX₄, где X означает галогеновый остаток, ацетокси-, алкокси- или арил-окси-остаток (немецкая заявка на патент DE-OS 258412). Особо предпочтительно используемыми согласно изобретению катализаторами - являются такие соединения металлов, как AlX₃, TiX₄, PbX₂ и SnX₄, например, титантетрахлорид, титантетраметоксид, титантетрафеноксид, титантетраэтоксид, титантетраизопропилат, титантетрадодецилат, тетраизооктилат олова и алюминий-триизопропилат. Крайне предпочтительны металлические соединения TiX₄. Указанные соединения металлов целесообразно применять в количествах от 0,001 до 5% масс., предпочтительно, от 0,005 до 5% масс., и особо предпочтительно, от 0,01 до 5% масс., от массы подлежащей превращению реакционной смеси.

Галоген в рамках изобретения означает фтор, хлор или бром, предпочтительно фтор или хлор, особо предпочтительно, хлор.

Прочими применимыми согласно изобретению катализаторами являются оловоорганические соединения общей формулы (R¹¹)_{4-x}-Sn(Y)_x, в которой Y означает остаток OCOR¹², OH или OR, причем R¹² представляет собой алкил с 1-12 атомами углерода, арил с 6-12 атомами углерода или алкиларил с 7-13 атомами углерода R¹¹ независимо от R¹² имеет значение R¹², а x означает целое число от 1 до 3, диалкильные соединения олова, имеющие от 1 до 12 атомов углерода в алкильном остатке, или соединения типа бис-(триалкилолово), например, триметилацетат олова, триэтилбензоат олова, трибутилацетат олова, трифенилацетат олова, дибутилдиацетат олова, дибутилдилаурат олова, лдиокилдилаурат олова, дибутиладипинат олова, дибутилдиметоксиолово, диметилгликолят олова, дибутилдиэтоксиолово, триэтилгидроксид олова, гексаэтилстанноксан, гексабутилстанноксан, дибутилоксид олова, диоктилоксид олова, бутилтриизооктилат олова, октилтриизооктилат олова, бутилстанноновая кислота и октилстанноновая кислота в количествах от 0,001 до 20% масс. (ср. европейские патенты EP 879, EP 880, EP 39452, немецкая заявка на патент DE-OS 3445555, японская заявка на патент JP 79/63023), полимерные соединения олова с формулой $[-RR^{11}Sn-O-]$, в которой R и R¹¹ независимо друг от

друга имеют значения, приведенные выше для R^{12} , например, поли[окси(дибутилстаннилы)] поли[окси(диоктилстаннилы)], поли[окси(бутилфенилстаннилы)] и поли[окси(дифенилстаннилы)] (немецкая заявка на патент DE-OS 3445552), полимерные гидроксистеранноксаны с формулой $[-R\text{Sn}(\text{OH})-\text{O}-]$,
 5 например, поли(этилгидроксистеранноксан), поли(бутилгидроксистеранноксан), поли(октилгидроксистеранноксан), поли(ундецилгидроксистеранноксан) и поли(додецилгидроксистеранноксаны) в количествах от 0,001 до 20% масс., предпочтительно, от 0,005 до 5% масс., от диалкил-карбоната (немецкая заявка на патент DE-OS 4006520). Прочие применимые согласно изобретению соединения олова
 10 представляют собой оксиды олова (II) с общей формулой



где X и Y независимо друг от друга означают OH, SCN, OR^{13} , OCOR^{13} или галоген,
 15 а R - алкил, арил, где R^{13} имеет значение, приведенное ранее для R^{12} (европейский патент EP 0338760).

Также согласно изобретению в качестве катализаторов можно применять соединения свинца, при необходимости, совместно с триорганофосфанами, хелатным соединением или галогенидом щелочного металла, например, $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$,
 20 $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2 \cdot 2\text{LiCl}$, $\text{Pb}(\text{OCO-CH}_3)_2 \cdot 2\text{PPh}_3$ в количествах от 0,001 до 1, предпочтительно, от 0,005 до 0,25 моль на моль диалкилкарбоната (японские заявки на патент JP 57/176932, JP 01/093580), а также другие соединения свинца (II) и свинца (IV), например, PbO , PbO_2 , сурики, плюмбиты и плюмбаты (японская заявка на патент JP 01/093560), ацетат железа (III) (японская заявка на патент JP 61/172852),
 25 кроме того, соли меди и/или комплексные соединения металлов, например, щелочных металлов, цинка, титана и железа (японская заявка на патент JP 89/005588).

Кроме того, в способе согласно изобретению можно использовать гетерогенные системы катализаторов. Это, например, смеси оксидов кремния и титана, получаемые
 30 совместным гидролизом кремния и галогенидов титана (японская заявка на патент JP 54/125617) или диоксиды титана с высокой удельной площадью поверхности, более 20 $\text{м}^2/\text{г}$ (немецкая заявка на патент DE-OS 4036594)).

Предпочтительные катализаторы для способа согласно изобретению представляют собой указанные выше соединения металлов AlX_3 , TiX_3 , UX_4 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_2 ,
 35 FeX_3 , PbX_2 и SnX_4 . Особо предпочтительны AlX_3 , TiX_4 , PbX_2 и SnX_4 , из которых в качестве примеров следует упомянуть титантетрахлорид, титантетраметоксид, титантетрафеноксид, титантетраэтоксид, титантетраизопропилат, титантетрадодецилат, тетраизооктилат олова и алюминий-триизопропилат. Особо
 40 предпочтительны соединения металлов TiX_4 . Крайне предпочтительны титантетраметоксид, титантетрафеноксид и титантетраэтоксид.

Катализатор предпочтительно вводить в первую реакционную колонну в форме раствора или суспензии вместе с потоком, содержащим ароматическое
 45 гидроксисоединение или ароматические гидроксисоединения. В качестве альтернативы возможна также дозировка катализатора отдельно, например, в таком же спирту, что и реакционный спирт, или в подходящем инертном растворителе. В случае применения гетерогенных катализаторов их можно использовать в смеси с упомянутыми
 50 наполнителями, в подходящей форме вместо наполнителей или в виде засыпки на, возможно, встроенные тарелки колонны.

Энергию, необходимую для реакции в первой реакционной колонне, можно, с одной стороны, вырабатывать с помощью встроенных или внешних устройств, как,

например, теплообменников, испарителей и/или обогреваемых тарелок колонны и/или же, с другой стороны, подавать как с жидким потоком, содержащим ароматическое гидроксисоединение или ароматические гидроксисоединения, так и с вводимым в газообразном виде потоком, содержащим диалкилкарбонат. В частности, подачу
5 тепла можно осуществлять таким образом в области реакционной зоны (реакционных зон). Целесообразно подавать это тепло в области реакционной зоны (реакционных зон) полностью или частично с помощью испарителей или обогреваемых тарелок. Особо целесообразно вводить в первую реакционную колонну энергию, необходимую
10 для реакции в первой реакционной колонне, по меньшей мере частично как с жидким потоком, содержащим ароматическое гидроксисоединение или ароматические гидроксисоединения, так и с вводимым в газообразном виде потоком, содержащим диалкилкарбонат, а дополнительно, посредством расположенных внутри или вне теплообменников.

15 В способе согласно изобретению кубовый продукт первой реакционной колонны подают во вторую реакционную колонну.

Вторая реакционная колонна имеет в верхней части по меньшей мере одну укрепляющую часть и по меньшей мере одну реакционную зону под укрепляющей
20 частью. Предпочтительно укрепляющая часть содержит от 1 до 50, особо предпочтительно - от 1 до 25 теоретических тарелок.

Во вторую реакционную колонну, особо предпочтительно, в верхнюю часть реакционной зоны, крайне предпочтительно, в верхнюю треть реакционной зоны, подают кубовый продукт первой реакционной колонны, который содержит уже
25 образованный алкиларилкарбонат и диарилкарбонат, в жидком виде или в виде жидкостно-паровой смеси. При этом эксплуатацию второй реакционной колонны целесообразно вести так, чтобы превращать алкиларилкарбонат частично или полностью, например, посредством дальнейшей переэтерификации или
30 диспропорционирования, предпочтительно, путем диспропорционирования, в диарилкарбонат. В дополнение к кубовому продукту первой реакционной колонны в область реакционной зоны можно подавать один или несколько потоков, содержащих алкиларилкарбонат, в жидком виде или в виде жидкостно-паровой смеси. Такие
35 дополнительные потоки, содержащие алкиларилкарбонат, могут, например, брать начало на этапах дополнительной обработки и таким образом возвращаться в процесс.

В верхней части второй реакционной колонны проводят отделение не прошедшего превращение ароматического гидроксисоединения, диалкилкарбоната, реакционного
40 спирта, среднекипящих побочных соединений, например, алкиларилового эфира, и в незначительной мере легкокипящих побочных соединений. В рамках изобретения под «среднекипящими побочными соединениями» подразумевают соединения с температурой кипения ниже точки кипения ароматического гидроксисоединения и выше, чем у диалкилкарбоната. Такие среднекипящие побочные соединения
45 представляют собой, например, алкилариловые эфиры, как, например, анизол или фенетол. Отделяемые во второй реакционной колонне средне-кипящие побочные соединения могут образовываться в реакции в первой и/или во второй реакционной колонне или поступать в процесс уже вместе с исходными компонентами.

50 Укрепляющая часть второй реакционной колонны предназначено для отделения вовлеченных в испарение в реакционной зоне высококипящих компонентов, как, например, алкиларилкарбоната.

Вторая реакционная колонна в предпочтительных формах исполнения работает в

режиме противотока. Под режимом противотока подразумевают такой способ эксплуатации, при котором поток пара на верхнем конце укрепляющей части полностью или частично конденсируют, а получаемый при этом конденсат полностью или частично возвращают в виде флегмы в области верхнего конца укрепляющей части. При этом флегмовое число предпочтительно составляет от 0,1 до 20, особо предпочтительно, от 0,1 до 10, а крайне предпочтительно, от 0,1 до 3, причем в рамках изобретения флегмовое число соответствует массовому соотношению конденсата, возвращаемого в колонну, к извлеченному в верхней части колонны пару без возвращаемого конденсата.

