



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I850807 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：111139881

(22)申請日：中華民國 111 (2022) 年 10 月 20 日

(51)Int. Cl. : C07C68/06 (2020.01)

C07C68/08 (2006.01)

C07C69/96 (2006.01)

(30)優先權：2021/10/21 日本

2021-172658

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：赤塚健司 AKATSUKA, KENJI (JP)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

TW 201141832A

審查人員：杜玟玟

申請專利範圍項數：5 項 圖式數：5 共 74 頁

(54)名稱

碳酸二苯酯的製造方法

(57)摘要

本發明關於一種碳酸二苯酯的製造方法，係包含下列步驟：第 1 精製步驟，係將含有由特定步驟所得的碳酸二苯酯之反應混合物連續地導入至高沸點物質分離塔 A，連續地蒸餾分離成含有碳酸二苯酯的塔頂成分(A_T)及含有觸媒的塔底成分(A_B)；特定的第 2 精製步驟；及特定的 2 個循環步驟；其中，高沸點物質分離塔 A 之塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質之質量濃度比(DPC/HB)為 0.1 至 1.0，且碳酸二苯酯與觸媒之質量濃度比(DPC/觸媒)為 1.0 至 10.0。

The present invention relates to a method of producing diphenyl carbonate, which includes the following steps: a first purification step of continuously introducing a reaction mixture that contains diphenyl carbonate obtained by a specific process into a high-boiling-point substance separation tower A, and continuously distilling to separate into a tower top component (A_T) containing diphenyl carbonate and a tower bottom component (A_B) containing a catalyst; a specific second purification step; and two specific types of circulation step; wherein in the high-boiling-point substance separation tower A, a diphenyl carbonate and a high-boiling-point substance in the tower bottom component (A_B) has a mass concentration ratio (DPC/HB) of 0.1 to 1.0, and a diphenyl carbonate and a catalyst has a mass concentration ratio (DPC/Catalyst) of 1.0 to 10.0.

I850807

【發明摘要】

【中文發明名稱】 碳酸二苯酯的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD OF PRODUCING DIPHENYL CARBONATE

【中文】

本發明關於一種碳酸二苯酯的製造方法，係包含下列步驟：第1精製步驟，係將含有由特定步驟所得的碳酸二苯酯之反應混合物連續地導入至高沸點物質分離塔A，連續地蒸餾分離成含有碳酸二苯酯的塔頂成分(A_T)及含有觸媒的塔底成分(A_B)；特定的第2精製步驟；及特定的2個循環步驟；其中，高沸點物質分離塔A之塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質之質量濃度比(DPC/HB)為0.1至1.0，且碳酸二苯酯與觸媒之質量濃度比(DPC/觸媒)為1.0至10.0。

【英文】

The present invention relates to a method of producing diphenyl carbonate, which includes the following steps: a first purification step of continuously introducing a reaction mixture that contains diphenyl carbonate obtained by a specific process into a high-boiling-point substance separation tower A, and continuously distilling to separate into a tower top component (A_T) containing diphenyl carbonate and a tower bottom component (A_B) containing a catalyst; a specific second purification step; and two specific types of circulation step; wherein in the high-boiling-point substance separation tower A, a diphenyl carbonate and a high-boiling-point substance in the tower bottom component (A_B) has a mass concentration ratio (DPC/HB) of 0.1 to 1.0,

and a diphenyl carbonate and a catalyst has a mass concentration ratio (DPC/Catalyst) of 1.0 to 10.0.

【指定代表圖】 無指定代表圖

【代表圖之符號簡單說明】 無

【特徵化學式】 無

【發明說明書】

【中文發明名稱】 碳酸二苯酯的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD OF PRODUCING DIPHENYL CARBONATE

【技術領域】

【0001】 本發明係有關碳酸二苯酯的製造方法。

【先前技術】

【0002】 在均相觸媒的存在下以碳酸二烷酯及酚作為原料的酯交換反應所得的反應混合物中，通常含有各種反應副產物，尤其在使用碳酸二苯酯作為酯交換法中之聚碳酸酯的原料時，若在該碳酸二苯酯中未使沸點比目的之碳酸二苯酯還高的高沸點副產物（該高沸點副產物係柳酸苯酯、吡酮(xanthone)、甲氧基苯甲酸苯酯、1-苯氧基羰基-2-苯氧基羧基-伸苯基等）降低至充分程度以下的话，則會成為著色或物性降低之原因。因此，以盡可能減少此等雜質為較佳。就解決此課題之方法而言，例如專利文獻1提案了一種方法，其係由環狀碳酸酯及酚來製造高純度的碳酸二苯酯(其係在製造高品質/高性能的芳香族聚碳酸酯時為必要者)，其中，該方法包括下列步驟：步驟(I)，係使用具有特定結構的反應蒸餾塔來製造碳酸二烷酯及二醇類；步驟(II)，係使用具有特定結構的2個反應蒸餾塔來製造碳酸二苯酯；以及步驟(III)，係對此而使用高沸點物質分離塔A及碳酸二苯酯精製塔B來取得高純度的碳酸二苯酯；藉由該方法，而可在工業上大量(例如每小時1公噸以上)且長期間(例如1000小時以上，較佳為3000小時以上，更佳為5000小時以上)穩定地製造出高純度的碳酸二苯酯。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

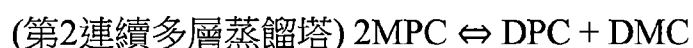
【0003】

[專利文獻1] 國際公開第2007/072705號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0004】 在專利文獻1所記載的方法中，在第1連續多層蒸餾塔中，係於觸媒的存在下使碳酸烷酯(例如碳酸二甲酯(DMC))與酚(PhOH)進行反應而生成碳酸烷基芳酯(例如碳酸甲基苯酯(MPC))及脂肪族醇類(例如甲醇(MeOH))，在第2連續多層蒸餾塔中，係藉由碳酸烷基芳酯(例如碳酸甲基苯酯(MPC))之歧化反應而生成碳酸二芳酯(例如碳酸二苯酯(DPC))及碳酸二烷酯(例如碳酸二甲酯(DMC))。例如由以下的反應式所示。



在歧化反應後，藉由高沸點物質分離塔A及碳酸二苯酯精製塔B，來將含有碳酸二芳酯(例如碳酸二苯酯(DPC))的第2連續多層蒸餾塔的高沸點反應混合物予以蒸餾。於此，藉由將高沸點物質分離塔A之下部的塔底成分(A_B)供給至第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔，而回收反應所需要的觸媒。

塔底成分(A_B)中含有很多高沸點物質。因此，為了抑制系統內的高沸點物質的濃度上昇，通常塔底成分(A_B)之至少一部分係不回收並且廢棄。

專利文獻1所記載的方法中，第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔之反應效能皆不充分，若欲生產出目標的碳酸二苯酯時，則必須將作為原料的碳酸二烷酯及酚以大量進行循環。因此，專利文獻1所記載的方法中，為了降低循環能源，亦要求提升第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔之反應效能。

另一方面，專利文獻1所記載的方法中，為了提升反應效能，亦可考慮提升高沸點物質分離塔A之下部液體的觸媒濃度，但若提升觸媒濃度則會使觸媒的損耗增加，故有要增加觸媒補充量之課題。

因此，本發明之目的在於提供一種可減少熱使用量且可抑制觸媒補充量之碳酸二苯酯的製造方法。

[解決課題之手段]

【0005】本發明者為了找出可達成上述課題之具體方法而經反覆研討，結果達成本發明。亦即，本發明係如下所述。

【0006】[1]一種碳酸二苯酯的製造方法，其係連續地製造碳酸二苯酯的方法，該製造方法包含下列步驟：

連續地製造碳酸烷基苯酯的步驟，係將碳酸二烷酯及酚連續地供給至有觸媒存在的第1連續多層蒸餾塔內，在該第1連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第1連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的醇類之第1塔低沸點反應混合物，並從該第1連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸烷基苯酯之第1塔高沸點反應混合物；

連續地製造碳酸二苯酯的步驟，係將該第1塔高沸點反應混合物連續地供給至有觸媒存在的第2連續多層蒸餾塔內，在該第2連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第2連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有

所生成的碳酸二烷酯類之第 2 塔低沸點反應混合物，並從該第 2 連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二苯酯之第 2 塔高沸點反應混合物；

第 1 精製步驟，係將含有該碳酸二苯酯的第 2 塔高沸點反應混合物連續地導入至高沸點物質分離塔 A，並連續地蒸餾分離成含有碳酸二苯酯的塔頂成分(A_T)及含有觸媒的塔底成分(A_B)；

第 2 精製步驟，係藉由將該塔頂成分(A_T)連續地導入至具有側流(sidecut)抽出口的碳酸二苯酯精製塔 B，並連續地蒸餾分離成塔頂成分(B_T)、側流成分(B_S)及塔底成分(B_B)之 3 種成分，而以側流成分(B_S)的形式得到碳酸二苯酯；

第 1 循環步驟，係將前述第 2 塔低沸點反應混合物連續地供給至第 1 連續多層蒸餾塔內；及

第 2 循環步驟，係將前述塔底成分(A_B)的一部分連續地供給至前述第 1 連續多層蒸餾塔內及/或第 2 連續多層蒸餾塔內；

其中，前述高沸點物質分離塔 A 之塔底成分(A_B)含有碳酸二苯酯(DPC)及高沸點物質(HB)，該塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質之質量濃度比(DPC/HB)為 0.1 至 1.0，且碳酸二苯酯與觸媒之質量濃度比(DPC/觸媒)為 1.0 至 10.0。

[2] 如[1]所述之製造方法，其中，前述塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯的濃度為 9 至 38 質量%。

[3] 如[1]或[2]所述之製造方法，其中，前述第 2 連續多層蒸餾塔之下部的接液部係使用以 Fe 作為主成分且含有 2 質量%以上之 Mo、18 質量%以下之 Cr 的材質。

[4] 如[1]至[3]中任一項所述之製造方法，其中，前述第 2 塔低沸點反應混合物中的碳酸烷基芳酯的濃度為 1 質量%以下。

[5] 如[1]至[4]中任一項所述之製造方法，其中，

(a)該第 1 連續多層蒸餾塔係一種連續多層蒸餾塔，其具有長度 $L_1(\text{cm})$ 、內徑 $D_1(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有具備層數 n_1 的內件，並且於塔頂部或其附近之塔的上部具有內徑 $d_{11}(\text{cm})$ 的氣體抽出口，於塔底部或其附近之塔的下部具有內徑 $d_{12}(\text{cm})$ 的液體抽出口，於較該氣體抽出口更下方之塔的上部及/或中間部具有 1 個以上的第 3 導入口，於較該液體抽出口更上方之塔的中間部及/或下部具有 1 個以上的第 4 導入口； L_1 、 D_1 、 L_1/D_1 、 n_1 、 D_1/d_{11} 、 D_1/d_{12} 各自滿足下述式(7)至(12)，

$$1500 \leq L_1 \leq 8000 \quad \text{式(7)}$$

$$100 \leq D_1 \leq 2000 \quad \text{式(8)}$$

$$2 \leq L_1/D_1 \leq 40 \quad \text{式(9)}$$

$$20 \leq n_1 \leq 120 \quad \text{式(10)}$$

$$5 \leq D_1/d_{11} \leq 30 \quad \text{式(11)}$$

$$3 \leq D_1/d_{12} \leq 20 \quad \text{式(12)；}$$

(b)該第 2 連續多層蒸餾塔係一種連續多層蒸餾塔，其具有長度 $L_2(\text{cm})$ 、內徑 $D_2(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有具備層數 n_2 的內件，並且於塔頂部或其附近之塔的上部具有內徑 $d_{21}(\text{cm})$ 的氣體抽出口，於塔底部或其附近之塔的下部具有內徑 $d_{22}(\text{cm})$ 的液體抽出口，於較該氣體抽出口更下方之塔的上部及/或中間部具有 1 個以上的第 5 導入口，於較該液體抽出口更上方之塔的中

間部及/或下部具有 1 個以上的第 6 導入口； L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 、 D_2/d_{21} 、 D_2/d_{22} 各自滿足下述式(13)至(18)，

$$1500 \leq L_2 \leq 8000 \quad \text{式(13)}$$

$$100 \leq D_2 \leq 2000 \quad \text{式(14)}$$

$$2 \leq L_2/D_2 \leq 40 \quad \text{式(15)}$$

$$10 \leq n_2 \leq 80 \quad \text{式(16)}$$

$$2 \leq D_2/d_{21} \leq 15 \quad \text{式(17)}$$

$$5 \leq D_2/d_{22} \leq 30 \quad \text{式(18)；}$$

(c)該高沸點物質分離塔 A 係具有長度 $L_A(\text{cm})$ 、內徑 $D_A(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身且於內部具有層數 n_A 的內件之連續多層蒸餾塔， L_A 、 D_A 、 n_A 各自滿足下述式(19)至(21)，

$$800 \leq L_A \leq 3000 \quad \text{式(19)}$$

$$100 \leq D_A \leq 1000 \quad \text{式(20)}$$

$$20 \leq n_A \leq 100 \quad \text{式(21)；}$$

(d)該碳酸二苯酯精製塔 B 係一種連續多層蒸餾塔，其具有長度 $L_B(\text{cm})$ 、內徑 $D_B(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有內件，並且於塔的中間部具有導入口 B_1 ，於該導入口 B_1 與塔底之間具有側流抽出口 B_2 ，導入口 B_1 至上部的內件之層數為 n_{B1} ，導入口 B_1 與側流抽出口 B_2 之間的內件之層數為 n_{B2} ，側流抽出口 B_2 至下部的內件之層數為 n_{B3} ，各層數之合計($n_{B1}+n_{B2}+n_{B3}$)為 n_B ； L_B 、 D_B 、 n_{B1} 、 n_{B2} 、 n_{B3} 、 n_B 各自滿足下述式(22)至(27)，

$$1000 \leq L_B \leq 5000 \quad \text{式(22)}$$

$$100 \leq D_B \leq 1000 \quad \text{式(23)}$$

$$5 \leq n_{B1} \leq 20 \quad \text{式(24)}$$

$$12 \leq n_{B2} \leq 40 \quad \text{式(25)}$$

$$3 \leq n_{B3} \leq 15 \quad \text{式(26)}$$

$$20 \leq n_B \leq 70 \quad \text{式(27)。$$

[發明的功效]