Ниже реакционной зоны на второй реакционной колонне может быть расположен по меньшей мере один отвод. В предпочтительных формах исполнения реакционная зона второй реакционной колонны, однако, может одновременно исполнять функцию отвода. При этом выделяющийся при диспропорционировании диалкилкарбонат, высвобождающийся при переэтерификации реакционный спирт и не прошедшее превращение ароматическое гидроксисоединение можно отделить, а одновременно повысить концентрацию диарилкарбоната и в основном прошедшего реакцию диспропорционирования алкиларилкарбоната.

Вторая реакционная колонна также может быть предпочтительно оснащена одним или несколькими испарителями в кубовой части.

В принципе, укрепляющую часть второй реакционной колонны также можно оснастить одним или несколькими промежуточными конденсаторами. Для этого утолщение разделяют на верхнюю и нижнюю укрепляющую часть (две секции), нижняя из которых располагается под промежуточным конденсатором, а верхняя - над промежуточным конденсатором. В предпочтительной форме исполнения вторая колонна не имеет промежуточного конденсатора.

Вторая реакционная колонна оснащена одним или несколькими конденсаторами. Предпочтительно - это один или несколько конденсаторов в верхней части второй реакционной колонны (головные конденсатор или конденсаторы). Особо предпочтительно используют каскад головных конденсаторов.

В процессе конденсации в конденсаторе или конденсаторах в верхней части второй реакционной колонны в парах происходит уменьшение содержания высококипящих компонентов, как, например, ароматического гидроксисоединения. Чтобы иметь возможность особо эффективного использования получаемой теплоты конденсации в рамках тепловой интеграции, предпочтительно проводить концентрацию в несколько этапов, особо предпочтительно, по меньшей мере в два этапа, в предпочтительных формах исполнения, в два или три этапа.

В особо предпочтительной форме исполнения конденсации в два или три этапа теплоту конденсации первого или первого и второго этапа прямо или косвенно используют для обогрева потока вещества или колонны в пределах процесса, в то время как теплоту конденсации, получаемую на втором или третьем этапе конденсации, отводят охлаждающей водой или посредством воздушного охлаждения.

В других предпочтительных формах исполнения конденсацию в верхней части второй реакционной колонны можно проводить так, чтобы часть паров, отбираемых в верхней части второй реакционной колонны, не подвергать конденсации, чтобы иметь возможность избирательно вывести «среднекипящие» побочные соединения.

Ниже реакционной зоны и, возможно, присутствующего отвода получают смесь, содержащую алкиларилкарбонат, избыточное или не прошедшее превращение ароматическое гидроксисоединение, диарилкарбонат, катализатор(ы)

перезэтерификации, диалкилкарбонат, реакционный спирт и образованные в реакции или уже присутствующие в исходных компонентах среднекипящие или тяжелокипящие побочные соединения. В рамках изобретения под тяжелокипящими побочными соединениями подразумевают таковые с точкой кипения, расположенной выше точки кипения ароматического гидроксисоединения.

На всех участках второй реакционной колонны, т.е., как в укрепляющей части и при необходимости в отводе, так и в реакционной зоне возможно применение наполнителей (насадок) или упорядоченных пакетов. Подлежащие применению наполнители или упорядоченные пакеты представляют собой обычные для дистилляционных процессов, как это описано, например, в Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 2, S. 528 ff. В качестве примеров наполнителя следует упомянуть кольца Рашига, кольца Паля и кольца Novalox, седла Берля, седла Intalex или тор-седла, наполнители Interpack, а в качестве примеров упорядоченных пакетов следует назвать пакеты металлических листов и ткани (как, например, пакеты ВХ, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak и пакеты СУ) из различных материалов, например, стекла, керамики, фарфора, нержавеющей стали, пластмассы. Предпочтительны наполнители и упорядоченные пакеты, обладающие большой поверхностью, хорошей смачиваемостью, а также длительным временем пребывания жидкой фазы. Это, например, кольца Паля и кольца Novalox, седла Берля, пакеты ВХ, Montz Pak, Mellapak, Melladur, Kerapak и пакеты СУ.

В качестве альтернативы можно использовать тарелки колонны, как, например, ситовые, колпачковые, клапанные, провальные тарелки. В реакционной зоне или реакционных зонах второй реакционной колонны особо предпочтительны засыпки наполнителями или упорядоченные пакеты. Целесообразно, чтобы число теоретических тарелок реакционной зоны составляло от 3 до 50, особо предпочтительно, от 10 до 50, а крайне предпочтительно, от 10 до 40.

Точное планирование реакционной зоны (реакционных зон), возможно, подлежащего применению отвода и/или укрепляющей части или укрепляющих частей может провести специалист.

Целесообразно, чтобы температура в реакционной зоне (реакционных зонах) находилась в диапазоне от 100 до 300°C, особо предпочтительно - от 120 до 250°C, крайне предпочтительно - от 180 до 250°C.

В предпочтительных формах исполнения оптимальную температуру в реакционной зоне задают, с одной стороны, подбирая условия эксплуатации, а с другой - посредством подачи дополнительного тепла в область одной или нескольких реакционных тарелок. Подачу тепла на реакционные тарелки при этом можно проводить либо с помощью теплообменника, либо с помощью реакционных тарелок, обладающих возможностями теплоподдачи. Целесообразно проводить перезэтерификацию согласно изобретению не только при нормальном давлении, но и при повышенном или пониженном давлении, предпочтительно, при пониженном давлении. Поэтому целесообразно, чтобы давление во второй реакционной колонне находилось в диапазоне от 0,05 до 20 бар (абс.), особо предпочтительно, от 0,1 до 10 бар (абс.), крайне предпочтительно, от 0,1 до 2 бар (абс.).

На этапах реакции, проходящих во второй реакционной колонне, можно использовать катализаторы перезэтерификации, уже упомянутые выше для перезэтерификации в первой реакционной колонне. В предпочтительной форме исполнения в первой и второй реакционных колоннах используют одинаковые катализаторы.

Катализатор предпочтительно вводить во вторую реакционную колонну в форме раствора или суспензии вместе с кубовым продуктом первой реакционной колонны. В качестве альтернативы возможна также дозировка катализатора отдельно, например, в таком же спирте, что и реакционный спирт, или в подходящем инертном растворителе. В случае применения гетерогенных катализаторов их можно использовать в смеси с упомянутыми наполнителями, в подходящей форме вместо наполнителей или в виде засыпки на, возможно, встроенные тарелки колонны.

Энергию, необходимую для реакции во второй реакционной колонне, можно, с одной стороны, вырабатывать с помощью встроенных или внешних устройств, как, например, теплообменников, испарителей и/или обогреваемых тарелок колонны и/или, с другой стороны, подавать с жидким потоком, содержащим ароматическое гидроксисоединение или ароматические гидроксисоединения. Предпочтительно подавать эту теплоту в область реакционной зоны или реакционных зон полностью или частично с помощью испарителя.

Ко второй реакционной колонне можно подключать еще одну или несколько реакционных колонн. Для этих последующих реакционных колонн справедливо сказанное выше об условиях и диапазонах параметров для второй реакционной колонны, при этом, однако, условия и параметры в последующих реакционных колоннах не обязаны быть идентичны условиям и параметрам во второй реакционной колонне, но предпочтительно отличаются от них, находясь в пределах упомянутых выше рамок условий и диапазонов параметров. Целесообразно, например, чтобы одна из реакционных колонн, дополняющих вторую реакционную колонну, работала при более низком давлении, чем вторая реакционная колонна; флегмовое число и температуру в кубовой части также можно изменять по сравнению с таковыми во второй реакционной колонне. В предпочтительной форме исполнения к первой реакционной колонне в способе согласно изобретению подключена только одна дополнительная реакционная колонна, т.е., упомянутая выше вторая реакционная колона. К реакционным колоннам, однако, можно подключать последующие колонны для очистки и разделения компонентов отводимых потоков. Такие колонны для очистки и разделения компонентов в рамках изобретения не рассматривают как реакционные колонны в рамках изобретения.

Теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в конденсаторе или конденсаторах, предпочтительно, в конденсаторе или конденсаторах верхней части второй или прочих реакционных колонн, предпочтительно, второй реакционной колонны, согласно изобретению прямо или косвенно, полностью или частично возвращают в процесс. Под прямым возвратом теплоты конденсации в процесс в рамках изобретения следует понимать, что эта теплота конденсации возвращается в процесс без использования промежуточного теплоносителя, например, для обогрева либо одного или нескольких потоков, либо для нагрева одного или нескольких участков колонн в пределах способа. Это может происходить, например в теплообменнике. При этом целесообразно сочетать такой теплообменник с конденсатором или конденсаторами. Под косвенным (непрямым) возвратом теплоты конденсации в процесс в рамках изобретения следует понимать, что с помощью полученной теплоты конденсации сначала получают теплоноситель, который служит для возврата теплоты конденсации в процесс. Этот теплоноситель может, например, нагревать один или несколько потоков или один или несколько участков колонн в пределах способа. В качестве теплоносителя можно применять газы, пары или жидкости, предпочтительно, парообразные или жидкие технические теплоносители,

как, например, воду, теплоносители на основе минеральных масел или синтетические теплоносители (например, Diphyl™, Marlotherm®). Особо предпочтительными теплоносителями является вода или водяной пар.

В том случае, когда первая реакционная колонна оснащена одним или несколькими промежуточными конденсаторами, теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в промежуточном конденсаторе или промежуточных конденсаторах, согласно изобретению также прямо или косвенно, полностью или частично возвращают в процесс. Под прямым возвратом теплоты конденсации в процесс в рамках изобретения следует понимать, что эта теплота конденсации возвращается в процесс без использования промежуточного теплоносителя, например, для обогрева либо одного или нескольких потоков, либо для нагрева одного или нескольких участков колонн в пределах способа. Это может происходить, например в теплообменнике. При этом целесообразно сочетать такой теплообменник с промежуточным конденсатором. Под косвенным (непрямым) возвратом теплоты конденсации в процесс в рамках изобретения следует понимать, что с помощью полученной теплоты конденсации сначала получают теплоноситель, который служит для возврата теплоты конденсации в процесс. Этот теплоноситель может, например, нагревать один или несколько потоков или один или несколько участков колонн в пределах способа. В качестве теплоносителя можно применять газы, пары или жидкости, предпочтительно, парообразные или жидкие технические теплоносители, как, например, воду, теплоносители на основе минеральных масел или синтетические теплоносители (например, Diphyl™, Marlotherm®). Особо предпочтительными теплоносителями является вода или водяной пар.

Теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в конденсаторе или конденсаторах прочих реакционных колонн, предпочтительно, второй реакционной колонны, предпочтительно прямо или косвенно, полностью или частично использовать для отделения применяемого в реакции диалкилкарбоната от реакционного спирта.

Особо предпочтительно применять теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в конденсаторе или конденсаторах второй или прочих реакционных колонн, предпочтительно, второй реакционной колонны и/или, возможно, в имеющемся промежуточном конденсаторе (конденсаторах) первой реакционной колонны, прямо или косвенно, полностью или частично для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта.

Кроме того, предпочтительно применять теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в конденсаторе или конденсаторах прочих реакционных колонн, предпочтительно, второй реакционной колонны, и/или, возможно, в имеющемся промежуточном конденсаторе (конденсаторах) первой реакционной колонны, прямо или косвенно, частично для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта, а частично, для испарения подаваемого в первую реакционную колонну диалкилкарбоната.

Теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в, возможно, имеющемся промежуточном конденсаторе (конденсаторах) первой реакционной колонны, особо предпочтительно прямо или косвенно, полностью или частично использовать для испарения подаваемого в первую реакционную колонну диалкилкарбоната.

В предпочтительных формах исполнения способа согласно изобретению теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в промежуточном конденсаторе

(конденсаторах) первой реакционной колонны, прямо или косвенно, полностью или частично используют для испарения подаваемого в первую реакционную колонну диалкилкарбоната, а теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в конденсаторе или конденсаторах прочих реакционных колонн, прямо или косвенно, полностью или частично используют для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта.

В способе согласно изобретению при переэтерификации и/или диспропорционировании в первой колонне переэтерификации и/или во второй реакционной колонне (прочих реакционных колоннах) получают потоки образовавшегося во время реакции алкилового спирта (реакционного спирта), а также не прошедшего превращения или образовавшегося во время реакции диалкилкарбоната; их целесообразно отбирать в смеси в виде одного или нескольких потоков. Этот не прошедший превращение в реакционных колонах или образовавшийся во время реакции диалкилкарбонат согласно изобретению по меньшей мере еще на одном этапе способа, включающем по меньшей мере одну дистилляционную колонну, полностью или частично отделяют от образовавшегося во время реакции алкилового спирта (реакционного спирта). Предпочтительно отбирать по меньшей мере один поток, содержащий не прошедший превращение или образовавшийся во время реакции диалкилкарбонат и образовавшийся во время реакции алкиловый спирт, в верхней части первой реакционной колонны и подавать его на еще по меньшей мере один этап способа, включающий по меньшей мере одну дистилляционную колонну.

Предпочтительно подавать смесь паров, отобранную из верхней части первой реакционной колонны и содержащую диалкилкарбонат и образовавшийся во время реакции алкиловый спирт, после конденсации в верхней части первой реакционной колонны полностью или частично на еще по меньшей мере один этап способа, включающий по меньшей мере одну дистилляционную колонну, для разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта.

Разделение диалкилкарбоната и реакционного спирта предпочтительно проводить путем дистиляции в одной или нескольких дистилляционных колоннах или сочетанием дистиляции и разделения с помощью мембран, в дальнейшем называемого как «гибридный процесс».

Если реакционный спирт и диалкилкарбонат образуют азеотропную смесь (например, метанол и диметилкарбонат), то предпочтительно применяют по меньшей мере двухступенчатый способ, как, например, работу с двойным давлением, экстракционную перегонку, гетероазеотропную дистилляцию с низкокипящим вытеснителем. Особо предпочтительно применять работу с двойным давлением или гибридный способ. Крайне предпочтительно применять работу с двойным давлением. Такие способы в принципе известны специалисту (ср., например, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.7, 2007, Kap. 6,4. и 6,5.; Chemie Ingenieur Technik (67) 11/95).

Если реакционный спирт и диалкилкарбонат азеотропную смесь не образуют (например, этанол и диэтил карбонат), то разделение предпочтительно осуществлять в одной единственной дистилляционной колонне.

Если реакционный спирт и диалкилкарбонат образуют азеотропную смесь, то дистилят первой дистилляционной колонны этапа разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта (реакционного спирта) предпочтительно обладает примерно азеотропным составом. В этом случае его целесообразно подавать в процессе с двойным давлением по меньшей мере еще на одну дистилляционную колонну,

работавшую при давлении, которое ниже такового в первой дистилляционной колонны. Благодаря различию в рабочем давлении положение азеотропа сдвигается в сторону меньшей доли реакционного спирта. В качестве кубового продукта этой второй дистилляционной колонны или дальнейших дистилляционных колонн получают реакционный спирт с чистотой от 90 до 100% масс., относительно выделенного кубового продукта, а в качестве дистиллята - практически азеотропную смесь. Вторая или прочие дистилляционные колонны, работающие при меньшем рабочем давлении, в крайне предпочтительных формах исполнения целесообразно эксплуатировать посредством теплоты конденсации верхнего конденсатора или верхних конденсаторов первой дистилляционной колонны.

При работе с двойным давлением используют зависимость азеотропного состава смеси двух веществ от давления. В случае смеси реакционного спирта (алкилового спирта) и диалкилкарбоната, как, например, метанола и диметилкарбоната, при повышении давления азеотропный состав смещается в сторону более высокого содержания реакционного спирта. Если смесь двух этих компонентов подают в колонну (колонну диалкилкарбоната), причем содержание реакционного спирта меньше, чем в азеотропном составе, соответствующем рабочему давлению этой колонны, то в качестве дистиллята получают смесь с примерно азеотропным составом, а в качестве кубового продукта - практически чистый диалкилкарбонат. Полученную таким образом азеотропную смесь подают еще на одну дистилляционную колонну (колонну алкилового спирта). Она работает при рабочем давлении, меньшем, чем у колонны диалкилкарбоната. Таким образом, азеотропный состав смещается в сторону более низкого содержания реакционного спирта. Благодаря этому возможно разделить азеотропную смесь, полученную на колонне диалкилкарбоната, на дистиллят с примерно азеотропным составом и практически чистый реакционный спирт. Дистиллят колонны алкилового спирта снова, в подходящей точке, подают в колонну диалкилкарбоната.

Рабочее давление колонны алкилового спирта целесообразно выбирать так, чтобы ее можно было эксплуатировать с помощью теплоты, отводимой от колонны диалкилкарбоната. При этом рабочее давление располагается между 0,1 и 1 бар, предпочтительно, между 0,3 и 1 бар. Рабочее давление колонны диалкилкарбоната находится в диапазоне от 1 до 50 бар, предпочтительно, между 2 и 20 бар.

Пример проведения реакции разделения диалкилкарбоната и реакционного спирта по способу с двойным давлением показан на Фиг.3.

Еще один предпочтительный способ разделения азеотропных смесей реакционного спирта и диалкилкарбоната представляет собой гибридный способ. При гибридном способе разделение смеси двух веществ осуществляют, сочетая дистилляцию и мембранный процесс. При этом используют тот факт, что компоненты можно по меньшей мере частично разделить с помощью мембран ввиду их показателей полярности и различной молекулярной массы. В случае смеси реакционного спирта и диалкилкарбоната, как, например, метанола и диметилкарбоната, при использовании подходящих мембран с помощью диффузионного испарения и прохождения или пермеации пара, получают в качестве пермеата смесь, обогащенную реакционным спиртом, а в качестве ретентата - смесь с пониженным его содержанием. Если смесь обоих этих компонентов подают в колонну (колонну диалкилкарбоната), причем содержание реакционного спирта оказывается ниже азеотропного состава, соответствующего рабочему давлению этой колонны, то получают в качестве дистиллята смесь с содержанием реакционного спирта, существенно повышенным по

сравнению с потоком на входе, а в качестве кубового продукта - практически чистый диалкилкарбонат.

При работе по гибричному способу, состоящему из дистилляции и паровой пермеации, дистиллят отбирают из колонны в парообразном виде. Полученную таким образом парообразную смесь, при необходимости, после перегрева, подают на паровую пермеацию. Ее проводят при условиях, когда на стороне ретентата давление примерно соответствует рабочему давлению колонны, а на стороне пермеата давление ниже. При этом рабочее давление колонны находится в диапазоне от 1 до 50 бар, предпочтительно, между 1 и 20 и особо предпочтительно, между 2 и 10 бар. Давление на стороне пермеата находится между 0,05 и 2 бар. При этом на стороне пермеата получают богатую реакционным спиртом фракцию, с содержанием реакционного спирта по меньшей мере 70% масс., предпочтительно, по меньшей мере 90% масс., относительно общей массы фракции. Ретентат, который содержит меньше реакционного спирта по сравнению с дистиллятом колонны, при необходимости, конденсируют и снова подают в дистилляционную колонну.

В случае гибридного процесса, состоящего из дистилляции и диффузионного испарения, дистиллят отбирают из колонны в жидком виде. Полученную таким образом смесь, при необходимости, после нагревания, подают на диффузионное испарение. Его проводят при условиях, когда на стороне ретентата давление примерно соответствует рабочему давлению колонны или выше него, а на стороне пермеата давление ниже. При этом рабочее давление колонны находится в диапазоне от 1 до 50 бар, предпочтительно, между 1 и 20 и особо предпочтительно, между 2 и 10 бар. Давление на стороне пермеата находится между 0,05 и 2 бар. При этом на стороне пермеата получают богатую реакционным спиртом парообразную фракцию с содержанием реакционного спирта по меньшей мере 70% масс., предпочтительно, по меньшей мере 90% масс., относительно общей массы фракции. Жидкий ретентат, который содержит меньше реакционного спирта по сравнению с дистиллятом колонны, снова подают в дистилляционную колонну. Для испарения пермеата необходимо тепло, которое, возможно, не содержится в потоке, идущем на диффузионное испарение, в достаточном количестве. Поэтому мембранное разделение с помощью диффузионного испарения можно отапливать с помощью дополнительных теплообменников, причем они интегрированы или, при необходимости, размещены между несколькими этапами диффузионного испарения, подключенными последовательно.

В случае гибридного способа разделение диалкилкарбоната и реакционного спирта особо предпочтительно проводить с помощью сочетания дистилляции и паровой пермеации.

Пример исполнения разделения диалкилкарбоната и реакционного спирта с помощью гибридного процесса представлен на Фиг.4.

Вне зависимости от избранного способа разделения диалкилкарбоната и реакционного спирта условия процесса, например, давление и температуру, целесообразно выбирать так, чтобы можно было эффективно использовать теплоту конденсации, полученную в конденсаторе или конденсаторах последующих реакционных колонн и/или в, возможно, имеющемся промежуточном конденсаторе или промежуточных конденсаторах первой реакционной колонны.

Для этого рабочее давление и, следовательно, и температуру в дистилляционной колонне (колоннах) этапа разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта задают так, чтобы дистилляционную колонну (дистилляционные колонны) можно было

полностью или частично эксплуатировать с использованием теплоты конденсации, полученной в конденсаторе или конденсаторах последующих реакционных колонн и/или в, возможно, имеющемся промежуточном конденсаторе или промежуточных конденсаторах первой реакционной колонны. Для этого предпочтительно задавать рабочее давление в дистилляционной колонне (колоннах) этапа разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта так, чтобы температура испарения в кубовой части дистилляционной колонны (колонн) этапа разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта была ниже температуры конденсации в конденсаторе или конденсаторах последующих реакционных колонн и/или в, возможно, имеющемся промежуточном конденсаторе или промежуточных конденсаторах первой реакционной колонны.

Необходимое тепло для разделения реакционного спирта и диалкилкарбоната подают при температуре, находящейся между 100 и 300°C, предпочтительно, между 100 и 230, и особо предпочтительно, между 120 и 200°C. Чтобы обеспечить эффективную тепловую интеграцию с промежуточным конденсатором первой реакционной колонны или конденсаторами второй реакционной колонны, конденсацию в конденсаторе или конденсаторах последующих реакционных колонн и/или в, возможно, имеющемся промежуточном конденсаторе или промежуточных конденсаторах первой реакционной колонны, проводят при температуре, повышенной на величину от 1 до 100°C, предпочтительно, на величину от 2 до 50°C, а особо предпочтительно, на величину от 5 до 40°C.

Теплоту конденсации из конденсатора или конденсаторов последующих реакционных колонн и/или, возможно, имеющегося промежуточного конденсатора или промежуточных конденсаторов первой реакционной колонны при этом можно, например, полностью или частично использовать для предварительного нагрева потоков, направляемых в дистилляционную колонну (колонны), и/или для нагрева одной или нескольких участков колонны. В предпочтительных вариантах исполнения теплоту конденсации из конденсатора или конденсаторов последующих реакционных колонн и/или, возможно, имеющегося промежуточного конденсатора или промежуточных конденсаторов первой реакционной колонны частично используют для предварительного нагрева потока или потоков, направляемых в дистилляционную колонну (колонны) этапа разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта, а частично - для испарения в кубовой части дистилляционной колонны или колонн. В особо предпочтительной форме исполнения способа согласно изобретению, в которой в верхней части второй реакционной колонны применяют каскад по меньшей мере из двух, предпочтительно, из трех конденсаторов головной части, теплота конденсации из первого конденсатора этого каскада служит для испарения кубового продукта первой дистилляционной колонны или колонн этапа разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта, а теплота конденсации из второго конденсатора каскада - для предварительного нагрева потока или потоков, направляемых в дистилляционную колонну (колонны) этапа разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта.

Дистилляционную колонну (дистилляционные колонны) предпочтительно оснащают укрепляющей частью, имеющей от 5 до 40 теоретических тарелок для повышения концентрации реакционного спирта, и исчерпывающей частью, имеющей от 5 до 40 теоретических тарелок для повышения концентрации диалкилкарбоната.

Способ согласно изобретению предпочтительно осуществлять непрерывно.

Благодаря использованию теплоты конденсации из конденсатора или конденсаторов дополнительной реакционной колонны (колонн) и при необходимости,

промежуточного конденсатора или конденсаторов первой реакционной колонны отделение реакционного спирта от избыточного диалкилкарбоната можно проводить со значительным снижением энергопотребления. Мощность, направляемую на

5 Поэтомy существенное преимущество способа согласно изобретению по сравнению со способом, известным из уровня техники, состоит в существенном снижении энергопотребления при синтезе диарилкарбонатов либо алкиларилкарбонатов. В то же время способ можно реализовывать с незначительными материальными затратами, поскольку ввиду применения систем колонн нет необходимости в сложной

10 конструкции реактора со множеством отдельных, последовательно подключенных реакционных зон.

Способ согласно изобретению выборочно проиллюстрирован с помощью Фиг.1. На Фиг.1 представлен способ согласно изобретению без возможных последующих

15 этапов, например, дополнительных этапов реакции или дополнительной очистки в возможных последующих колоннах.

Фиг.1 изображает первый этап переэтерификации посредством реакционной ректификации с промежуточным конденсатором в общем, второй этап реакции, предназначенный для переэтерификации или же диспропорционирования

20 алкиларилкарбоната во второй реакционной колонне, и разделение смеси диалкилкарбоната и реакционного спирта, получаемой на первой реакционной колонне в качестве верхнего продукта, еще на одном этапе способа, включающем в себя по меньшей мере одну дистилляционную колонну.

Фиг.2 изображает особо предпочтительную форму исполнения первой реакционной колонны (реакционно-ректификационной колонны) с внешним размещением

30 промежуточного конденсатора и сочетанием с испарением диалкилкарбоната для возвращения получаемой теплоты конденсации.

Фиг.3 изображает предпочтительную форму исполнения разделения диалкилкарбоната и реакционного спирта по способу работы с двойным давлением.

Фиг.4 изображает предпочтительную форму исполнения разделения диалкилкарбоната и реакционного спирта по гибричному способу.

35 Фигуры служат иллюстративными примерами изобретения и не являются ограничением.

На Фиг. от 1 до 4 использованы следующие обозначения:

К1 Реакционная колонна алкиларилкарбоната (реакционная колонна ААС, первая реакционная колонна)

40 K_1C_{1-N} Конденсатор(ы) 1-N реакционной колонны ААС

K_1E_{1-N} Испарители от 1 до N реакционной колонны ААС

K_1IC_{1-N} Промежуточные конденсатор(ы) от 1 до N реакционной колонны ААС

K_1VT_1 Нижняя укрепляющая часть реакционной колонны ААС

45 K_1VT_N Верхняя укрепляющая часть реакционной колонны ААС

K_1W_1 Предварительный нагреватель/испаритель/перегреватель для потока, содержащего диалкилкарбонат

K_1W_2 Предварительный нагреватель/испаритель для потока исходных компонентов с ароматическим гидроксисоединением

50 K_1RZ Реакционная колонна реакционной колонны ААС

K_1E_{RZ1-N} Промежуточные испарители от 1 до N в области реакционной зоны реакционной колонны ААС

K_2 Реакционная зона диарилкарбоната (реакционная колонна DAC/вторая

реакционная колонна)

K_2C_{1-N} Конденсатор(ы) 1-N реакционной колонны DAC

K_2E_{1-N} Испарители от 1 до N реакционной колонны DAC

K_2VT Укрепляющая часть реакционной колонны DAC

K_2AT Искерпыывающая часть и реакционная зона реакционной колонны DAC

K_2E_{AT1-N} Промежуточный испаритель в отводе 2-й реакционной колонны

K_5 Дистилляционная колонна диалкилкарбоната (DAK)

K_5VT Укрепляющая часть DAK

K_5AT Искерпыывающая часть DAK

K_5W_1 Предварительный нагреватель/испаритель для потока, содержащего

реакционный спирт и диалкилкарбонат

K_5C_{1-N} Конденсатор(ы) 1-N колонны DAK

K_5E_{1-N} Испарители от 1 до N колонны DAK

K_5E_{AT1-N} Промежуточный испаритель в искерпыывающей части DAK

K_6 Дистилляционная колонна реакционного спирта (RAK)

K_6C_{1-N} Конденсатор(ы) от 1 до N колонны RAK

K_6E_{1-N} Испарители от 1 до N колонны RAK

K_6VT Укрепляющая часть RAK

K_6AT Искерпыывающая часть (отвод) RAK

M Мембранное разделение (паровая пермеация или диффузионное испарение)

MRC Конденсатор для ретентата после разделения на мембране

метилфенилкарбоната

MPC Конденсатор для пермеата после разделения на мембране

Кроме того, на Фиг. от 1 до 4 обозначены следующие потоки веществ:

1 Поток исходных компонентов, содержащий диалкилкарбонат

2 Поток исходных компонентов, содержащий ароматическое гидроксисоединение

3 Дистиллят второй реакционной колонны

4 Дистиллят первой реакционной колонны

5 Поток, содержащий диалкилкарбонат и реакционный спирт

6 Кубовый продукт первой реакционной колонны

7 Промежуточная продувка

8 Кубовый продукт второй реакционной колонны

9 Поток, содержащий алкиларилкарбонат и ароматическое гидроксисоединение

10 Вывод реакционного спирта

11 Поток, содержащий диалкилкарбонат, из дистилляционной колонны

диалкилкарбоната (K_5)

12 Дистиллят дистилляционной колонны реакционного спирта

13 Дистиллят дистилляционной колонны диалкилкарбоната

14 Поток, содержащий диалкилкарбонат и реакционный спирт

15 Поток, содержащий диалкилкарбонат, к первой реакционной колонне

16 Поток, содержащий ароматическое гидроксисоединение, к первой реакционной

колонне

17 Поток, содержащий диалкилкарбонат, после испарения

18 Поток с ароматическим гидроксисоединением после нагрева

19 Поток пара в головной части первой реакционной колонны

20 Жидкий сток из искерпыывающей части первой реакционной колонны

21 Жидкостно-паровая смесь из кубового испарителя первой реакционной колонны

22 Смесь паров из нижней укрепляющей части первой реакционной колонны

23 Конденсат промежуточного конденсатора (конденсаторов) первой реакционной колонны

24 Сток - смесь жидкостей из верхней укрепляющей части первой реакционной колонны

25 Флегма первой реакционной колонны

26 Остаточная смесь паров из конденсации первой реакционной колонны

27 Поток пара в верхней части второй реакционной колонны

28 Сток - смесь жидкостей из реакционной зоны или, возможно, исчерпывающей части второй реакционной колонны

29 Жидкостно-паровая смесь из кубового испарителя второй реакционной колонны

30 Флегма второй реакционной колонны

31 Поток пара в верхней части дистиляционной колонны (K5)

32 Флегма дистиляционной колонны (K5)

33 Смесь, подводимая к дистиляционной колонне (K5)

34 Дистиллят дистиляционной колонны на разделение на мембране (M)

35 Ретентат разделения на мембране (M) к конденсатору (MRC)

36 Жидкий ретентат в дистиляционную колонну (K5)

37 Пермеат разделения на мембране (M) к конденсатору (метилфенилкарбоната)

Фиг.1 представляет в числе прочего первую реакционную колонну K1, в которую в порядке переэтерификации в противотоке противоположно друг другу подают оба потока исходных компонентов, т.е., поток 16, содержащий ароматическое гидроксисоединение, и поток 15, содержащий диалкилкарбонат, в области реакционной зоны RZ и превращают их до алкиларилкарбонатов и незначительных долей диарилкарбонатов.