【0007】 根據本發明，可提供一種能減少熱使用量並抑制觸媒補充量之碳酸二苯酯的製造方法。

【圖式簡單說明】

【0008】

圖 1 係表示連續多層蒸餾塔 T_0 之一例的概略圖。在塔身內部設置有由多孔板塔盤所構成之內件。

圖2係表示第1連續多層蒸餾塔之一例的概略圖。在塔身內部設置有內件。

圖3係表示第2連續多層蒸餾塔之一例的概略圖。在塔身內部中，於上部設置有規則填充物，於下部設置有由多孔板塔盤所構成之內件。

圖4係表示將第1連續多層蒸餾塔與第2連續多層蒸餾塔予以連接而成的裝置之一例的概略圖。

圖5係表示將高沸點物質分離塔A與碳酸二苯酯精製塔B予以連接而成的裝置之一例的概略圖。

【實施方式】

【0009】 以下，視需要而參照圖式並詳細說明本發明之實施的形態(以下稱為「本實施形態」)，惟本發明不以此為限，在不超出其主旨之範圍內可進行各種變形。此外，圖式中，上下左右等位置關係只要沒有特別註明，則為依照示於圖式之位置關係者。更且，圖式的尺寸比率不限於圖所示的比率。

【0010】 本實施形態之碳酸二苯酯的製造方法係連續地製造碳酸二苯酯的方法，該製造方法包含下列步驟：

連續地製造碳酸烷基苯酯的步驟，係將碳酸二烷酯及酚連續地供給至有觸媒存在的第 1 連續多層蒸餾塔內，在該第 1 連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第 1 連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的醇類之第 1 塔低沸點反應混合物，並從該第 1 連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸烷基苯酯之第 1 塔高沸點反應混合物；

連續地製造碳酸二苯酯的步驟，係將該第 1 塔高沸點反應混合物連續地供給至有觸媒存在的第 2 連續多層蒸餾塔內，在該第 2 連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第 2 連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二烷酯類之第 2 塔低沸點反應混合物，並從該第 2 連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二苯酯之第 2 塔高沸點反應混合物；

第 1 精製步驟，係將含有該碳酸二苯酯的第 2 塔高沸點反應混合物連續地導入至高沸點物質分離塔 A，並連續地蒸餾分離成含有碳酸二苯酯的塔頂成分(A_T)及含有觸媒的塔底成分(A_B)；

第 2 精製步驟，係藉由將該塔頂成分(A_T)連續地導入至具有側流抽出口的碳酸二苯酯精製塔 B，並連續地蒸餾分離成塔頂成分(B_T)、側流成分(B_S)及塔底成分(B_B)之 3 種成分，而以側流成分(B_S)的形式得到碳酸二苯酯；

第 1 循環步驟，係將前述第 2 塔低沸點反應混合物連續地供給至第 1 連續多層蒸餾塔內；及

第 2 循環步驟，係將前述塔底成分(A_B)的一部分連續地供給至前述第 1 連續多層蒸餾塔內及第 2 連續多層蒸餾塔內；

其中，前述高沸點物質分離塔A的塔底成分(A_B)含有碳酸二苯酯(以下亦記載為「DPC」)及高沸點物質(以下亦記載為「HB」)，該塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質的質量濃度比(DPC/HB)為0.1至1.0，且碳酸二苯酯與觸媒之質量濃度比(DPC/觸媒)為1.0至10.0。

【0011】 本實施形態之碳酸二苯酯的製造方法藉由上述特徵而發揮減少熱使用量並且可抑制觸媒補充量之功效。發揮此功效的機制雖不明，惟本發明者推定如下。

【0012】 高沸點物質分離塔A的塔底成分(A_B)係被回收至第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔，但通常不僅含有觸媒，亦含有碳酸二苯酯和高沸點物質等。本實施形態之碳酸二苯酯的製造方法，係藉由提升塔底成分(A_B)中的高沸點物質濃度，而降低回收液中所含的碳酸二苯酯的濃度，如上述般將塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質的質量濃度比(DPC/HB)控制為既定範圍。

藉此，咸認為尤其在第2連續多層蒸餾塔之反應平衡上，碳酸二苯酯的生成會變為有利，本實施形態之碳酸二苯酯的製造方法可使反應效能提升。另一方面，若過度降低塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質的質量濃度比

(DPC/HB)，則高沸分離塔塔底的溫度會變得過高，故變得無法進行利用再沸器的蒸發。從如此的觀點來看，塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質的質量濃度比(DPC/HB)係以0.2至0.8為較佳，以0.3至0.6為更佳。

【0013】 更且，咸認為若藉由如上述般將塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與觸媒的質量濃度比(DPC/觸媒)控制為既定範圍，而可抑制觸媒補充量並使上述反應效能提升。從如此的觀點來看，塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與觸媒的質量質量濃度比(DPC/觸媒)係以7.0至9.5為較佳，以8.0至9.0為更佳。

又，塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯的濃度係以9至38質量%為較佳，以19至36質量%為更佳，以28至34質量%為又更佳。若塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯的濃度若為前述範圍，則有可更加減少熱使用量並抑制觸媒補充量的傾向。

【0014】 根據本實施形態之碳酸二苯酯的製造方法，藉由使反應效能提升，而亦可例如使碳酸二烷酯與酚的循環量降低。隨此，亦可抑制第1循環步驟中的能源使用量。

【0015】 第1循環步驟中，例如在第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔使用蒸氣，將碳酸二烷酯及酚焚燒抬升到塔頂而形成循環，故該循環量可變少，藉此可減少第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔的能源使用量。

【0016】 若欲使高沸點物質分離塔A的塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質的質量濃度比(DPC/HB)成為0.1至1.0，則相較於習用方法，必須將位於塔底的DPC焚燒抬升到塔頂，因此，例如可藉由使高沸點物質分離塔的壓力降低成較習用方法低，而將該質量濃度比(DPC/HB)調整為上述範圍內。

【0017】 又，若欲使高沸點物質分離塔的塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與觸媒的質量濃度比(DPC/觸媒)成為1.0至10.0，通常減少觸媒的存在量即可。若減

少觸媒的存在量，則上述的質量濃度比(DPC/HB)有變高的傾向，但在第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔的反應會變低，所以，可並非藉由減少觸媒的存在量，而是例如藉由減少DPC濃度，來將該質量濃度比(DPC/觸媒)調整為上述範圍內。

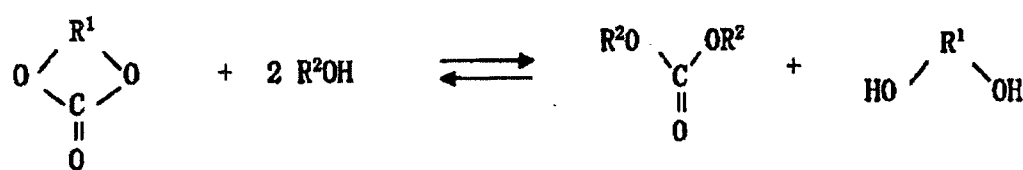
此外，在本實施形態中，塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯(DPC)、高沸點物質(HB)及觸媒的濃度可藉由後述實施例所記載的方法測定。

【0018】此外，本實施形態中，高沸點物質係指沸點較碳酸二苯酯高的物質且排除觸媒者。

【0019】在本實施形態中，用以獲得原料的碳酸二烷酯的方法並無特別限定，例如能施行步驟(I)，其係以工業規模從環狀碳酸酯及脂肪族一元醇類連續地製造碳酸二烷酯及二醇類。步驟(I)的反應係下述式表示的可逆性酯交換反應。

【0020】

[化學式1]



【0021】(化學式1之式中，R¹為2價之基-(CH₂)_m-(m為2至6的整數)，其1個以上的氫可被碳數1至10的烷基或芳基取代。又，R²表示碳數1至12之1價的脂肪族基，其1個以上的氫可被碳數1至10的烷基或芳基取代)。

【0022】就如此的環狀碳酸酯而言，較佳使用例如碳酸伸乙酯(ethylene carbonate)、碳酸伸丙酯等碳酸伸烷酯類、1,3-二氧雜環己烷-2-酮、或1,3-二氧雜

環庚烷-2-酮等，從取得的容易度等之觀點來看，更佳使用碳酸仲乙酯及碳酸仲丙酯，特佳使用碳酸仲乙酯。

【0023】 又，就脂肪族一元醇類而言，可使用沸點較要生成的二醇類低者。因此，亦可依使用的環狀碳酸酯的種類而改變，可舉例如甲醇、乙醇、丙醇(各種異構物)、烯丙醇、丁醇(各種異構物)、3-丁烯-1-醇、戊醇(各種異構物)、己醇(各種異構物)、庚醇(各種異構物)、辛醇(各種異構物)、壬醇(各種異構物)、癸醇(各種異構物)、十一醇(各種異構物)、十二醇(各種異構物)、環戊醇、環己醇、環庚醇、環辛醇、甲基環戊醇(各種異構物)、乙基環戊醇(各種異構物)、甲基環己醇(各種異構物)、乙基環己醇(各種異構物)、二甲基環己醇(各種異構物)、二乙基環己醇(各種異構物)、苯基環己醇(各種異構物)、苯甲醇、苯乙醇(各種異構物)、苯基丙醇(各種異構物)等，更且，此等脂肪族一元醇類可被鹵素、低級烷氧基、氰基、烷氧基羰基、芳氧基羰基、醯氧基、硝基等取代基取代。

【0024】 在如此的脂肪族一元醇類之中，較佳使用碳數1至6的醇類，更佳為甲醇、乙醇、丙醇(各種異構物)、丁醇(各種異構物)之碳數1至4的醇類。在使用碳酸仲乙酯或碳酸仲丙酯作為環狀碳酸酯時，較佳為甲醇、乙醇，特佳為甲醇。

【0025】 在進行步驟(I)的反應蒸餾時，關於在反應蒸餾塔內使觸媒存在的方法可為任意方法，例如，若為在反應條件下會溶解於反應溶液中的均相觸媒之情形時，則可藉由將觸媒連續地供給至反應蒸餾塔內而使觸媒存在於反應蒸餾塔內的液相中，或者，若為在反應條件下不會溶解於反應溶液中的非均相觸媒之情形時，則可藉由在反應蒸餾塔內配置固體觸媒而使觸媒存在於反應系統，亦可為併用此等的方法。

【0026】在將均相觸媒連續地供給至反應蒸餾塔內之情形下，可與環狀碳酸酯及/或脂肪族一元醇同時供給，亦可供給至與原料不同的位置。在該蒸餾塔內，實際上是在觸媒供給位置下方的區域進行反應，因此，以將該觸媒供給至「從塔頂至原料供給位置的略下方為止之間的區域」為較佳。而且，該觸媒所存在的層較佳為5層以上，更佳為7層以上，又更佳為10層以上。

【0027】又，在使用非均相的固體觸媒之情形下，該觸媒所存在的層之層數較佳為5層以上，更佳為7層以上，又更佳為10層以上。亦可使用兼具作為「蒸餾塔的填充物」之功效的固體觸媒。

【0028】就步驟(I)中所使用的觸媒而言，並無特別限定，可舉例如：

銣、鈉、鉀、銣、銻、鎂、鈣、銩、鋇等鹼金屬及鹼土金屬類；

鹼金屬及鹼土金屬之鹼化物、氫氧化物、烷氧化物類、芳氧化物類、醯胺化合物類等鹼性化合物類；

鹼金屬及鹼土金屬之碳酸鹽類、重碳酸鹽類、有機酸鹽類等鹼性化合物類；

三乙胺、三丁胺、三己胺、苯甲基二乙胺等三級胺類；

N-烷基吡咯、N-烷基吡啶、吡啶、N-烷基吡啶、N-烷基吡啶、吡啶二嗪、吡啶、
 烷基吡啶、喹啉、烷基喹啉、異喹啉、烷基異喹啉、吡啶、烷基吡啶、啡啉、烷
 基啡啉、嘧啶、烷基嘧啶、吡嗪、烷基吡嗪、三嗪、烷基三嗪等含氮雜芳族化合
 物類；