Содержащий диалкилкарбонат поток 15 может, в особенности в случае непрерывной реализации способа, содержать, кроме диалкилкарбоната, еще и части ароматического гидроксисоединения, получаемое при реакции алифатическое гидроксисоединение R^1 -ОН и/или R^2 -ОН (реакционный спирт), очень небольшие количества получаемого при переэтерификации алкиларилкарбоната и/или диарилкарбоната и синтезируемые в реакции нежелательные побочные продукты.

Содержащий диалкилкарбонат поток 15 может, например, содержать от 0 до 5% масс., предпочтительно, от 0,05 до 3% масс., а особо предпочтительно, от 0,05 до 2% масс. реакционного спирта, от 0 до 40% масс., предпочтительно, от 0 до 10% масс., особо предпочтительно, от 0 до 5% масс. ароматического гидроксисоединения, 0 до 5% масс. алкиларилкарбоната, 0 до 5% масс. диарилкарбоната и от 0 до 5% масс. прочих

образующихся во время реакции побочных соединений (как, например, алкилариловых эфиров) или содержащихся уже в исходных компонентах примесей, в каждом случае относительно общей массы потока, содержащего диалкилкарбонат.

Целесообразно, чтобы содержащий диалкилкарбонат поток 15 включал в себя от 50 до 100% масс. диалкилкарбоната, относительно общей массы потока, содержащего

диалкилкарбонат, причем доли отдельных компонентов, упомянутых выше, в сумме должны составлять 100% масс. Содержащий ароматическое гидроксисоединение поток 16 может, в особенности в случае непрерывной реализации способа, содержать, кроме ароматического гидроксисоединения еще и доли диалкилкарбоната,

получаемый при переэтерификации алкиларилкарбонат и/или диарилкарбонат, в очень незначительных количествах реакционный спирт и синтезируемые в реакции нежелательные побочные продукты. Содержание диалкилкарбоната может, например, составлять от 0 до 50% масс., содержание реакционного спирта - от 0 до 10% масс.,

предпочтительно, от 0 до 5% масс., содержание алкиларилкарбоната и диарилкарбоната в каждом случае от 0 до 10% масс., предпочтительно, от 0 до 5% масс., а содержание нежелательных побочных продуктов - от 0 до 5% масс., предпочтительно, от 0 до 1% масс., в каждом случае относительно общей массы потока, содержащего ароматическое гидроксисоединение. С содержащим ароматическое гидроксисоединение потоком 16 в реакционную колонну может, кроме того, поступать катализатор. В этом случае содержание катализатора составляет предпочтительно от 0 до 5% масс., относительно общей массы потока, содержащего ароматическое гидроксисоединение. Целесообразно, чтобы содержащий ароматическое гидроксисоединение поток 16 включал в себя от 50 до 100% масс. ароматического гидроксисоединения, относительно общей массы потока, содержащего ароматическое гидроксисоединение, причем доли отдельных компонентов, упомянутых выше, в сумме должны составлять 100% масс.

Содержащий диалкилкарбонат поток 15 перед подачей в колонну K1 частично или полностью испаряют и, при необходимости, перегревают. Содержащий ароматическое гидроксисоединение поток 16 перед подачей в колонну K1 нагревают и при этом, при необходимости, частично испаряют. Потоки исходных компонентов 17 и 18, в каждом случае после испарения и, при необходимости, перегрева, либо же после нагрева направляют в реакционной зоне RZ в противотоке друг другу, т.е., содержащий ароматическое гидроксисоединение поток 18 подают в верхний конец реакционной зоны RZ в нагретом, преимущественно жидком виде, а содержащий диалкилкарбонат поток 17 - в нижний конец реакционной зоны преимущественно в газообразном виде или, при необходимости, слегка перегретым. Получаемое по реакции алифатическое гидроксисоединение R¹-ОН и/или R²-ОН вместе с еще не прошедшим превращение диалкилкарбонатом отводят в головной части колонны в парообразном виде (19), а алкиларилкарбонат низкой летучести, вместе с еще не прошедшей превращение частью ароматического гидроксисоединения, диарилкарбонатом и, возможно, прочими соединениями низкой летучести отбирают в кубовой части колонны K1 (6). Энергию, необходимую для формирования желательного температурного профиля, можно подводить в кубовой части колонны через один или несколько испарителей K₁E_{1-N}. Для этого жидкую смесь (20), отходящую из отвода K₁AT, либо, при отсутствии отвода, из реакционной зоны K₁RZ, частично испаряют. В зависимости от исполнения испарителя на выходе его получают либо только пар, либо жидкостно-паровую смесь (поток 21). Пар, содержащийся в потоке 21, подают снизу в отвод (исчерпывающую часть, K₁AT), либо же, при отсутствии отвода, в реакционную зону K₁RZ. В области реакционной зоны возможен подвод дополнительного тепла с помощью дополнительных промежуточных испарителей K₁E_RZ_{1-N}. В размещенном между реакционной зоной K₁RZ и испарителем K₁E_{1-N} отводе K₁AT происходит повышение концентрации синтезированного алкиларилкарбоната и диарилкарбоната, причем уже в этой части колонны K1, благодаря понижению концентрации диалкилкарбоната, в усиленном виде начинается реакция диспропорционирования алкиларилкарбоната в диарилкарбонат.

В одной или нескольких расположенных между конденсатором (конденсаторами) K₁C_{1-N} и реакционной зоной K₁RZ укрепляющих частях происходит повышение концентрации синтезированного при реакции алифатического гидроксисоединения (реакционного спирта) и избыточного диалкилкарбоната. При этом следует задать в дистилляте 4 содержание ароматического гидроксисоединения (ароматических соединений) от 0 до 40% масс. предпочтительно, от 0 до 10% масс., особо

предпочтительно, от 0 до 5% масс., относительно общей массы дистиллята 4.

Укрепляющая часть разделена по меньшей мере на две секции, верхнюю и нижнюю укрепляющие части, причем между верхней укрепляющей частью $K_1 VT_N$ и нижней

укрепляющей частью $K_1 VT_1$ находится один или несколько промежуточных конденсаторов $K_1 IC_{1-N}$, предпочтительно - по меньшей мере один промежуточный конденсатор $K_1 IC_1$. Эти промежуточные конденсаторы $K_1 IC_{1-N}$ или этот

промежуточный конденсатор $K_1 IC_1$ конденсирует некоторую долю восходящих из нижней укрепляющей части $K_1 VT_1$ паров 22. Поступающая в промежуточный

конденсатор или промежуточные конденсаторы $K_1 IC_{1-N}$, предпочтительно - по меньшей мере один промежуточный конденсатор $K_1 IC_1$, парообразная смесь 22 содержит предпочтительно от 10 до 80% масс. ароматического гидроксисоединения.

Температура конденсации в промежуточном конденсаторе или промежуточных конденсаторах $K_1 IC_{1-N}$ поэтому, ввиду сравнительно большого количества

ароматического гидроксисоединения, существенно выше, чем температура конденсации в верхнем конденсаторе $K_1 C_{1-N}$ (N: конденсатор может быть

многоступенчатым). В зависимости от рабочего давления и положения профиля концентрации температура конденсации в промежуточном конденсаторе или

промежуточных конденсаторах может предпочтительно находиться в диапазоне от 100 до 300°C, особо предпочтительно, от 120 до 250°C, крайне предпочтительно, от 150 до 240°C, а в верхнем конденсаторе, предпочтительно в диапазоне от 0 до 250°C, особо предпочтительно, от 40 до 200°C. Получаемый в промежуточном

конденсаторе или промежуточных конденсаторах $K_1 IC_{1-N}$ конденсат 23, а также отходящая из расположенной над ним верхней укрепляющей части $K_1 VT_N$ жидкость 24 направляются в нижнюю укрепляющую часть $K_1 VT_1$. После промежуточного

конденсатора или промежуточных конденсаторов парообразная смесь попадает в верхнюю укрепляющую часть $K_1 VT_N$. Поступающий из верхней укрепляющей части

$K_1 VT_N$ пар 19 в наибольшей возможной степени конденсируется в конденсаторе или конденсаторах $K_1 C_{1-N}$, причем конденсат частично возвращается в виде флегмы в

верхнюю укрепляющую часть $K_1 VT_N$ (25), а частично его отбирают как поток дистиллята 4. Поток дистиллята 4 содержит в основном используемый в избытке

диалкилкарбонат и формирующийся во время реакции соответствующий алкиловый спирт R^1 -ОН и/или R^2 -ОН (реакционный спирт), а также, при необходимости, незначительные количества ароматического гидроксисоединения. Остаточную смесь паров из конденсатора или конденсаторов $K_1 C_{1-N}$ отбирают как поток паров 26.

Теплоту конденсации, высвобождающуюся в промежуточном конденсаторе или промежуточных конденсаторах $K_1 IC_{1-N}$, предпочтительно по меньшей мере в промежуточном конденсаторе $K_1 IC_1$, можно, как описано выше для способа согласно изобретению, прямо или косвенно возвращать в процесс (на Фиг.1 не показано).

В предпочтительной форме исполнения способа согласно изобретению теплоту конденсации, высвобождающуюся в промежуточном конденсаторе или промежуточных конденсаторах $K_1 IC_{1-N}$, предпочтительно - по меньшей мере в промежуточном конденсаторе $K_1 IC_1$, применяют для нагрева теплоносителя. Его, в свою очередь, используют для испарения и перегрева содержащего диалкилкарбонат потока 15, применяемого при переэтерификации в противотоке в реакционной колонне K1. В этой предпочтительной форме исполнения теплоту конденсации используют косвенным образом.

Другая предпочтительная форма осуществления переэтерификации в первой

реакционной колонне в присутствии по меньшей мере одного промежуточного конденсатора показана на Фиг.2. При этом промежуточный конденсатор или конденсаторы выполняют вне пределов первой реакционной колонны. Нагрев, испарение и, при необходимости, перегрев содержащего диалкилкарбонат потока 15 также осуществляют в промежуточном конденсаторе. При этом парообразную смесь нижней укрепляющей части K_1VT_1 направляют к промежуточному конденсатору или промежуточным конденсаторам K_1IC_{1-N} , предпочтительно - по меньшей мере одному промежуточному конденсатору K_1IC_1 , где она частично конденсируется. Получаемый при этом конденсат 23 снова направляют в нижнюю укрепляющую часть K_1VT_1 , а не прошедшие конденсацию пары - в верхнюю укрепляющую часть K_1VT_N . Во всем остальном способ, показанный на Фиг.2, соответствует представленному на Фиг.1. Поэтому данные выше пояснения к Фиг.1 действительны.

Согласно Фиг.1 кубовый продукт 6 первой реакционной колонны $K1$ подают во вторую реакционную колонну $K2$. Он может содержать от 0-60% масс. диарилкарбоната, 5-80% масс. алкиларилкарбоната, 5-95% масс. ароматического гидроксисоединения, 1-80% масс. диалкилкарбоната, 0-5% масс. катализатора и 0-5% масс. остальных получаемых по реакции побочных соединений (как, например, алкиларилловых эфиров) или содержащихся уже в исходных компонентах примесей, в каждом случае относительно общей массы потока кубового продукта 6. Данные в процентах приведены относительно общей массы потока кубового продукта 6, причем доли отдельных компонентов, упомянутых выше, в сумме должны составлять 100% масс.

В дополнение к кубовому продукту первой реакционной колонны, во вторую колонну можно подавать еще по меньшей мере один содержащий алкиларилкарбонат поток 9. Этот поток 9 может, например, иметь начало на еще одном этапе обработки (очистки) диарилкарбоната, как, например, поступать из дистилляционной колонны.

Он может содержать 0-10% масс. диарилкарбоната, 10-100% масс. алкиларилкарбоната, 0-90% масс. ароматического гидроксисоединения, 0-20% масс. диалкилкарбонат и 0-20% масс. остальных получаемых по реакции побочных соединений (как, например, алкиларилловых эфиров) или содержащихся уже в исходных компонентах примесей, в каждом случае относительно общей массы содержащего диалкилкарбонат потока. Данные в процентах приведены относительно общей массы потока 9, причем доли отдельных компонентов, упомянутых выше, в сумме должны составлять 100% масс.

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

Получаемый при переэтерификации реакционный спирт R^1-OH и/или R^2-OH вместе с еще не прошедшим превращение или высвобожденным при диспропорционировании диалкилкарбонатом и не прошедшим превращения ароматическим гидроксисоединением отбирают в головной части $K2$ в парообразном состоянии (27), а алкиларилкарбонат низкой летучести, вместе с еще не прошедшей превращение частью ароматического гидроксисоединения, диарилкарбонатом и, возможно, прочими соединениями низкой летучести отбирают в кубовой части второй реакционной колонны $K2$ (8).

Энергию, необходимую для формирования желательного температурного профиля, можно подводить в кубовой части колонны через один или несколько испарителей K_2E_{1-N} . Для этого жидкую смесь (28), отходящую из реакционной зоны, частично исполняют В зависимости от исполнения испарителя на выходе его получают либо только пар, либо жидкостно-паровую смесь (поток 29). Пар, содержащийся в

потоке 29, подают снизу в отвод (исчерпывающую часть, K_2AT), который одновременно выполняет функцию реакционной зоны и состоит из нескольких секций. В области реакционной зоны возможен подвод дополнительного тепла с помощью дополнительных промежуточных испарителей K_2E_{AT1-N} . В реакционной зоне K_2AT и в испарителе K_2E_{1-N} происходят как реакция (переэтерификация и/или предпочтительно диспропорционирование), так и разделение образовавшихся легкокипящих продуктов реакции (реакционного спирта и диалкилкарбоната) и ароматического гидроксисоединения.

В размещенной между конденсатором (конденсаторами) K_2C_{1-N} и реакционной зоной K_2AT укрепляющей части K_2VT происходит снижение содержания тяжелокипящих компонентов, как, например, алкиларилкарбоната или диарилкарбоната. При этом в дистилляте 3 задают содержание алкиларилкарбоната в 0-20% масс., предпочтительно, от 0 до 5% масс., особо предпочтительно, от 0 до 2% масс., от общей массы дистиллята 3. Аналогично первой реакционной колонне, укрепляющая часть может быть выполнена с одним или несколькими промежуточными конденсаторами. В предпочтительной форме исполнения, представленной на Фиг.2, укрепляющая часть K_2 выполнена, однако, без промежуточного конденсатора (конденсаторов).

Конденсатор или конденсаторы K_2C_{1-N} , в особо предпочтительной форме исполнения - каскад конденсаторов, в верхней части K_2 конденсируют некоторую долю отходящих из укрепляющей части K_2VT паров 27. Поступающая в конденсатор или конденсаторы K_2C_{1-N} парообразная смесь 27 предпочтительно содержит 10-90% масс. ароматического гидроксисоединения. Температура конденсации в конденсаторе или конденсаторах K_2C_{1-N} поэтому, ввиду сравнительно большого количества ароматического гидроксисоединения, относительно высока. В зависимости от рабочего давления и состава парообразной смеси 27 температура конденсации в конденсаторе или конденсаторах может предпочтительно находиться в диапазоне от 100 до 300°C, особо предпочтительно, от 120 до 250°C, крайне предпочтительно, от 150 до 240°C. Конденсат частично снова возвращают в виде флегмы в укрепляющую часть K_2VT , а частично отбирают в виде потока дистиллята 3.

Поток дистиллята 3 содержит в основном ароматические гидроксисоединения и небольшие количества реакционного спирта, предпочтительно, от 0-5% масс.

Дистиллят первой реакционной колонны (4), при необходимости, вместе с другими потоками, содержащими реакционный спирт и диалкилкарбонат (5 и/или 12), при необходимости, после нагрева и/или частичного испарения, подают в дистилляционную колонну K_5 (дистилляционную колонну диалкилкарбоната) для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося реакционного спирта, причем полученный поток 11, содержащий диалкилкарбонат, снова вводят в содержащий диалкилкарбонат поток подачи 15 первой реакционной колонны, а отделенный реакционный спирт выводят из процесса (10). При этом поток 5 может, например, иметь начало в других этапах очистки или отделения побочных продуктов.

Если реакционный спирт и диалкилкарбонат образуют азеотропную смесь, то в качестве дистиллята (13) дистилляционной колонны K_5 получают предпочтительно азеотропную смесь. Для полного разделения реакционного спирта и диалкилкарбоната тогда необходим по меньшей мере еще один этап разделения.

Если реакционный спирт и диалкилкарбонат азеотропную смесь не образуют, то в качестве дистиллята предпочтительно получают реакционный спирт с содержанием 95-100% масс.

В качестве кубового продукта дистиляционной колонны K5 отбирают смесь, содержащую диалкилкарбонат, с долей реакционного спирта менее 5% масс.

Дистиляционная колонна диалкилкарбоната K5 имеет укрепляющую часть, включающую предпочтительно, 5-40 теоретических тарелок для повышения концентрации реакционного спирта, и исчерпывающую часть, включающую предпочтительно, 5-40 теоретических тарелок для повышения концентрации диалкилкарбоната.

Энергию, необходимую для дистиляции в дистиляционной колонне диалкилкарбоната, в числе прочего можно подводить в кубовой части колонны через один или несколько испарителей K_5E_{1-N} . В области отвода K_5AT можно посредством промежуточного испарителя $K_5E_{AT_{1-N}}$ подводить тепло.

Конденсатор или конденсаторы K_5C_{1-N} конденсируют отходящие из укрепляющей части K_5VT пары 31. Конденсат частично снова возвращают в виде флегмы 32 в укрепляющую часть K_5VT , а частично отбирают в виде потока дистиллята 13.

Поток дистиллята 13 содержит реакционный спирт и диалкилкарбонат примерно в азеотропном сочетании. Если реакционный спирт и диалкилкарбонат азеотропную смесь не образуют, то в качестве дистиллята получают практически чистый реакционный спирт.

Рабочее давление дистиляционной колонны диалкилкарбоната (K5) задают так, чтобы ее можно было эксплуатировать с помощью теплоты, отводимой из процесса переэстерификации. Для того предпочтительно использовать теплоту конденсации из промежуточного конденсатора первой реакционной колонны и/или конденсатора или конденсаторов второй реакционной колонны. Предпочтительно задавать рабочее давление в колонне K5 так, чтобы температура испарения в кубовой части колонны K5 была ниже температуры конденсации в промежуточном конденсаторе первой реакционной колонны и/или конденсаторе или конденсаторах второй реакционной колонны.

Если реакционный спирт и диалкилкарбонат в условиях, заданных в дистиляционной колонне K5, образуют азеотропную смесь, что ее можно разделить с помощью ректификации с вытеснителем или экстракционной ректификации, по способу работы с двойным давлением или путем сочетания ректификации и разделения на мембране. Особо предпочтительно применять для разделения реакционного спирта и диалкилкарбоната работу с двойным давлением, пояснение которой в качестве примера также дано на основании Фиг.1 и 3.

Если дистиллят дистиляционной колонны K5 азеотропного состава не имеет, то его подают еще в одну колонну (дистиляционную колонну реакционного спирта (RAK); K6 на Фиг.1 и 3), которая работает при рабочем давлении, меньшем, чем таковое дистиляционной колонны K5. Благодаря различию в рабочем давлении азеотропный состав смещается в сторону более низкого содержания реакционного спирта. В качестве кубового продукта 10 дистиляционной колонны K6 получают реакционный спирт с чистотой 90-100% масс., а в качестве дистиллята K6 - смесь с примерно азеотропным составом. Работающая при более низком рабочем давлении колонна K6 в особо предпочтительной форме исполнения действует благодаря теплоте конденсации верхнего конденсатора или конденсаторов колонны K5.

Дистиляционная колонна реакционного спирта (RAK) K6 имеет укрепляющую часть K_6VT , включающую 5-40 теоретических тарелок для повышения концентрации реакционного спирта, и исчерпывающую часть K_6AT , включающую 5-40 теоретических тарелок для повышения концентрации диалкилкарбоната.