二氮雜雙環十一碳烯(diazabicycloundecene，亦即 DBU)、二氮雜雙環壬烯(diazabicyclononene，亦即 DBN)等環狀脒類；

氧化鉍、鹵化鉍、氫氧化鉍、碳酸鉍、硝酸鉍、硫酸鉍、鉍的有機酸鹽類等鉍化合物類；

三丁基甲氧基錫、三丁基乙氧基錫、二丁基二甲氧基錫、二乙基二乙氧基錫、二丁基二乙氧基錫、二丁基苯氧基錫、二苯基甲氧基錫、乙酸二丁基錫、氯化三丁基錫、2-乙基己酸錫等錫化合物類；

二甲氧基鋅、二乙氧基鋅、仲乙二氧基鋅、二丁氧基鋅等鋅化合物類；

三甲氧化鋁、三異丙氧化鋁、三丁氧化鋁等鋁化合物類；

四甲氧基鈦、四乙氧基鈦、四丁氧基鈦、二氯二甲氧基鈦、四異丙氧基鈦、乙酸鈦、乙醯丙酮鈦等鈦化合物類；

三甲基磷、三乙基磷、三丁基磷、三苯基磷、三丁基甲基鹵化磷、三辛基丁基鹵化磷、三苯基甲基鹵化磷等磷化合物類；

鹵化鉛、乙醯丙酮鉛、烷氧化鉛、乙酸鉛等鉛化合物類；

鉛及含有鉛的化合物類，例如 PbO 、 PbO_2 、 Pb_3O_4 等氧化鉛類；

PbS 、 Pb_2S_3 、 PbS_2 等硫化鉛類；

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_2[\text{PbO}_2(\text{OH})_2]$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 等氫氧化鉛類；

Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 NaHPbO_2 、 KHPbO_2 等亞鉛酸鹽類；

Na_2PbO_3 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PbO}_4$ 、 K_2PbO_3 、 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、 CaPbO_3 等鉛酸鹽類；

PbCO_3 、 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等鉛的碳酸鹽及其鹼性鹽類；

$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Pb}(\text{OPh})$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 等烷氧基鉛類、芳氧基鉛類；

$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等有機酸之鉛鹽及其碳酸鹽或鹼性鹽類；

Bu_4Pb 、 Ph_4Pb 、 Bu_3PbCl 、 Ph_3PbBr 、 Ph_3Pb (或 Ph_6Pb_2)、 Bu_3PbOH 、 Ph_2PbO 等有機鉛化合物類(Bu 表示丁基，Ph 表示苯基)；

Pb-Na、Pb-Ca、Pb-Ba、Pb-Sn、Pb-Sb 等鉛的合金類；

方鉛礦、閃鋅礦等鉛礦物類、及此等鉛化合物之水合物類。

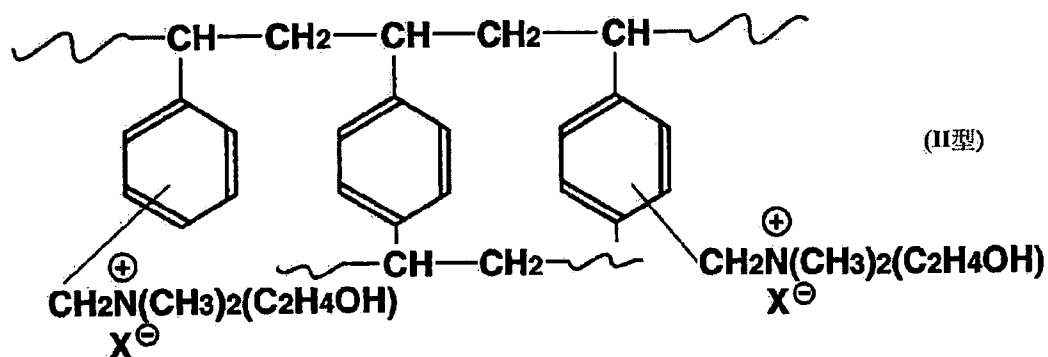
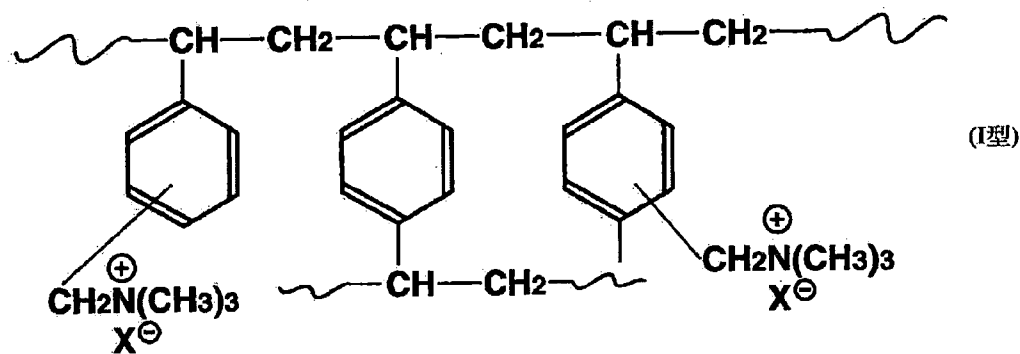
【0029】就此等化合物而言，在會溶解於反應原料、反應混合物或反應副產物等時可作為均相觸媒使用，在不會溶解時可作為固體觸媒使用。更且，「事前使此等化合物溶解於反應原料、反應混合物或反應副產物等，或者以使其反應而溶解成的混合物作為均相觸媒」亦為較佳的方法。

【0030】更且，亦可使用下列的固體的無機化合物類等作為觸媒：具有三級胺基的陰離子交換樹脂；具有醯胺基的離子交換樹脂；具有磺酸基、羧酸基、磷酸基中的至少一種交換基的離子交換樹脂；具有四級銨基作為交換基的固體強鹼性陰離子交換體等離子交換體類；二氧化矽、二氧化矽-氧化鋁、二氧化矽-氧化鎂、鋁矽酸鹽、矽酸鎂、各種沸石類、各種金屬交換沸石類、銨交換沸石類等。

【0031】就固體觸媒而言，特佳係使用具有四級銨基作為交換基的固體強鹼性陰離子交換體。就如此的固體強鹼性陰離子交換體而言，並無特別限定，可舉例如：具有四級銨基作為交換基的強鹼性陰離子交換樹脂、具有四級銨基作為交換基的纖維素強鹼性陰離子交換體、具有四級銨基作為交換基的無機質載體負載型強鹼性陰離子交換體等。就具有四級銨基作為交換基的強鹼性陰離子交換樹脂而言，並無特別限定，例如較佳係使用苯乙烯系強鹼性陰離子交換樹脂等。苯乙烯系強鹼性陰離子交換樹脂係指將苯乙烯與二乙烯苯的共聚物作為母體且具有四級銨(I型或者II型)作為交換基的強鹼性陰離子交換樹脂，例如由下式而示意性地表示。

【0032】

[化學式2]



【0033】 式中，X表示陰離子，通常，X係使用選自F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻、CH₃CO₂⁻、HCO₂⁻、IO₃⁻、BrO₃⁻、ClO₃⁻中之至少1種陰離子，較佳為使用選自Cl⁻、Br⁻、HCO₃⁻、CO₃²⁻中之至少1種陰離子。又，就樹脂母體的結構而言，可使用凝膠型、大孔(macroreticular)型(MR型)之任一種，從耐有機溶劑性高的觀點來看，以MR型為特佳。

【0034】 就具有四級銨基作為交換基的纖維素強鹼性陰離子交換體而言，並無特別限定，可舉例如：將纖維素之一部分或全部的-OH基予以三烷基胺基乙基化而得之具有-OCH₂CH₂NR₃X交換基之纖維素。惟R表示烷基，通常使用甲基、乙基、丙基、丁基等，較佳為使用甲基、乙基。又，X表示前述陰離子。

【0035】具有四級銨基作為交換基的無機質載體負載型強鹼性陰離子交換體係指：藉由將無機質載體的一部分或全部的表面羥基-OH進行修飾而導入了四級銨基- $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{NR}_3\text{X}$ 者。惟R、X係如同前述。n通常為1至6的整數，較佳為 $n=2$ 。就無機質載體而言，並無特別限定，例如可使用二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽氧化鋁、氧化鈦、沸石等，較佳為使用二氧化矽、氧化鋁、二氧化矽氧化鋁，特佳為使用二氧化矽。就無機質載體之表面羥基的修飾方法而言，可使用任意的方

法。

【0036】具有四級銨基作為交換基的固體強鹼性陰離子交換體可使用市售品。於此情形下，亦可在先以所期望的陰離子物種進行離子交換作為前處理之後，再作為酯交換觸媒使用。

【0037】又，由「鍵結了含有至少1個氮原子之雜環基的巨大網狀及凝膠型之有機聚合物」或「鍵結了含有至少1個氮原子之雜環基的無機質載體」所構成的固體觸媒亦適用於作為酯交換觸媒。又，將此等含氮雜環基的一部分或全部經四級鹽化而成的固體觸媒亦同樣可使用。此外，離子交換體等固體觸媒亦可發揮作為填充物的功能。

【0038】步驟(I)所使用的觸媒的量，係依據所使用的觸媒之種類而不同，若在將於反應條件下會溶解於反應溶液中的均相觸媒予以連續地供給時，以相對於作為供給原料的環狀碳酸酯與脂肪族一元醇的合計質量的比率來表示，通常係使用0.0001至50質量%(較佳為0.005至20質量%，更佳為0.01至10質量%)。又，在將固體觸媒設置於該蒸餾塔內而使用時，相對於該蒸餾塔的空塔容積，較佳係使用0.01至75容積%(更佳為0.05至60容積%，又更佳為0.1至60容積%)的觸媒量。

【0039】關於將「作為原料的環狀碳酸酯及脂肪族一元醇」連續地供給至「步驟(I)中作為反應蒸餾塔的連續多層蒸餾塔T₀」之方法，並無特別限定，例如，若為此等可在該蒸餾塔之至少5層以上(較佳為7層以上，更佳為10層以上)的區域中與觸媒接觸的供給方法，則可為任何方法。亦即，該環狀碳酸酯及該脂肪族一元醇可從所需數量的導入口連續地供給至連續多層蒸餾塔之滿足上述條件的層。又，該環狀碳酸酯及該脂肪族一元醇可被導入至該蒸餾塔之相同層，亦可分別導入至不同層。

【0040】作為原料的環狀碳酸酯及脂肪族一元醇，係以液體狀、氣體狀、或液體與氣體的混合物之形式，連續地被供給至該連續多層蒸餾塔T₀。除了如此將原料供給至該蒸餾塔以外，「間斷或連續地從該蒸餾塔的下部追加地供給氣體狀的原料」亦為較佳的方法。又，「在較有觸媒存在的層更上方之層，以液體狀或氣液混合狀態將環狀碳酸酯連續地供給至該蒸餾塔，並以氣體狀及/或液體狀的形式將該脂肪族一元醇連續地供給至該蒸餾塔的下部」亦為較佳的方法。於此情形下，即使於環狀碳酸酯中含有脂肪族一元醇也無妨。

【0041】步驟(I)中，供給原料中可含有作為生成物的碳酸二烷酯及/或二醇類。關於其含量，以脂肪族一元醇/碳酸二烷酯混合物中的碳酸二烷酯的質量%來表示時，碳酸二烷酯之含量通常為0至40質量%，較佳為0至30質量%，更佳為0至20質量%，以環狀碳酸酯/二醇混合物中的二醇類的質量%來表示時，二醇類之含量通常為0至10質量%，較佳為0至7質量%，更佳為0至5質量%。

【0042】在工業上實施步驟(I)的反應時，較佳係除了全新導入反應系統的環狀碳酸酯及/或脂肪族一元醇以外，還可將在該步驟及/或其他步驟所回收的以環狀碳酸酯及/或脂肪族一元醇作為主成分的物质作為此等的原料來使用。其他

步驟係例如有從碳酸二烷酯及酚來製造碳酸二苯酯之步驟(II)，在該步驟(II)中，脂肪族一元醇係會副產生且被回收。在該被回收的副產生的脂肪族一元醇中，通常多半含有碳酸二烷酯、酚、烷基芳香基醚等，亦有更含有少量的碳酸烷基芳酯、碳酸二苯酯等之情形。副產生的脂肪族一元醇可直接作為步驟(I)的原料，亦可在先藉由蒸餾等使沸點較該脂肪族一元醇更高的內含物質減少後再作為步驟(I)之原料。

【0043】 又，步驟(I)所使用之較佳的環狀碳酸酯，係例如藉由環氧乙烷、環氧丙烷、苯基環氧乙烷(styrene oxide)等環氧烷與二氧化碳的反應所製造者，因此，亦可使用含有少量的此等化合物等的環狀碳酸酯作為步驟(I)的原料。

【0044】 步驟(I)中，供給至反應蒸餾塔的環狀碳酸酯與脂肪族一元醇類的量比，係根據酯交換觸媒的種類或量及反應條件而不同，通常，相對於被供給的環狀碳酸酯，脂肪族一元醇類能以莫耳比計而為0.01至1000倍的範圍來供給。為了提升環狀碳酸酯的反應率，較佳係以2倍莫耳以上的過剩量供給脂肪族一元醇類，但若太過剩使用的話，則有使裝置變大的必要。就如此的意義而言，脂肪族一元醇類相對於環狀碳酸酯的莫耳比較佳為2至20，更佳為3至15，再更佳為5至12。此外，若未反應的環狀碳酸酯殘留很多，則會與作為生成物的二醇類反應而副產生二聚物、三聚物等多聚物，故在工業上實施時，以盡可能使未反應的環狀碳酸酯的殘留量減少為較佳。

【0045】 步驟(I)中，例如，連續地製造每小時約0.4公噸以上的碳酸二烷酯時，相對於所要製造之碳酸二烷酯的量(P公噸/小時)，連續地被供給的環狀碳酸酯之最低量通常為0.44P公噸/小時，較佳為0.42P公噸/小時，更佳為0.4P公噸/小時。更佳之情形可為少於0.39P公噸/小時。

【0046】步驟(I)中所使用的連續多層蒸餾塔 T_0 並無特別限定，可舉例如：如圖1所示而為一種連續多層蒸餾塔，其具有長度 $L_0(\text{cm})$ 、內徑 $D_0(\text{cm})$ 的圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有具備層數 n_0 的內件，並且於塔頂部或其附近之塔的上部具有內徑 $d_{01}(\text{cm})$ 的氣體抽出口，於塔底部或其附近之塔的下部具有內徑 $d_{02}(\text{cm})$ 的液體抽出口，於較該氣體抽出口更下方之塔的上部及/或中間部具有1個以上的第1導入口，於較該液體抽出口更上方之塔的中間部及/或下部具有1個以上的第2導入口； L_0 、 D_0 、 L_0/D_0 、 n_0 、 D_0/d_{01} 、 D_0/d_{02} 各自滿足式(1)至(6)，

$$2100 \leq L_0 \leq 8000 \quad \text{式(1)}$$

$$180 \leq D_0 \leq 2000 \quad \text{式(2)}$$

$$4 \leq L_0/D_0 \leq 40 \quad \text{式(3)}$$

$$10 \leq n_0 \leq 120 \quad \text{式(4)}$$

$$3 \leq D_0/d_{01} \leq 20 \quad \text{式(5)}$$

$$5 \leq D_0/d_{02} \leq 30 \quad \text{式(6)}。$$

【0047】此外，在本實施形態所使用的用語「塔頂部或其附近之塔的上部」係指從塔頂部起至其下方約 $0.25L_0$ 為止之部分，用語「塔底部或其附近之塔的下部」係指從塔底部起至其上方約 $0.25L_0$ 為止之部分。(第1及第2連續多層蒸餾塔中分別為 $0.25L_1$ 及 $0.25L_2$ ，高沸點物質分離塔A及碳酸二苯酯精製塔B中分別為 $0.25L_A$ 及 $0.25L_B$)。

【0048】藉由使用同時滿足式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)及(6)之連續多層蒸餾塔 T_0 ，能夠由環狀碳酸酯及脂肪族一元醇類，以高反應率、高選擇率、高生產性的方式，例如於1000小時以上(較佳為3000小時以上，更佳為5000小時以上)的長期間，穩定地以工業規模之較佳為每小時0.4公噸以上來製造碳酸二烷酯及/或較

佳為每小時0.26公噸以上來製造二醇類。藉由實施步驟(I)而能夠以具有如此優異功效之工業規模來製造碳酸二烷酯及二醇類，其理由雖仍不明，但推定是由於式(1)至(6)的條件組合時所帶來的複合功效所致。此外，各個要因之較佳範圍係如下所示。

【0049】 若 $L_0(\text{cm})$ 為2100以上，則反應率良好，並可達成所期望的生產量。又，為了確保可達成所期望之生產量的反應率並使設備費降低，較佳係將 L_0 設為8000以下。更佳的 $L_0(\text{cm})$ 的範圍為 $2300 \leq L_0 \leq 6000$ ，又更佳為 $2500 \leq L_0 \leq 5000$ 。

【0050】 若 $D_0(\text{cm})$ 為180以上，則可達成所期望的生產量。又，為了達成所期望的生產量並使設備費降低，較佳係將 D_0 設為2000以下。更佳的 $D_0(\text{cm})$ 的範圍為 $200 \leq D_0 \leq 1000$ ，又更佳為 $210 \leq D_0 \leq 800$ 。

【0051】 L_0/D_0 為4以上時或40以下時，容易達成穩定運轉，尤其 L_0/D_0 為40以下時，由於可抑制塔之上下之間的壓力差變得過大，故不僅可容易達成長期穩定運轉，且可降低塔下部的溫度並可抑制副反應，選擇率有上升的傾向。更佳的 L_0/D_0 的範圍為 $5 \leq L_0/D_0 \leq 30$ ，又更佳為 $7 \leq L_0/D_0 \leq 20$ 。

【0052】 若 n_0 為10以上，則反應率上升，故可達成所期望的生產量。為了確保可達成所期望之生產量的反應率並使設備費降低，較佳係 n_0 設為120以下。更且，若 n_0 為120以下，則可抑制塔之上下之間的壓力差變得過大，故不僅容易達成長期穩定運轉，且可使塔下部的溫度降低並可抑制副反應，選擇率有上升的傾向。更佳的 n_0 的範圍為 $30 \leq n_0 \leq 100$ ，又更佳為 $40 \leq n_0 \leq 90$ 。

【0053】 若 D_0/d_{01} 為3以上，則不僅可抑制設備費，還可抑制氣體成分離開至系統外，容易達成穩定運轉，若為20以下，則氣體成分的抽出量相對變大，不

僅容易達成穩定運轉，反應率有上升的傾向。更佳的 D_0/d_{01} 的範圍為 $4 \leq D_0/d_{01} \leq 15$ ，又更佳為 $5 \leq D_0/d_{01} \leq 13$ 。

【0054】若 D_0/d_{02} 為5以上，則不僅可抑制設備費，且液體抽出量相對變少，容易達成穩定運轉，若為30以下，則可抑制在液體抽出口或配管的流速急劇變快，變得不易發生侵蝕(erosion)，而可抑制裝置的腐蝕。更佳的 D_0/d_{02} 的範圍為 $7 \leq D_0/d_{02} \leq 25$ ，又更佳為 $9 \leq D_0/d_{02} \leq 20$ 。

【0055】更且，步驟(I)所使用的連續多層蒸餾塔 T_0 的該 d_{01} 及該 d_{02} 係以滿足式(28)時為更佳。

$$1 \leq d_{01}/d_{02} \leq 5 \quad \text{式(28)}。$$

【0056】在步驟(I)中，所謂的長期穩定運轉係指：1000小時以上(較佳為3000小時以上，更佳為5000小時以上)沒有發生溢流(flooding)、配管的阻塞或侵蝕，可在依照運轉條件的恆定狀態下持續運轉，且在維持高反應率、高選擇率、高生產性之情形下製造既定量的碳酸二烷酯及二醇類。

【0057】在步驟(I)中，所謂的碳酸二烷酯及二醇類的選擇率係指相對於反應的環狀碳酸酯者，在本實施形態通常為95%以上的高選擇率，可達成較佳為97%以上(更佳為99%以上)的高選擇率。又，在步驟(I)中的反應率通常表示環狀碳酸酯的反應率，在本實施形態中，環狀碳酸酯的反應率可設為95%以上(較佳為97%以上，更佳為99%以上，又更佳為99.5以上，再更佳為99.9%以上)。如此「可維持高選擇率並同時達成高反應率」亦為步驟(I)之優異特徵之一。

【0058】步驟(I)所使用的連續多層蒸餾塔 T_0 係以具有塔盤(tray)及/或填充物作為內件的蒸餾塔為較佳。此外，本實施形態所指的內件(internal)係指在蒸餾塔中實際進行氣液接觸的部分。就如此的塔盤而言，並無特別限定，例如較佳為

泡罩塔盤、多孔板塔盤、閥塔盤、逆流塔盤、Superfrac塔盤、Maxfrac塔盤等，就填充物而言，較佳為拉西環(Raschig ring)、勒辛環(Lessing ring)、鮑爾環(Pall ring)、弧鞍形填料(Berl saddle)、矩鞍形填料(Intalox saddle)、狄克松填料(Dixon Packing)、麥氏網鞍填料(McMahon packing)、旋填料(Heli Pack)等不規則填充物，或板波紋填料(Mellapak)、Gempak填料、Techno-Pak填料、Flexipac填料、波紋填料(Sulzer packing)、古德洛填料(Goodloe packing)、Glitchgrid填料等規則填充物。亦可使用兼具「塔盤部」與「填充物所填充的部分」的多層蒸餾塔。又，關於在本實施形態中之用語「內件的層數」，在為塔盤之情形下係指塔盤之數量，在為填充物之情形下係指理論層數。因此，在為兼具塔盤部與填充物所填充的部分的多層蒸餾塔之情形下，層數為塔盤之數量與理論層數的合計。

【0059】 在使環狀碳酸酯與脂肪族一元醇類進行反應之步驟(I)中，即便使用內件為由具有既定層數的塔盤及/或填充物所構成之板式連續多層蒸餾塔及/或填充塔式連續多層蒸餾塔之任一者，亦有可達成高反應率、高選擇率、高生產性之傾向。以內件為塔盤的板式蒸餾塔為更佳。更且，關於該塔盤具有多孔板部及降流管部的多孔板塔盤，就功能與設備費的關係而言係特別優異。而且，該多孔板塔盤較佳係該多孔板部的每 1m^2 面積具有100至1000個孔。更佳的孔數係每 1m^2 面積為120至900個，又更佳為150至800個。又，該多孔板塔盤之每個孔的截面積較佳係 0.5 至 5cm^2 。更佳的每個孔的截面積為 0.7 至 4cm^2 ，又更佳為 0.9 至 3cm^2 。更且，該多孔板塔盤係以該多孔板部的每 1m^2 面積具有100至1000個孔且每個孔的截面積為 0.5 至 5cm^2 時為特佳。

【0060】 更且，該多孔板塔盤的開口率係以1.5至15%為較佳。更佳的該開口率為1.7至13%，又更佳為1.9至11%。於此，多孔板塔盤的開口率係表示相對於

該多孔板部的面積(包含全孔截面積)，存在於該多孔板的孔的全部的截面積(全孔截面積)之比例。各多孔板塔盤中，有多孔板部之面積及/或全孔截面積不同之情形，但即使在此情形下，各多孔板塔盤的開口率仍較佳為上述範圍。此外，該多孔板部的孔數，係在全部的多孔板中可為相同亦可為不同。

【0061】 在實施步驟(I)時，例如，將作為原料的環狀碳酸酯及脂肪族一元醇類連續地供給至有觸媒存在的連續多層蒸餾塔內，在該塔內同時進行反應及蒸餾，從塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二烷酯之低沸點反應混合物，並從塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有二醇類的高沸點反應混合物，藉此而連續地製造碳酸二烷酯及二醇類。

【0062】 又，在步驟(I)中，若欲將作為原料的環狀碳酸酯及脂肪族一元醇類連續地供給至連續多層蒸餾塔 T_0 內，則可從較「蒸餾塔之上部的氣體抽出口」更下方但於「塔的上部或中間部」所設置之一處或數處的導入口，以原料混合物的形式、或各自分別地以液體狀及/或氣體狀的形式，進行供給；「從蒸餾塔的上部或中間部的導入口以液體狀的形式供給環狀碳酸酯或含有大量該環狀碳酸酯的原料，並從較蒸餾塔之下部的液體抽出口更上方之塔的中間部或下部所設置的導入口以氣體狀的形式供給脂肪族一元醇類或含有大量該脂肪族一元醇類的原料」亦為較佳的方法。

【0063】 咸認為步驟(I)所進行之酯交換反應的反應時間係相當於連續多層蒸餾塔 T_0 內的反應溶液的平均滯留時間，惟其係根據蒸餾塔之內件的形狀和層數、原料供給量、觸媒的種類和量、反應條件等而不同，通常為0.1至20小時，較佳為0.5至15小時，更佳為1至10小時。

【0064】步驟(I)的反應溫度係根據所使用的原料化合物的種類或觸媒的種類或量而不同，通常為30至300℃。為了提高反應速度，以提高反應溫度為較佳，若反應溫度高則亦變得容易發生副反應。較佳的反應溫度為40至250℃，更佳為50至200℃，又更佳為60至150℃的範圍。本實施形態中，就塔底溫度而言，可設為150℃以下(較佳為130℃以下，更佳為110℃以下，再更佳為100℃以下)以實施反應蒸餾。即使為如此低的塔底溫度亦可達成高反應率、高選擇率、高生產性，此係步驟(I)之優異特徵之一。又，反應壓力係根據所使用的原料化合物的種類和組成、反應溫度等而不同，可為減壓、常壓、加壓之任一者，通常在1Pa至 2×10^7 Pa(較佳為 10^3 Pa至 10^7 Pa，更佳為 10^4 Pa至 5×10^6 Pa)的範圍進行。

【0065】又，步驟(I)之連續多層蒸餾塔 T_0 的回流比，通常係使用0至10，較佳為使用0.01至5(更佳為0.05至3)。

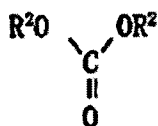
【0066】構成步驟(I)所使用的連續多層蒸餾塔 T_0 的材料主要為碳鋼、不銹鋼等金屬材料，從要製造的碳酸二烷酯及二醇類之品質的方面來看，以不銹鋼為較佳。