Кроме того, также целесообразно разделение азеотропной смеси реакционного спирта и диалкилкарбоната посредством гибридного способа в виде сочетания ректификации и разделения на мембране (ср. Фиг.4). При этом дистилят из К5 подают на разделение на мембране М, которое в различных формах исполнения уже было описано выше. При этом на стороне пермеата получают богатую реакционным спиртом фракцию 37 с содержанием реакционного спирта по меньшей мере 70% масс., предпочтительно - по меньшей мере 90% масс., относительно общей массы фракции и конденсируют ее в конденсаторе метилфенилкарбоната. Ретентат 35, который содержит уменьшенную долю реакционного спирта по сравнению с дистилятом колонны К5, конденсируют в конденсаторе МРС и предпочтительно возвращают в дистиляционную колонну К5 (36).

Нижеследующие примеры предназначены для иллюстративного пояснения изобретения и не носят характер ограничения.

Примеры

Пример 1 (согласно изобретению)

В первую реакционную колонну, включающую в себя

- Верхнюю укрепляющую часть (K_1VT_2) с 4 теоретическими тарелками
- Промежуточный конденсатор (K_1IC_1)
- Нижнюю укрепляющую часть (K_1VT_1) с 4 теоретическими тарелками
- Реакционную зону (K_1RZ) с 30 реакционными тарелками (объем: 12 л), причем 3 тарелки оснащены нагревательными элементами ($K_1E_RZ_{1-3}$), и
- Исчерпывающую часть K_1AT с 6 тарелками (объем: 12 л),

в верхнем конце реакционной зоны подают 400 кг/ч смеси из 85,4% масс. фенола, 9,2% масс. диметилкарбоната, 3,2% масс. дифенилкарбоната, 1,5% масс. титантетрафенолята, 0,3% масс. анизола, 0,3% масс. метилфенилкарбоната и 0,1% масс. метанола. В нижний конец реакционной зоны подают 539,6 кг/ч перегретой на 5°C паровой смеси из 98,8% масс. диметилкарбоната, 0,9% масс. фенола, 0,2% масс. анизола и 0,1% масс. метанола.

При этом в кубовой части колонны получают 456,9 кг/ч смеси продуктов из 51% масс. фенола, 27,3% масс. метилфенилкарбоната (124,7 кг/ч), 11,9% масс. дифенилкарбоната (54,3 кг/ч), 8,1% масс. диметилкарбоната, 0,4% масс. анизола и 1,3% масс. титантетрафенолята.

Первая реакционная колонна работает при давлении в головной части (выше K_1VT_2) 3,6 бар и с флегмовым числом 1,15. При этом в кубовой части колонны задана температура 230°C, а в реакционной зоне - средняя температура реакции 215°C.

Испаритель кубовой части K_1E_1 и промежуточные испарители $K_1E_RZ_1$ - $K_1E_RZ_3$ в реакционной зоне работают на обогреваемом пару с давлением 35 бар, причем в качестве испарителя кубовой части K_1E_1 используют испаритель с естественным оборотом, а в качестве промежуточных испарителей на реакционных тарелках - интегрированные нагревательные регистры. Температура на входе в промежуточный конденсатор составляет 205°C, температура на выходе 193°C, а мощность на охлаждение - 57 кВт. Получаемую при промежуточной конденсации теплоту можно использовать для создания нагревательного пара с давлением 8 бар (температура точки росы: 170,4°C). Мощность подогрева, необходимая для испарения потока, содержащего диметилкарбонат, составляет 52 кВт. Испарение и перегрев диметилкарбоната происходят при температуре 135-152°C, что означает, что для применения пара, используемого в промежуточном конденсаторе, нет препятствий.

Кубовый продукт первой реакционной колонны подают на вторую реакционную

колонну, содержащую

- Укрепляющую часть (K_2VT) с 10 теоретическими тарелками
- Исчерпывающую часть, включая реакционную зону (K_2AT), с 22 теоретическими тарелками

В верхний конец реакционной зоны (K_2AT).

Дополнительно подают 81,9 кг/ч смеси из 69,9% масс. метилфенилкарбоната, 28,3% масс. фенола, 1,2% масс. диметилкарбоната, 0,5% масс. дифенилового эфира и 0,1% масс. дифенилкарбоната, в нижнюю половину отвода (K_2AT).

При этом в кубовой части второй реакционной колонны получают 236,6 кг/ч смеси продуктов из 62,8% масс. дифенилкарбоната, 24,2% масс. метилфенилкарбоната, 9,8% масс. фенола, 0,4% масс. диметилкарбоната, 2,6% масс. титантетрафенолята и 0,2% масс. дифенилового эфира.

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

Паровую смесь, поступающую из второй реакционной колонны, конденсируют лишь частично, так что после конденсации отбирают 59,5 кг/ч парообразного потока продуктов в целях вывода среднекипящих побочных соединений, в частности, анизола. Этот парообразный поток продуктов содержит 59,8% масс. диметилкарбоната, 38,2% масс. фенола, 1,6% масс. метанола, 0,3% масс. анизола и 0,1% масс. метилфенилкарбоната.

Вторая реакционная колонна работает при давлении в головной части (выше K_2VT) 1 бар и с флегмовым числом 0,65. Благодаря использованию в укрепляющей и исчерпывающей частях структурированных пакетов, потеря давления в колонне менее 50 мбар. Отходящая из реакционной зоны смесь имеет температуру 198°C, ее подают на двухступенчатое испарение. Температура на выходе с первого этапа испарения составляет 209, а после второго этапа испарения - 230°C. В качестве испарителя на первом этапе используют испаритель с естественной циркуляцией, а на втором этапе - испаритель с паровым пространством. Общая мощность испарителя составляет 66,4 кВт.

Конденсацию смеси паров, отобранных в головной части второй реакционной колонны, проводят в 3 этапа, а именно: на первом этапе при 174 - 165°C (46 кВт), на втором этапе при 165 - 155°C (17 кВт), а на третьем этапе при 155 - 154°C (1 кВт). Теплоту конденсации 1-го и 2-го этапа используют для разделения смеси диметилкарбоната и метанола.

Дистиллят первой реакционной колонны (486,6 кг/ч) содержит 90,6% масс. диметилкарбоната, 8,2% масс. метанола, 1% масс. фенола и 0,2% масс. анизола, и его, вместе с еще одним потоком (36,6 кг/ч), содержащим 97,3% масс. диметилкарбоната и 2,7% масс. метанола, на последующую переработку, включающую две дистилляционные колонны, в целях отделения метанола от диметилкарбоната.

В качестве продуктов отделения метанола получают 482 кг/ч фракции диметилкарбоната с 98,75% масс. диметилкарбоната, 1% масс. фенола, 0,2% масс. анизола и 0,05% масс. метанола и 41 кг/ч метаноловой фракции, с 99,5% масс. метанола и 0,5% масс. диметилкарбоната.

Поскольку метанол и диметилкарбонат образуют азеотропную смесь, проводят разделение смеси с использованием метода двойного давления. При этом смесь сначала нагревают в предварительном нагревателе до 137°C, частично испаряя, а затем в первой дистилляционной колонне (K_5) - также обозначаемой как

дистилляционная колонна диметилкарбоната - сначала разлагают на вышеупомянутую фракцию диметилкарбоната в качестве кубового продукта и фракцию с примерно азеотропным составом (113,4 кг/ч), с 76,1% масс. метанола и 23,9% масс. диметилкарбоната в качестве дистиллята.

Дистилляционная колонна диметилкарбоната работает под давлением в головной части 5,5 бар и с флегмовым числом 1,2; она оснащена укрепляющей частью с 16 теоретическими тарелками и исчерпывающей частью, имеющей 7 теоретических тарелок.

При этом в кубовой части колонны получают температуру 154,2°C. Необходимая теплота (мощность) испарения составляет 59 кВт. Испарение кубового продукта происходит в двух испарителях с естественной циркуляцией, причем обмен большей части тепла (46 кВт) происходит в циркуляционном испарителе, который одновременно выполняет функцию первого конденсатора второй реакционной колонны. Остальную теплоту испарения подают во второй циркуляционный испаритель с помощью обогревающего пара.

Теплообменник для предварительного нагрева потока подачи дистилляционной колонны диметилкарбоната одновременно выполняет функцию второго конденсатора второй реакционной колонны, причем количество передаваемой теплоты 17 кВт составляет.

Во второй дистилляционной колонне (К6) - также обозначаемой как дистилляционная колонна метанола - которая работает при давлении в головной части, составляющем 700 мбар и флегмовом числе 2,3, в качестве кубового продукта отделяют метанол (41 кг/ч; MeOH/диметилкарбонат 99,5/0,5% масс.). Дистиллят (72,3 кг/ч) с 62,4% масс. метанола и 37,6% масс. диметилкарбоната снова подают в дистилляционную колонну диметилкарбоната.

Эффективность разделения дистилляционной колонны метанола составляет 30 теоретических тарелок, которые поровну распределены между укрепляющей и исчерпывающей частью.

Теплоту, необходимую для испарителя дистилляционной колонны метанола (49 кВт), получают посредством конденсации паров из дистилляционной колонны диметилкарбоната. Конденсатор дистилляционной колонны диметилкарбоната одновременно выполняет, таким образом, функцию испарителя дистилляционной колонны метанола.

Пример впечатляющим образом демонстрирует, сколь значительно можно снизить энергопотребление при производстве дифенилкарбоната благодаря эффективной тепловой интеграции.

Так, в первой реакционной колонне, благодаря применению промежуточного конденсатора потребности в теплоте, включая нагрев и испарение исходных компонентов, испарение в кубовой части колонны и обогрев реакционной зоны, снижены с 183,3 до 131,3 кВт, то есть, на 28,4%. Одновременно потребление хладагента уменьшено с 183,2 до 126,2 кВт, что означает на 31,1%.

Благодаря тепловой интеграции второй реакционной колонны с разделением смеси метанола и диметилкарбоната потребность в подогревательном агенте для разделения метанола и диметилкарбоната падает с 76 кВт до 13 кВт, то есть, на 83%.

Одновременно потребление хладагента во второй реакционной колонне уменьшено с 64 до 1 кВт, то есть, на 98,4%.