【0067】本實施形態的製造方法含有下述步驟(以下亦記載為「步驟(II)」)：將碳酸二烷酯及酚連續地供給至有觸媒存在的第1連續多層蒸餾塔內，在該第1連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第1連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的醇類之第1塔低沸點反應混合物，並從該第1連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸烷基苯酯之第1塔高沸點反應混合物，而連續地製造碳酸烷基苯酯，然後，將該第1塔高沸點反應混合物連續地供給至有觸媒存在的第2連續多層蒸餾塔內，在該第2連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第2連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連

續地抽出含有所生成的碳酸二烷酯類之第2塔低沸點反應混合物，並從該第2連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二苯酯之第2塔高沸點反應混合物，而連續地製造碳酸二苯酯之步驟。

就步驟(II)所使用的碳酸二烷酯而言，並無特別限定，可舉例如上述化學式1中所記載之下式所表示者。

[化學式3]



於此， R^2 如前述所述。

【0068】 就如此之具有 R^2 的碳酸二烷酯而言，並無特別限定，可舉例如：碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯(各種異構物)、碳酸二烯丙酯、碳酸二丁烯酯(各種異構物)、碳酸二丁酯(各種異構物)、碳酸二戊酯(各種異構物)、碳酸二己酯(各種異構物)、碳酸二庚酯(各種異構物)、碳酸二辛酯(各種異構物)、碳酸二壬酯(各種異構物)、碳酸二癸酯(各種異構物)、碳酸二環戊酯、碳酸二環己酯、碳酸二環庚酯、碳酸二苯甲酯、碳酸二苯乙酯(各種異構物)、碳酸二(苯丙基)酯(各種異構物)、碳酸二(苯丁基)酯(各種異構物)、碳酸二(氯苯甲基)酯(各種異構物)、碳酸二(甲氧基苯甲基)酯(各種異構物)、碳酸二(甲氧基甲基)酯、碳酸二(甲氧基乙基)酯(各種異構物)、碳酸二(氯乙基)酯(各種異構物)、碳酸二(氰基乙基)酯(各種異構物)等。

【0069】 在此等之中，本實施形態中較佳係使用 R^2 包括不含鹵素之碳數4以下的烷基之碳酸二烷酯，特佳為碳酸二甲酯。又，在較佳的碳酸二烷酯之中，更佳為以實質上不含鹵素的狀態所製造的碳酸二烷酯，例如由實質上不含鹵素的碳酸仲烷酯及實質上不含鹵素的醇類所製造者。

【0070】 步驟(II)所使用的酚為下述通式所表示者，且為於苯基(Ph)直接鍵結有羥基的化合物，但亦可依情況而使用苯基被低級烷基或低級烷氧基所取代的取代酚：



【0071】 本實施形態中較佳係使用實質上不含鹵素的酚。因此，本實施形態中所謂的碳酸二苯酯係指下述通式所表示者：



【0072】 在步驟(II)中作為原料使用的碳酸二烷酯，其相對於酚的莫耳比係以0.1至10為較佳。若在此範圍內，則相對於所期望之碳酸二苯酯的既定生產量，殘留之未反應的原料會變少而有效率，又，可抑制用以回收此等物質的能量。就此意義而言，該莫耳比係以0.5至5為更佳，更佳為0.8至3，又更佳為1至2。

【0073】 本實施形態中，以連續地製造出每小時1公噸以上的高純度碳酸二苯酯為較佳。

【0074】 因此，步驟(II)中，相對於所要製造之高純度碳酸二苯酯的量(Q公噸/小時)，連續地被供給的酚之最低量通常為15Q公噸/小時，較佳為13Q公噸/小時，更佳為10Q公噸/小時。再更佳之情形為可少於8Q公噸/小時。

【0075】 此外，步驟(II)中作為原料使用的碳酸二烷酯及酚可各自為純度高者，亦可為含有其他化合物者，例如，可為含有「在第1連續多層蒸餾塔及/或第

2連續多層蒸餾塔所生成的化合物或反應副產物」者。在工業上實施時，就此等的原料而言，除了使用全新導入至反應系統的碳酸二烷酯及酚以外，較佳係也使用從第1連續多層蒸餾塔及/或第2連續多層蒸餾塔回收者。在本實施形態的方法中，進行第1循環步驟，其係將「在第2連續多層蒸餾塔中之作為第2塔低沸點反應混合物的塔頂成分」連續地供給至第1連續多層蒸餾塔內。於此情形下，第2塔低沸點反應混合物可直接供給至第1連續多層蒸餾塔，亦可在經分離了成分的一部分後再供給。

【0076】第2塔低沸點反應混合物中之碳酸烷基芳酯的濃度係以1質量%以下為較佳。若第2塔低沸點反應混合物中之碳酸烷基芳酯的濃度為1質量%以下，則第1連續多層蒸餾塔之碳酸二甲酯的轉化率有上升的傾向，結果，將第2連續多層蒸餾塔的低沸點混合物連續地供給至第1連續多層蒸餾塔內的循環量係減少，因此，第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔之蒸氣使用量亦有降低的傾向。從同樣的觀點來看，第2塔低沸點反應混合物中之碳酸烷基芳酯的濃度較佳為0.01至0.5質量%，更佳為0.01至0.3質量%。

此外，本實施形態中，第2塔低沸點反應混合物中之碳酸烷基芳酯的濃度可藉由後述實施例所記載的方法測定。

【0077】在工業上實施之本實施形態中，被供給至第1連續多層蒸餾塔的原料中，以含有醇類、碳酸烷基苯酯、碳酸二苯酯、烷基苯基醚等者為較佳，更且，即使為少量含有「作為生成物的碳酸苯酯或碳酸二苯酯的弗里斯重排(Fries Rearrangement)生成物或其衍生物等高沸點副產物」者亦為適用。本實施形態中，例如就原料而言以碳酸二甲酯作為碳酸二烷酯且以非取代酚作為酚來製造碳酸甲基苯酯及碳酸二苯酯時，較佳係於該原料中含有作為反應生成物的甲醇、或碳

酸甲基苯酯及碳酸二苯酯，更且，亦可少量含有作為反應副產物的甲氧苯或柳酸苯酯、柳酸甲酯或由此等衍生的高沸點副產物。

【0078】此外，以本實施形態的製造方法所得的碳酸二苯酯，較佳係用於藉由與芳香族二羟基化合物的聚合反應而製造芳香族聚碳酸酯，但在該聚合步驟中會大量副產生酚並予以回收。使用該副產生的酚作為本實施形態之步驟(II)的原料係較佳的方法。

【0079】步驟(II)中所製造的碳酸二苯酯係可藉由碳酸二烷酯與酚的酯交換反應而得到，於此酯交換反應中包含：碳酸二烷酯的1個或2個烷氧基與酚的苯氧基進行交換並使醇類脫離之反應、以及藉由屬於所生成的碳酸烷基苯酯2分子間的酯交換反應之歧化反應而被變換成碳酸二苯酯及碳酸二烷酯之反應。在步驟(II)之第1連續多層蒸餾塔中主要獲得碳酸烷基苯酯，在第2連續多層蒸餾塔中主要藉由該碳酸烷基苯酯的歧化反應而獲得碳酸二苯酯及碳酸二烷酯。步驟(II)所得的碳酸二苯酯中係以完全不含鹵素為較佳。如此的碳酸二苯酯係例如有用於作為在以工業製造芳香族聚碳酸酯時的原料。其理由係只要鹵素存在於聚合原料中，即使是以例如少於1ppm的量存在，仍會阻礙聚合反應，並且會阻礙芳香族聚碳酸酯之穩定製造，還會成為使所生成的芳香族聚碳酸酯的物性降低或著色之原因。

【0080】就步驟(II)的第1連續多層蒸餾塔及/或第2連續多層蒸餾塔所使用的觸媒而言，並無特別限定，例如可使用從下述化合物中所選擇出的含有金屬之化合物來作為觸媒：

<鉛化合物>

PbO、PbO₂、Pb₃O₄等氧化鉛類；

PbS 、 Pb_2S 等硫化鉛類；

$\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 等氫氧化鉛類；

Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 NaHPbO_2 、 KHPbO_2 等亞鉛酸鹽類；

Na_2PbO_3 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PbO}_4$ 、 K_2PbO_3 、 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、 CaPbO_3 等鉛酸鹽類；

PbCO_3 、 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等鉛的碳酸鹽及其鹼性鹽類；

$\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等有機酸的鉛鹽及其碳酸鹽或鹼性鹽類；

Bu_4Pb 、 Ph_4Pb 、 Bu_3PbCl 、 Ph_3PbBr 、 Ph_3Pb (或 Ph_6Pb_2)、 Bu_3PbOH 、 Ph_3PbO 等有機鉛化合物類(Bu 表示丁基，Ph 表示苯基)；

$\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Pb}(\text{OPh})$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 等烷氧基鉛類、芳基鉛類；

Pb-Na 、 Pb-Ca 、 Pb-Ba 、 Pb-Sn 、 Pb-Sb 等鉛的合金類；

方鉛礦、閃鋅礦等鉛礦物類、及此等鉛化合物的水合物；

<銅族金屬的化合物>

CuCl 、 CuCl_2 、 CuBr 、 CuBr_2 、 CuI 、 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、油酸銅、 Bu_2Cu 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 AgNO_3 、 AgBr 、苦味酸銀(silver picrate)、 $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$ 、 $[\text{AuC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_4$ 等銅族金屬之鹽及錯合物(acac 表示乙醯丙酮螯合配位基)；

<鹼金屬的錯合物>

$\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 等鹼金屬的錯合物；

<鋅的錯合物>

$\text{Zn}(\text{acac})_2$ 等鋅的錯合物；

<鎘的錯合物>

$\text{Cd}(\text{acac})_2$ 等鎘的錯合物；

<鐵族金屬的化合物>

$\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ 、 $\text{Co}(\text{均三甲苯})_2(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ 、 $\text{CoC}_5\text{F}_5(\text{CO})_7$ 、 $\text{Ni}-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ 、二茂鐵等鐵族金屬的錯合物；

<鋯錯合物>

$\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、二茂鋯等鋯的錯合物；

<路易斯酸類化合物>

AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 (其中，X 為鹵素、乙醯氧基、烷氧基、芳氧基)等路易斯酸及會產生路易斯酸的過渡金屬化合物；

<有機錫化合物>

$(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOPh}$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OPh})_2$ 、 $\text{Ph}_2\text{Sn}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOH}$ 、 Ph_3SnOH 、 Bu_2SnO 、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{SnO}$ 、 Bu_2SnCl_2 、 $\text{BuSnO}(\text{OH})$ 等有機錫化合物等。

【0081】 本實施形態中所使用的觸媒，係以含有Pb、Cu、Zn、Fe、Co、Ni、Al、Ti、V、Sn等金屬者為較佳，且為會溶解於反應系統中的均相觸媒。因此，較佳係使用此等金屬成分與有機基鍵結而成的觸媒種類。當然，此等觸媒成分可為與存在於反應系統中的有機化合物(例如脂肪族醇類、酚類、碳酸烷基苯酯類、碳酸二苯酯類、碳酸二烷酯類等)反應而成者，亦可為在反應前以原料或生成物經加熱處理者。在本實施形態所使用的觸媒，較佳係在反應條件中對反應溶液的溶解度高者。就此意義而言，較佳的觸媒可舉例如： PbO 、 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ ；

TiCl₄、Ti(OMe)₄、(MeO)Ti(OPh)₃、(MeO)₂Ti(OPh)₂、(MeO)₃Ti(OPh)、Ti(OPh)₄；SnCl₄、Sn(OPh)₄、Bu₂SnO、Bu₂Sn(OPh)₂；FeCl₃、Fe(OH)₃、Fe(OPh)₃等，或將此等以酚或反應溶液等進行處理而得者等。第1連續多層蒸餾塔所使用的觸媒與第2連續多層蒸餾塔所使用的觸媒，係可為同種類，亦可為不同種類。

【0082】 在本實施形態中，以使用不含鹵素的原料及觸媒為特佳，於此情形下，由於所製造的碳酸二苯酯完全不含有鹵素，故係有用於作為在以酯交換法工業製造聚碳酸酯時的原料。其理由係只要鹵素存在於聚合原料中，即使是以例如少於1ppm的量存在，仍會阻礙聚合反應、或使生成的聚碳酸酯的物性降低、或成為著色的原因。

【0083】 步驟(II)中所使用的該第1連續多層蒸餾塔，例如較佳係如圖2所示而為一種連續多層蒸餾塔，其具有長度L₁(cm)、內徑D₁(cm)之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有具備層數n₁的內件，並且於塔頂部或其附近之塔的上部具有內徑d₁₁(cm)的氣體抽出口，於塔底部或其附近之塔的下部具有內徑d₁₂(cm)的液體抽出口，於較該氣體抽出口更下方之塔的上部及/或中間部具有1個以上的第3導入口，於較該液體抽出口更上方之塔的中間部及/或下部具有1個以上的第4導入口；L₁、D₁、L₁/D₁、n₁、D₁/d₁₁、D₁/d₁₂各自滿足下述式(7)至(12)，

$$1500 \leq L_1 \leq 8000 \quad \text{式(7)}$$

$$100 \leq D_1 \leq 2000 \quad \text{式(8)}$$

$$2 \leq L_1/D_1 \leq 40 \quad \text{式(9)}$$

$$20 \leq n_1 \leq 120 \quad \text{式(10)}$$

$$5 \leq D_1/d_{11} \leq 30 \quad \text{式(11)}$$

$$3 \leq D_1/d_{12} \leq 20 \quad \text{式(12)}$$

【0084】又，步驟(II)中所使用的第2連續多層蒸餾塔，例如較佳係如圖3所示而為一種連續多層蒸餾塔，其具有長度 $L_2(\text{cm})$ 、內徑 $D_2(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有具備層數 n_2 的內件，並且於塔頂部或其附近之塔的上部具有內徑 $d_{21}(\text{cm})$ 的氣體抽出口，於塔底部或其附近之塔的下部具有內徑 $d_{22}(\text{cm})$ 的液體抽出口，於較該氣體抽出口更下方之塔的上部及/或中間部具有1個以上的第5導入口，於較該液體抽出口更上方之塔的中間部及/或下部具有1個以上的第6導入口； L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 、 D_2/d_{21} 、 D_2/d_{22} 各自滿足下述式(13)至(18)，

$$1500 \leq L_2 \leq 8000 \quad \text{式(13)}$$

$$100 \leq D_2 \leq 2000 \quad \text{式(14)}$$

$$2 \leq L_2/D_2 \leq 40 \quad \text{式(15)}$$

$$10 \leq n_2 \leq 80 \quad \text{式(16)}$$

$$2 \leq D_2/d_{21} \leq 15 \quad \text{式(17)}$$

$$5 \leq D_2/d_{22} \leq 30 \quad \text{式(18)}$$

【0085】藉由使用同時滿足式(7)至(18)全部之第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔，能夠由碳酸二烷酯及酚，以高選擇率、高生產性之方式，於例如2000小時以上(較佳為3000小時以上，更佳為5000小時以上)的長期間，穩定地製造出工業規模之每小時約0.85公噸以上(較佳為1公噸以上)之碳酸二苯酯。藉由實施本實施形態的方法可在具有如此優異功效之工業規模下製造芳香族碳酸酯，其理由雖仍不明，但推定是由於式(7)至(18)之條件組合時所帶來的複合功效所致。此外，構成步驟(II)所使用的連續多層蒸餾塔的各個要因之較佳範圍係示於下述。

【0086】若 $L_1(\text{cm})$ 及 $L_2(\text{cm})$ 各自為1500以上，則反應率提升而可達成所期望的生產量。又，為了確保可達成所期望之生產量的反應率並使設備費降低，較佳係將 L_1 及 L_2 各自設為8000以下。更佳的 $L_1(\text{cm})$ 及 $L_2(\text{cm})$ 之範圍係各自為 $2000 \leq L_1 \leq 6000$ 及 $2000 \leq L_2 \leq 6000$ ，又更佳為 $2500 \leq L_1 \leq 5000$ 及 $2500 \leq L_2 \leq 5000$ 。

【0087】若 $D_1(\text{cm})$ 及 $D_2(\text{cm})$ 各自為100以上，則可達成所期望的生產量。又，為了達成所期望的生產量並使設備費降低，較佳係將 D_1 及 D_2 各自設為2000以下。更佳的 $D_1(\text{cm})$ 及 $D_2(\text{cm})$ 之範圍係各自為 $150 \leq D_1 \leq 1000$ 及 $150 \leq D_2 \leq 1000$ ，又更佳為各自為 $200 \leq D_1 \leq 800$ 及 $200 \leq D_2 \leq 800$ 。

【0088】此外，在第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔中，只要 D_1 及 D_2 在上述範圍內，則從塔的上部至下部為止係各自可為相同內徑，亦可部分性地內徑相異。例如，此等連續多層蒸餾塔中，塔上部的內徑可小於塔下部的內徑，亦可大於塔下部的內徑。

【0089】 L_1/D_1 及 L_2/D_2 各自為2以上時或為40以下時，容易達成穩定運轉，尤其若為40以下，則可抑制塔之上下之間的壓力差變得過大，故不僅容易達成長期穩定運轉，且因塔下部的溫度可變低並可抑制副反應，選擇率有上升的傾向。更佳的 L_1/D_1 及 L_2/D_2 之範圍係各自為 $3 \leq L_1/D_1 \leq 30$ 及 $3 \leq L_2/D_2 \leq 30$ ，又更佳為 $5 \leq L_1/D_1 \leq 15$ 及 $5 \leq L_2/D_2 \leq 15$ 。

【0090】若 n_1 為20以上，則反應率上升，故可達成第1連續多層蒸餾塔所期望的生產量。又，為了確保可達成所期望之生產量的反應率並使設備費降低，較佳係將 n_1 設為120以下。更且，若 n_1 為120以下，則可抑制塔之上下之間的壓力差變得過大，故第1連續多層蒸餾塔不僅容易達成長期穩定運轉，且因塔下部的溫

度可變低，故可抑制副反應，選擇率有上升的傾向。更佳的 n_1 的範圍為 $30 \leq n_1 \leq 100$ ，又更佳為 $40 \leq n_1 \leq 90$ 。

【0091】 又，若 n_2 為10以上，則反應率上升，故可達成在第2連續多層蒸餾塔之所期望的生產量。又，為了確保可達成所期望之生產量的反應率並使設備費降低，較佳係將 n_2 設為80以下。更且，若 n_2 為80以下，則可抑制塔之上下之間的壓力差變得過大，故第2連續多層蒸餾塔不僅容易達成長期穩定運轉，且因塔下部的溫度可變低，故副反應被抑制，選擇率有上升的傾向。更佳的 n_2 的範圍為 $15 \leq n_2 \leq 60$ ，又更佳為 $20 \leq n_2 \leq 50$ 。

【0092】 若 D_1/d_{11} 為5以上，則可抑制第1連續多層蒸餾塔的設備費，且由於可抑制氣體成分離開至系統外，故第1連續多層蒸餾塔容易達成穩定運轉，若為30以下，則氣體成分的抽出量相對地變大，不僅容易達成穩定運轉，並且反應率有上升的傾向。更佳的 D_1/d_{11} 之範圍為 $8 \leq D_1/d_{11} \leq 25$ ，又更佳為 $10 \leq D_1/d_{11} \leq 20$ 。又，若 D_2/d_{21} 為2以上，則可抑制第2連續多層蒸餾塔的設備費，且由於可抑制氣體成分離開至系統外，故第2連續多層蒸餾塔容易達成穩定運轉，若為15以下則氣體成分的抽出量相對地變大，不僅容易達成穩定運轉，並且反應率有上升的傾向。更佳的 D_2/d_{21} 的範圍為 $5 \leq D_2/d_{21} \leq 12$ ，又更佳為 $3 \leq D_2/d_{21} \leq 10$ 。

【0093】 若 D_1/d_{12} 為3以上，則可抑制第1連續多層蒸餾塔的設備費，液體抽出量相對變少，第1連續多層蒸餾塔容易達成穩定運轉，若為20以下，則可抑制在液體抽出口或配管的流速急劇變快，難以發生侵蝕而可抑制裝置的腐蝕。更佳的 D_1/d_{12} 的範圍為 $5 \leq D_1/d_{12} \leq 18$ ，又更佳為 $7 \leq D_1/d_{12} \leq 15$ 。又，若 D_2/d_{22} 為5以上，則可抑制第2連續多層蒸餾塔的設備費，液體抽出量相對變少，第2連續多層蒸餾塔容易達成穩定運轉，若為30以下，則可抑制在液體抽出口或配管的流速急劇變

快，難以發生侵蝕而可抑制裝置的腐蝕。更佳的 D_2/d_{22} 的範圍為 $7 \leq D_2/d_{22} \leq 25$ ，又更佳為 $9 \leq D_2/d_{22} \leq 20$ 。

【0094】更且，在步驟(II)中，更佳係該 d_{11} 及該 d_{12} 滿足式(29)且該 d_{21} 及該 d_{22} 滿足式(30)之情形。

$$1 \leq d_{12}/d_{11} \leq 5 \quad \text{式(29)}$$

$$1 \leq d_{21}/d_{22} \leq 6 \quad \text{式(30)}$$

【0095】在步驟(II)中，所謂的長期穩定運轉係指：1000小時以上(較佳為3000小時以上，更佳為5000小時以上)沒有發生溢流和滲出(weeping)、或配管的阻塞或侵蝕等，可在依照運轉條件的恆定狀態下持續運轉，且在維持高選擇率之情形下製造既定量的碳酸二苯酯。

【0096】在步驟(II)中，較佳係以每小時1公噸以上的高生產性在高選擇率下長期間穩定地生產碳酸二苯酯，更佳為生產每小時2公噸以上(又更佳為每小時3公噸以上)的碳酸二苯酯。又，在步驟(II)中，第1連續多層蒸餾塔的 L_1 、 D_1 、 L_1/D_1 、 n_1 、 D_1/d_{11} 、 D_1/d_{12} 各自為 $2000 \leq L_1 \leq 6000$ 、 $150 \leq D_1 \leq 1000$ 、 $3 \leq L_1/D_1 \leq 30$ 、 $30 \leq n_1 \leq 100$ 、 $8 \leq D_1/d_{11} \leq 25$ 、 $5 \leq D_1/d_{12} \leq 18$ ，且第2連續多層蒸餾塔的 L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 、 D_2/d_{21} 、 D_2/d_{22} 各自為 $2000 \leq L_2 \leq 6000$ 、 $150 \leq D_2 \leq 1000$ 、 $3 \leq L_2/D_2 \leq 30$ 、 $15 \leq n_2 \leq 60$ 、 $2.5 \leq D_2/d_{21} \leq 12$ 、 $7 \leq D_2/d_{22} \leq 25$ 時，製造每小時2公噸以上(較佳為每小時2.5公噸以上，又更佳為每小時3公噸以上)的碳酸二苯酯。

【0097】更且，在步驟(II)中，第1連續多層蒸餾塔的 L_1 、 D_1 、 L_1/D_1 、 n_1 、 D_1/d_{11} 、 D_1/d_{12} 各自為 $2500 \leq L_1 \leq 5000$ 、 $200 \leq D_1 \leq 800$ 、 $5 \leq L_1/D_1 \leq 15$ 、 $40 \leq n_1 \leq 90$ 、 $10 \leq D_1/d_{11} \leq 25$ 、 $7 \leq D_1/d_{12} \leq 15$ ，且第2連續多層蒸餾塔的 L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 、 D_2/d_{21} 、 D_2/d_{22} 各自為 $2500 \leq L_2 \leq 5000$ 、 $200 \leq D_2 \leq 800$ 、 $5 \leq L_2/D_2 \leq 10$ 、 $20 \leq n_2 \leq$

50、 $3 \leq D_2/d_{21} \leq 10$ 、 $9 \leq D_2/d_{22} \leq 20$ 時，製造每小時3公噸以上(較佳為每小時3.5公噸以上，又更佳為每小時4公噸以上)的碳酸二苯酯。

【0098】在步驟(II)中，所謂的碳酸二苯酯之選擇率，係指相對於已反應的酚者，在步驟(II)中通常為95%以上的高選擇率，可達成較佳為97%以上(更佳為98%以上)的高選擇率。

【0099】步驟(II)所使用的第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔，係以具有塔盤及/或填充物作為內件的蒸餾塔為較佳。在本實施形態中，所謂的內件係指蒸餾塔中實際進行氣液接觸的部分。就如此的塔盤而言，較佳係步驟(I)之項目所記載者。又，「內件的層數」係如前述所述。

【0100】步驟(II)的第1連續多層蒸餾塔中，主要係進行由碳酸二烷酯及酚來生成碳酸烷基苯酯的反應。由於此反應係平衡常數極小且反應速度慢，故就反應蒸餾所用的第1連續多層蒸餾塔而言，更佳係內件為塔盤之板式蒸餾塔。又，在第2連續多層蒸餾塔中，主要係進行使該碳酸烷基苯酯歧化的反應。該反應亦平衡常數小且反應速度慢。然而，就反應蒸餾所使用的第2連續多層蒸餾塔而言，更佳係內件具有填充物及塔盤兩者的蒸餾塔。更且，就第2連續多層蒸餾塔而言，較佳係於上部設置填充物且於下部設置塔盤者。第2連續多層蒸餾塔的該填充物係以規則填充物為較佳，規則填充物中係以板波紋填料(Mellapak)為特佳。

【0101】更且，就功能與設備費的關係而言，特優係在第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔中所各自設置的該塔盤為具有多孔板部及降流管部的多孔板塔盤。而且，該多孔板塔盤較佳係於該多孔板部的每 1m^2 面積具有100至1000個孔。更佳的孔數係每 1m^2 面積為120至900個，又更佳為150至800個。

【0102】 又，該多孔板塔盤之每個孔的截面積係以 0.5 至 5cm^2 為較佳。更佳的每個孔的截面積為 0.7 至 4cm^2 ，又更佳為 0.9 至 3cm^2 。更且，特佳係該多孔板塔盤在該多孔板部的每 1m^2 面積具有 100 至 1000 個孔且每個孔的截面積為 0.5 至 5cm^2 之情形。

【0103】 在實施步驟(II)時，係將作為原料的碳酸二烷酯及酚連續地供給至有觸媒存在的第1連續多層蒸餾塔內，在該第1連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第1連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的醇類之第1塔低沸點反應混合物，並從該第1連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸烷基苯酯之第1塔高沸點反應混合物，然後，將該第1塔高沸點反應混合物連續地供給至有觸媒存在的第2連續多層蒸餾塔內，在該第2連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第2連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二烷酯類之第2塔低沸點反應混合物，並從該第2連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二苯酯之第2塔高沸點反應混合物，連續地製造碳酸二苯酯。

【0104】 該原料中，如同前述，可含有作為反應生成物的醇類、碳酸烷基苯酯、碳酸二苯酯、烷基苯基醚或高沸點化合物等反應副產物。考慮到在其他步驟的分離及精製所花費之設備、費用的話，在實際工業上實施的本實施形態之情形下，係以少量含有此等化合物為較佳。

【0105】 步驟(II)之第1連續多層蒸餾塔的塔頂成分，除了含有在反應所生成的醇類以外，通常在大多情形下還含有碳酸二烷酯、酚、烷基芳香醚等，有時更含有少量的碳酸烷基芳酯、碳酸二苯酯等。該第1連續多層蒸餾塔的塔頂成分亦可直接作為步驟(I)的脂肪族一元醇使用，惟較佳係在先藉由蒸餾等使沸點較

所生成的醇類更高的內含物質質量減少後再作為步驟(I)的原料。該醇類與碳酸二烷酯的混合物特佳係作為步驟(I)之脂肪族一元醇使用。

【0106】 步驟(II)中，若欲將作為原料的碳酸二烷酯及酚連續地供給至第1連續多層蒸餾塔內，則可從較該第1蒸餾塔的上部的氣體抽出口更下方但於塔的上部或中間部的一處或數處所設置的導入口，以液體狀及/或氣體狀的形式供給；「從該第1蒸餾塔的上部的導入口以液體狀的形式供給含有大量酚的原料，並從較該第1蒸餾塔的下部的液體抽出口更上方之塔的下部所設置的導入口以氣體狀的形式供給含有大量碳酸二烷酯的原料」亦為較佳的方法。

【0107】 又，步驟(II)中，從第1連續多層蒸餾塔下部連續地被抽出的含有碳酸烷基苯酯的第1塔高沸點反應混合物係連續地被供給至第2連續多層蒸餾塔，關於其供給位置，較佳係從較第2連續多層蒸餾塔之上部的氣體抽出口更下方但於塔的上部或中間部所設置之一處或數處的導入口，以液體狀及/或氣體狀的形式供給。又，在將本實施形態之較佳實施態樣之「於上部具有填充物部且於下部具有塔盤部的蒸餾塔」作為第2連續多層蒸餾塔使用時，以至少1處之導入口設置於填充物部與塔盤部之間為較佳。又，當填充物係由2個以上之複數個規則填充物所構成時，「將導入口設置於構成此等複數個規則填充物之間隔」亦為較佳之方法。

【0108】 又，步驟(II)中，「在使第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔的塔頂氣體抽出成分各自凝縮後，實施使其一部分回到各自的蒸餾塔上部之回流操作」亦為較佳的方法。在此情形下，第1連續多層蒸餾塔的回流比為0至10，第2連續多層蒸餾塔的回流比為0.01至10的範圍，較佳為0.08至5，更佳為0.1至2

的範圍。在第1連續多層蒸餾塔中不進行回流操作的回流比0亦為較佳的實施態樣。

【0109】 步驟(II)中，於第1連續多層蒸餾塔內使均相觸媒存在的方法可為任意方法，惟較佳係從較該第1連續多層蒸餾塔的中間部更上方的位置供給至蒸餾塔內。又，較佳係於該第1連續多層蒸餾塔之至少7層以上(更佳為10層以上，又更佳為15層以上)的區域中以使反應溶液與觸媒接觸的方式供給觸媒。於此情形下，可將溶解於原料或反應溶液中的觸媒液與原料一起導入，亦可從與原料不同之其他導入口導入該觸媒液。本實施形態中，在第1連續多層蒸餾塔使用的觸媒的量係根據使用的觸媒的種類、原料的種類或其量比、反應溫度及反應壓力等反應條件的不同而相異，以相對於原料的合計質量的比率來表示時，通常使用0.0001至30質量%，較佳為0.0005至10質量%，更佳為0.001至1質量%。

【0110】 又，步驟(II)中，於第2連續多層蒸餾塔內使均相觸媒存在的方法可為任意方法，較佳係從較該第2連續多層蒸餾塔的中間部更上方的位置供給至蒸餾塔內。於此情形下，可將溶解於原料或反應溶液中的觸媒液與原料一起導入，亦可從與原料不同之其他導入口導入該觸媒液。本實施形態中，在第2連續多層蒸餾塔使用的觸媒的量係根據使用的觸媒的種類、原料的種類或其量比、反應溫度及反應壓力等反應條件的不同而相異，以相對於原料的合計質量的比率表示，通常使用0.0001至30質量%，較佳為0.0005至10質量%，更佳為0.001至1質量%。

【0111】 步驟(II)中，在第1連續多層蒸餾塔所使用的觸媒與在第2連續多層蒸餾塔所使用的觸媒可為相同種類者，亦可為不同種類者，較佳為使用相同種類的觸媒。更佳為相同種類且可溶解於兩方的反應溶液中的觸媒。於此情形下，由

於觸媒通常係在溶解於第1連續多層蒸餾塔的高沸點反應混合物中的狀態下，與碳酸烷基苯酯等一起從該第1蒸餾塔的下部被抽出並直接供給至第2連續多層蒸餾塔，故為較佳的實施態樣。此外，亦可視需要於第2連續多層蒸餾塔中新追加觸媒。

【0112】 咸認為在步驟(II)所進行的酯交換反應之反應時間係相當於第1連續多層蒸餾塔內及第2連續多層蒸餾塔內之各自的反應溶液之平均滯留時間。該反應時間係根據各自之該蒸餾塔之內件的形狀或層數、原料供給量、觸媒的種類或量、反應條件等而不同，在第1連續多層蒸餾塔內及第2連續多層蒸餾塔內之各者中通常為0.01至10小時，較佳為0.05至5小時，更佳為0.1至3小時。

【0113】 第1連續多層蒸餾塔的反應溫度係根據使用的原料化合物的種類或觸媒的種類或量而不同，通常為100至350°C的範圍。為了提高反應速度，以提高反應溫度為較佳，惟若反應溫度高則容易發生副反應，例如會增加烷基苯基醚等之副產生，而為不佳。就如此之意義而言，第1連續多層蒸餾塔之較佳反應溫度為130至280°C，更佳為150至260°C，又更佳為180至250°C的範圍。

【0114】 第2連續多層蒸餾塔的反應溫度係根據使用的原料化合物的種類或者觸媒的種類或量而不同，通常為100至350°C的範圍。為了提高反應速度，以提高反應溫度為較佳，惟若反應溫度高則容易發生副反應，例如會增加烷基苯基醚、以及作為原料或生成物的碳酸烷基苯酯或碳酸二苯酯之弗里斯重排反應生成物或其衍生物等之副產生，而為不佳。就如此之意義而言，第2連續多層蒸餾塔的較佳反應溫度為130至280°C，更佳為150至260°C，又更佳為180至250°C的範圍。

【0115】又，第1連續多層蒸餾塔的反應壓力係根據使用的原料化合物的種類或組成、反應溫度等而不同，在第1連續多層蒸餾塔中可為減壓、常壓、加壓之任一者。通常塔頂壓力為0.1Pa至 2×10^7 Pa，較佳為 10^5 Pa至 10^7 Pa，更佳為 2×10^5 Pa至 5×10^6 Pa的範圍。

【0116】第2連續多層蒸餾塔的反應壓力係根據使用的原料化合物的種類或組成、反應溫度等而不同，可為減壓、常壓、加壓之任一者。通常塔頂壓力為0.1Pa至 2×10^7 Pa，較佳為 10^3 Pa至 10^6 Pa，更佳為 5×10^3 Pa至 10^5 Pa的範圍。

【0117】此外，亦可使用2個以上的蒸餾塔作為步驟(II)中的第1連續多層蒸餾塔。於此情形下，可將2個以上的蒸餾塔以串聯方式連結，亦能夠以並聯方式連結，也可更進一步組合串聯方式及並聯方式而連結。又，亦可使用2個以上的蒸餾塔作為步驟(II)中的第2連續多層蒸餾塔。於此情形下，可將2個以上的蒸餾塔以串聯方式連結，亦能夠以並聯方式連結，也可更進一步組合串聯方式及並聯方式而連結。

【0118】構成步驟(II)所使用的第1連續多層蒸餾塔及第2連續多層蒸餾塔的材料主要為碳鋼、不銹鋼等金屬材料，從要製造的芳香族碳酸酯之品質的方面來看，以不銹鋼為較佳。

又，第2連續多層蒸餾塔之下部的接液部，較佳係使用以Fe作為主成分且含有2質量%以上之Mo、18質量%以下之Cr的材質。若第2連續多層蒸餾塔之下部的接液部係使用如此的材質，則即使第2連續多層蒸餾塔之下部中的成分中的高沸點物質濃度上升，仍有可抑制蒸餾塔的腐蝕的傾向。就第2連續多層蒸餾塔之下部的接液部之材質的組成而言，更佳係Fe為60至72質量%，Mo為2至3質量%，Cr為16至18質量%。

此外，本實施形態中，主成分係意指40質量%以上，以50質量%以上為較佳，以60質量%為更佳。

【0119】本實施形態的製造方法中係含有下述第1精製步驟及第2精製步驟(以下有時將第1及第2精製步驟合稱為「步驟(III)」)；其中，該第1精製步驟係將含有碳酸二苯酯的第2塔高沸點反應混合物連續地導入至高沸點物質分離塔A，並連續地蒸餾分離成含有碳酸二苯酯的塔頂成分(A_T)及含有觸媒的塔底成分(A_B)；該第2精製步驟係藉由將該塔頂成分(A_T)連續地導入至具有側流抽出口的碳酸二苯酯精製塔B，並連續地蒸餾分離成塔頂成分(B_T)、側流成分(B_S)及塔底成分(B_B)之3種成分，而以側流成分(B_S)的形式得到碳酸二苯酯。

【0120】從步驟(II)之第2連續多層蒸餾塔的塔下部以液體狀的形式連續地抽出的第2塔高沸點反應混合物，係以碳酸二苯酯為主成分，通常亦含有未反應的碳酸烷基苯酯、少量的未反應原料、少量的高沸點副產物及觸媒成分。因此，係以從第2塔高沸點反應混合物中取得高純度碳酸二苯酯的觀點來實施精製步驟(III)。步驟(III)中係使用2個蒸餾塔(高沸點物質分離塔A、具有側流抽出口的碳酸二苯酯精製塔B)，在該高沸點物質分離塔A中，係連續地分離成「未反應的碳酸烷基苯酯、少量的未反應原料、主成分為碳酸二苯酯的塔頂成分(A_T)」及「少量的高沸點副產物等及/或主成分為觸媒成分的塔底成分(A_B)」並同時將該高沸點物質分離塔的塔頂成分(A_T)連續地供給至碳酸二苯酯精製塔B，在該碳酸二苯酯精製塔B中，係連續地分離成塔頂成分(B_T)、側流成分(B_S)及塔底成分(B_B)之3種成分，而能以側流成分(B_S)的形式取得高純度的碳酸二苯酯。

【0121】 在步驟(III)中，該高沸點物質分離塔A係例如具有長度 $L_A(\text{cm})$ 、內徑 $D_A(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身且於內部具有層數 n_A 的內件之連續多層蒸餾塔，以 L_A 、 D_A 、 n_A 各自滿足下述式(19)至(21)之連續多層蒸餾塔為較佳。

$$800 \leq L_A \leq 3000 \quad \text{式(19)}$$

$$100 \leq D_A \leq 1000 \quad \text{式(20)}$$

$$20 \leq n_A \leq 100 \quad \text{式(21)}$$

【0122】 該碳酸二苯酯精製塔B較佳係一種連續多層蒸餾塔，其例如具有長度 $L_B(\text{cm})$ 、內徑 $D_B(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有內件，並且於塔的中間部具有導入口 B_1 ，於該導入口 B_1 與塔底之間具有側流抽出口 B_2 ，導入口 B_1 至上部的內件之層數為 n_{B1} ，導入口 B_1 與側流抽出口 B_2 之間的內件之層數為 n_{B2} ，側流抽出口 B_2 至下部的內件之層數為 n_{B3} ，各層數之合計($n_{B1}+n_{B2}+n_{B3}$)為 n_B ， L_B 、 D_B 、 n_{B1} 、 n_{B2} 、 n_{B3} 、 n_B 各自滿足下述式(22)至(27)者。

$$1000 \leq L_B \leq 5000 \quad \text{式(22)}$$

$$100 \leq D_B \leq 1000 \quad \text{式(23)}$$

$$5 \leq n_{B1} \leq 20 \quad \text{式(24)}$$

$$12 \leq n_{B2} \leq 40 \quad \text{式(25)}$$

$$3 \leq n_{B3} \leq 15 \quad \text{式(26)}$$

$$20 \leq n_B \leq 70 \quad \text{式(27)}$$

【0123】 藉由同時滿足此等全部條件而能有下列傾向：可由步驟(II)所得的含有碳酸二苯酯的第2塔高沸點反應混合物，以每小時1公噸以上的工業規模，在例如2000小時以上(較佳為3000小時以上，又更佳為5000小時以上)的長期間，穩定地製造出高純度的碳酸二苯酯。藉由實施本實施形態的方法可在具有如此優

異功效之工業規模下製造高純度碳酸二苯酯，其理由雖仍不明，但推定是滿足式(19)至(27)之條件的高沸點物質分離塔A與該碳酸二苯酯精製塔B組合時所帶來的功效。此外，各個要因之較佳範圍係示於下述。

【0124】若 $L_A(\text{cm})$ 為800以上，則使高沸點物質分離塔A之內部可設置的內件之高度有餘裕，故分離效率有上升的傾向。又，為了達成所期望的分離效率並使設備費降低，較佳係將 L_A 設為3000以下。更佳的 $L_A(\text{cm})$ 之範圍為 $1000 \leq L_A \leq 2500$ ，又更佳為 $1200 \leq L_A \leq 2000$ 。

【0125】若 $D_A(\text{cm})$ 為100以上，則可達成所期望的生產量。又，為了達成所期望的生產量並使設備費降低，較佳係將 D_A 設為1000以下。更佳的 $D_A(\text{cm})$ 的範圍為 $200 \leq D_A \leq 600$ ，又更佳為 $250 \leq D_A \leq 450$ 。

【0126】若 n_A 為20以上，則分離效率上升，故可達成所期望的高純度。又，為了達成所期望的分離效率並使設備費降低，較佳係將 n_A 設為100以下。更且，若 n_A 為100以下，則可抑制塔的上下之間的壓力差變得過大，故高沸點物質分離塔A不僅容易達成長期穩定運轉，且塔下部的溫度可變低，故副反應有被抑制的傾向。更佳的 n_A 的範圍為 $30 \leq n_A \leq 70$ ，又更佳為 $35 \leq n_A \leq 60$ 。

【0127】若 $L_B(\text{cm})$ 為1000以上，則使碳酸二苯酯精製塔B的內部可設置的內件之高度有餘裕，故分離效率有上升的傾向。又，為了達成所期望的分離效率並使設備費降低，較佳係將 L_B 設為5000以下。更佳的 $L_B(\text{cm})$ 的範圍為 $1500 \leq L_B \leq 3000$ ，又更佳為 $1700 \leq L_B \leq 2500$ 。

【0128】若 $D_B(\text{cm})$ 設為100以上，則可達成所期望的生產量。又，為了達成所期望的生產量並使設備費降低，較佳係將 D_B 設為1000以下。更佳的 $D_B(\text{cm})$ 的範圍為 $150 \leq D_B \leq 500$ ，又更佳為 $200 \leq D_B \leq 400$ 。

【0129】 若 n_B 為20以上，則塔整體的分離效率提升，故可達成所期望的高純度。又，為了達成所期望的分離效率並使設備費降低，較佳係將 n_B 設為70以下。更且，若 n_B 為70以下，則可抑制塔之上下之間的壓力差變大，碳酸二苯酯精製塔B不僅容易達成長期穩定運轉，且塔下部的溫度可降低，故副反應有被抑制的傾向。更佳的 n_B 的範圍為 $25 \leq n_B \leq 55$ ，又更佳為 $30 \leq n_B \leq 50$ 。更且，為了長時間穩定地獲得所期望的高純度的碳酸二苯酯，以 n_{B1} 、 n_{B2} 、 n_{B3} 各自在 $5 \leq n_{B1} \leq 20$ 、 $12 \leq n_{B2} \leq 40$ 、 $3 \leq n_{B3} \leq 15$ 的範圍為較佳。更佳範圍為 $7 \leq n_{B1} \leq 15$ 、 $12 \leq n_{B2} \leq 30$ 、 $3 \leq n_{B3} \leq 10$ 。

【0130】 此外，在實施本實施形態時，該高沸點物質分離塔A較佳係在塔底溫度(T_A)為185至280°C、塔頂壓力(P_A)為1000至20000Pa之情形下操作，該碳酸二苯酯精製塔B較佳係在塔底溫度(T_B)為185至280°C、塔頂壓力(P_B)為1000至20000Pa之情形下操作。

【0131】 若 T_A 為185°C以上，則不需更進一步降低塔頂壓力，故不需用以保持高度真空的設備，且可使設備更小。若 T_A 為280°C以下，則有可於蒸餾時抑制高沸點副產物生成的傾向。更佳的 T_A 為190至240°C，又更佳為195至230°C的範圍。

【0132】 若 P_A 為1000Pa以上，則不需用以保持高度真空之大型設備，若 P_A 為20000Pa以下，則有使蒸餾溫度變低而可抑制副產物的傾向。更佳的 P_A 為2000至15000Pa，又更佳為3000至13000Pa的範圍。

【0133】 若 T_B 為185°C以上，則不需更進一步降低塔頂壓力，故不需用以保持高度真空的設備，且可使設備更小。若 T_B 為280°C以下，則有可於蒸餾時抑制

高沸點副產物生成的傾向。更佳的 T_B 為190至240°C，又更佳為195至230°C的範圍。

【0134】若 P_B 為1000Pa以上，則不需用以保持高度真空之較大的設備，若 P_B 為20000Pa以下，則有使蒸餾溫度變低而可抑制副產物的傾向。更佳的 P_B 為2000至15000Pa，又更佳為3000至13000Pa的範圍。

【0135】此外，高沸點物質分離塔A及碳酸二苯酯精製塔B中，只要 D_A 及 D_B 在上述範圍內，則從塔的上部至下部為止係各自可為相同內徑，亦可部分性地內徑相異。例如，此等連續多層蒸餾塔中，塔上部的內徑可較塔下部的內徑小，亦可較塔下部的內徑大。

【0136】在步驟(III)中所使用的高沸點物質分離塔A及碳酸二苯酯精製塔B較佳係各自為具有塔盤及/或填充物作為內件的蒸餾塔。本實施形態所指的內件係指在蒸餾塔中實際進行氣液接觸之部分。就如此的塔盤而言，以步驟(I)的項目所記載者為較佳。又，「內件的層數」係如同前述。

【0137】步驟(III)的高沸點物質分離塔A較佳係具有填充物作為內件者，更佳係以規則填充物作為填充物。又，碳酸二苯酯精製塔B中，較佳係以填充物作為內件者，更佳係1個或2個以上的規則填充物。

【0138】在從步驟(II)之第2連續多層蒸餾塔的塔底連續地被抽出的高沸點反應混合物中，由於通常含有0.05至2質量%之碳酸二烷酯、1至20質量%之酚、0.05至2質量%之烷基苯基醚、10至45質量%之碳酸烷基苯酯、50至80質量%之碳酸二苯酯、0.1至5質量%之高沸點副產物、0.001至5質量%之觸媒，故較佳係直接將該連續地被抽出的塔底液連續地供給至步驟(III)之高沸點分離塔A。

【0139】該反應混合物之組成係依據碳酸二烷酯及酚的酯交換反應的條件、觸媒的種類及量等而變化，惟由於只要在既定條件下進行酯交換反應就可製造幾乎既定組成之反應混合物，故供給至高沸點物質分離塔A之反應混合物的組成幾乎為既定。然而，在步驟(III)中，若反應混合物的組成在上述範圍內，則即使有所變動，仍能以幾乎相同的分離效率進行分離。此為本實施形態所使用的步驟(III)的特徵之一。

【0140】步驟(III)中，若欲將步驟(II)之第2連續多層蒸餾塔的塔底液連續地供給至高沸點物質分離塔A內，則可從較該分離塔A的中間部更下方處所設置的一處或數處的導入口，以液體狀的形式供給；「從該分離塔A之再沸器的下部所設置的配管經過再沸器而供給至塔內」亦為較佳的方法。被供給至高沸點物質分離塔A的第2連續多層蒸餾塔之塔底液的量係依據所要製造之高純度碳酸二苯酯的生產量、該反應混合物中之碳酸二苯酯的濃度、該分離塔A的分離條件等而變化，通常為約2公噸/小時以上，較佳為約6公噸/小時以上，更佳為約10公噸/小時以上。

【0141】連續地被供給至高沸點物質分離塔A之第2連續多層蒸餾塔的高沸點反應混合物係被分離成塔頂成分(A_T)及塔底成分(A_B)，該塔頂成分(A_T)係由「碳酸二苯酯之大部分」以及「未反應原料、烷基苯基醚、碳酸烷基苯酯等沸點較碳酸二苯酯低的化合物之大部分」所構成；該塔底成分(A_B)係含有少量的碳酸二苯酯、觸媒及高沸點副產物。在塔底成分(A_B)中可含有少量的碳酸烷基苯酯。塔底成分中的此等有機物係有助於使觸媒成分溶解並保持液體狀。該塔底成分(A_B)之全量或一部分係作為酯交換反應的觸媒成分，通常可直接連續地供給至步

驟(II)的第1連續多層蒸餾塔內及/或第2連續多層蒸餾塔內並循環再使用，惟根據情形，亦可在觸媒回收步驟中與有機物分離後，作為觸媒而再生並循環再使用。

【0142】在步驟(III)中，柳酸苯酯、吡酮、甲氧基苯甲酸苯酯、1-苯氧羰基-2-苯氧羰基-仲苯基等沸點較碳酸二苯酯高的副產物及觸媒成分，係在該高沸點物質分離塔A中幾乎完全作為塔底成分(A_B)而被分離，故可容易使該等在塔頂成分(A_T)中的含量成為通常200ppm以下(較佳為100ppm以下，更佳為50ppm以下)，此亦為步驟(III)的特徵之一。在塔頂成分(A_T)中幾乎不含此等高沸點副產物，且可從塔頂抽出「被導入的反應混合物中的大部分的碳酸二苯酯」，此亦為步驟(III)的特徵之一。步驟(III)中，可從塔頂抽出「被連續地供給至高沸點物質分離塔A之反應混合物中的碳酸二苯酯」的95%以上(較佳為96%以上，更佳為98%以上)。又，步驟(III)中，雖然依存於供給至該分離塔A的第2連續多層蒸餾塔的高沸點反應混合物之組成，惟通常連續地供給之溶液的90至97質量%係作為塔頂成分(A_T)而從塔頂被連續地抽出，10至3質量%係作為塔底成分(A_B)而從塔底被連續地抽出。塔頂成分(A_T)之組成通常是碳酸二烷酯為0.05至1質量%，酚為1至10質量%，烷基苯基醚為0.05至0.5質量%，碳酸烷基苯酯為20至40質量%，碳酸二苯酯為50至80質量%，高沸點副產物的含量通常為200ppm以下，較佳為100ppm以下，更佳為50ppm。

【0143】在步驟(III)中，高沸點物質分離塔A之回流比為0.01至10的範圍，較佳為0.08至5，又更佳為0.1至3的範圍。

【0144】從高沸點物質分離塔A的塔頂連續地被抽出之塔頂成分(A_T)的量，係如前述般而為被供給至該分離塔A的第2連續多層蒸餾塔之高沸點反應混合物的通常約90至97%，惟將其直接從碳酸二苯酯精製塔B的中間部所設置的導

入口B1連續地供給至該精製塔B，並被連續地分離成塔頂成分(B_T)、側流成分(B_S)及塔底成分(B_B)之3種成分。被供給至該精製塔B之該分離塔A的塔頂成分(A_T)中所含有的沸點較碳酸二苯酯低的成分係全部以塔頂成分(B_T)的形式從塔頂被連續地抽出，從塔底則有少量的液體被連續地抽出。塔頂成分(B_T)中含有少量的碳酸二苯酯，其量相對於被供給的碳酸二苯酯而通常為1至9%，較佳為3至8%。該塔頂成分(B_T)中的碳酸二苯酯，係在用以分離塔頂成分(B_T)之其他蒸餾塔中被分離且回收，惟藉由作為該其他蒸餾塔的塔底成分而被分離並被送回到高沸點物質分離塔A及/或碳酸二苯酯精製塔B中而予以回收亦為較佳的方法。

【0145】 塔底成分(B_B)係包括：碳酸二苯酯、以及被濃縮成數%左右的少量的高沸點副產物。「從塔底被抽出的塔底成分(B_B)中的碳酸二苯酯的量為非常少」亦為本實施形態的特徵之一，其量相對於被供給的碳酸二苯酯而通常為0.05至0.5%。

【0146】 從側流抽出口B2，高純度碳酸二苯酯係以通常1公噸/小時以上(較佳為3公噸/小時以上，更佳為5公噸/小時以上)的流量被連續地抽出，其量相當於供給至該精製塔B的碳酸二苯酯之通常約為90至96%。

【0147】 在步驟(III)中，以側流成分(B_S)的形式所得的碳酸二苯酯的純度通常為99.9%以上，較佳為99.99%以上，更佳為99.999%以上。此外，本實施形態中，高純度係指99.9%以上，較佳為99.99%以上，更佳為99.999%以上。關於在以碳酸二甲酯及酚作為原料而實施步驟(II)及步驟(III)時所得的高純度碳酸二苯酯中之高沸點雜質的含量：柳酸苯酯為30ppm以下，較佳為10ppm以下，更佳為1ppm以下；吡啶為30ppm以下，較佳為10ppm以下，更佳為1ppm以下；甲氧基苯甲酸苯酯為30ppm以下，較佳為10ppm以下，更佳為1ppm以下；1-苯氧羰基-2-苯氧羧

基-伸苯基為30ppm以下，較佳為10ppm以下，更佳為5ppm以下。而且，此等高沸點副產物之合計含量為100ppm以下，較佳為50ppm以下，更佳為10ppm以下。

另外，本實施形態中，碳酸二