Пример 2 (согласно изобретению)

При условиях, в остальном соответствующих примеру 1, первую реакционную

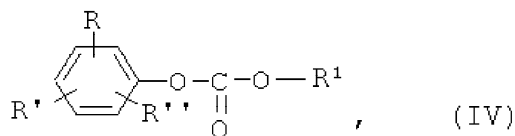
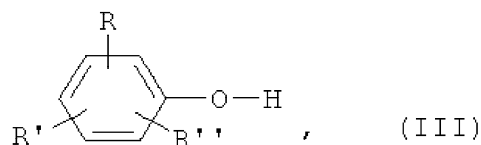
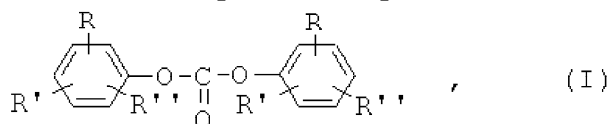
колонну эксплуатируют без промежуточного конденсатора.

Тем не менее, благодаря тепловой интеграции второй реакционной колонны с разделением смеси метанола и диметилкарбоната потребность в отопительном агенте для разделения метанола и диметилкарбоната также падает с 76 кВт до 13 кВт, то есть, на 83%. Одновременно потребление хладагента во второй реакционной колонне уменьшено с 64 до 1 кВт, то есть, на 98,4%.

Следовательно, благодаря применению способа согласно изобретению возможна экономия значительных количеств энергии.

Формула изобретения

1. Способ получения по меньшей мере одного диарилкарбоната формулы (I) и/или алкиларилкарбоната формулы (IV) из по меньшей мере одного диалкилкарбоната и по меньшей мере одного ароматического гидроксисоединения формулы III,



где R, R' и R'' независимо друг от друга означают атом водорода, линейный или разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода, арил с 6-34 атомами углерода или галогенный остаток, причем R может означать также группу -COO-R''', в которой R''' может означать атом водорода, линейный или разветвленный алкил с 1-34 атомами углерода, алкокси с 1-34 атомами углерода, циклоалкил с 5-34 атомами углерода, алкиларил с 7-34 атомами углерода или арил с 6-34 атомами углерода, а R¹ является линейным или разветвленным алкилом с 1-34 атомами углерода, в котором

(а) диалкилкарбонат или диалкилкарбонаты в присутствии по меньшей мере одного катализатора переэтерификации подвергают взаимодействию с ароматическим гидроксисоединением или ароматическими гидроксисоединениями в первой реакционной колонне, содержащей по меньшей мере одну укрепляющую часть в головной части колонны и по меньшей мере одну реакционную зону под укрепляющей частью, которая содержит по меньшей мере две секции,

(b) пар, отходящий в головной части первой реакционной колонны, полностью или частично конденсируют по меньшей мере в одном конденсаторе,

(с) кубовый продукт первой реакционной колонны подают по меньшей мере в еще одну реакционную колонну, содержащую по меньшей мере одну укрепляющую часть в головной части колонны и по меньшей мере одну реакционную зону под укрепляющей частью, и подвергают его в этой колонне (в этих колоннах) последующему превращению,

(d) не прошедший превращение в реакционных колоннах или образовавшийся во

время реакции диалкилкарбонат полностью или частично отделяют от алкилового спирта, образовавшегося во время реакции, по меньшей мере еще на одном этапе способа, включающем в себя по меньшей мере одну дистилляционную колонну, и

(е) отделенный на этапе (d) диалкилкарбонат, при необходимости, после последующей очистки, снова подают в первую реакционную колонну,

отличающийся тем, что дополнительная реакционная колонна (дополнительные реакционные колонны) оснащена (оснащены) одним или несколькими конденсаторами, и что теплоту конденсации, образующуюся при конденсации в этих конденсаторах, прямо или косвенно возвращают в процесс.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что по меньшей мере одна укрепляющая часть первой реакционной колонны оснащена по меньшей мере одним промежуточным конденсатором, и теплоту конденсации, образующуюся благодаря конденсации в этом промежуточном конденсаторе, прямо или косвенно возвращают в процесс.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что промежуточный конденсатор или промежуточные конденсаторы выполняют интегрированными в первую реакционную колонну или как отдельный промежуточный конденсатор или промежуточные конденсаторы за пределами колонны.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что укрепляющая часть первой реакционной колонны, которая оснащена по меньшей мере одним промежуточным конденсатором, разделена на верхнюю и нижнюю укрепляющую часть, нижняя из которых находится под промежуточным конденсатором, а верхняя укрепляющая часть - над промежуточным конденсатором.

5. Способ по п.4, отличающийся тем, что промежуточный конденсатор или промежуточные конденсаторы и верхнюю укрепляющую часть выполняют интегрированными в первую реакционную колонну или как отдельное устройство за пределами колонны.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что конденсатор или конденсаторы последующих реакционных колонн или реакционной колонны представляют собой один или несколько конденсаторов в головной части последующих реакционных колонн или реакционной колонны.

7. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в конденсаторе или конденсаторах прочих реакционных колонн и/или, возможно, в имеющемся промежуточном конденсаторе (конденсаторах) первой реакционной колонны, прямо или косвенно, полностью или частично применяют для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта.

8. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что теплоту конденсации, образующуюся благодаря конденсации в конденсаторе или конденсаторах прочих реакционных колонн, предпочтительно - второй реакционной колонны, и/или, возможно, в имеющемся промежуточном конденсаторе (конденсаторах) первой реакционной колонны, прямо или косвенно, частично используют для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового спирта, а частично для испарения подаваемого в первую реакционную колонну диалкилкарбоната.

9. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что теплоту конденсации, образующуюся благодаря конденсации в конденсаторе или конденсаторах прочих реакционных колонн, прямо или косвенно, полностью или частично используют для отделения диалкилкарбоната от образовавшегося во время реакции алкилового

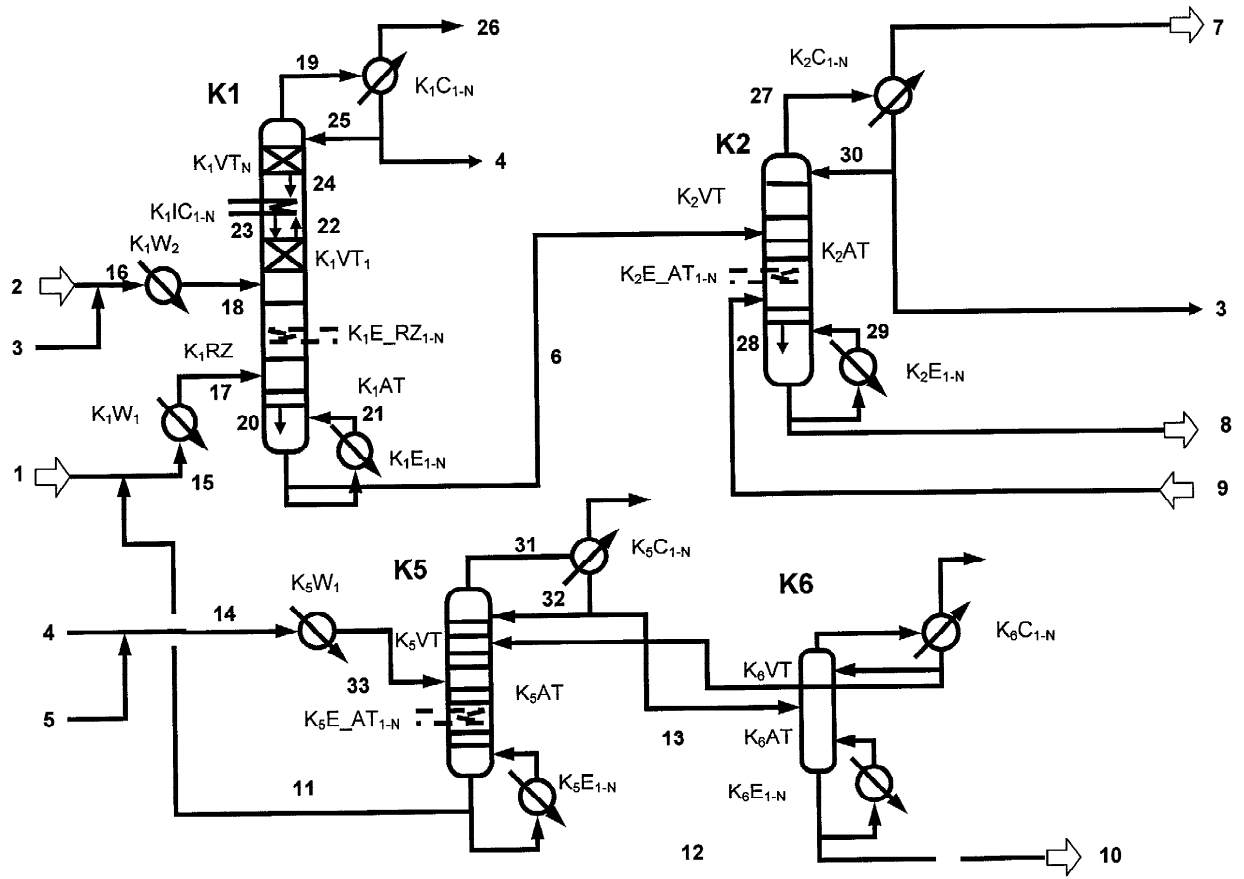
спирта, а теплоту конденсации, полученную благодаря конденсации в промежуточном конденсаторе (конденсаторах) первой реакционной колонны, прямо или косвенно, полностью или частично используют для испарения подаваемого в первую реакционную колонну диалкилкарбоната.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что температура в реакционной зоне первой реакционной колонны находится в диапазоне от 100 до 300°C, особо предпочтительно от 120 до 250°C, крайне предпочтительно от 150 до 240°C, температура в реакционной зоне последующих реакционных колонн в диапазоне от 100 до 300°C,

предпочтительно от 120 до 270°C, особо предпочтительно от 180 до 250°C, давление в реакционной зоне первой реакционной колонны в диапазоне от 0,5 до 20 бар, предпочтительно от 0,8 до 15 бар, особо предпочтительно от 0,9 до 10, а давление в реакционной зоне последующих реакционных колонн в диапазоне от 0,05 до 20 бар, предпочтительно от 0,1 до 10 бар, особо предпочтительно от 0,2 до 5 бар.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что в случае диарилкарбоната это дифенилкарбонат, и в случае диалкилкарбоната это диметилкарбонат или диэтилкарбонат, а в случае ароматического гидроксисоединения это фенол.

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что пар, получаемый в головной части первой реакционной колонны, содержит смесь диалкилкарбоната и образовавшегося во время реакции алкилового спирта, а после конденсации в головной части первой реакционной колонны его полностью или частично направляют еще на один этап процесса для разделения диалкилкарбоната и алкилового спирта.



Фиг. 1

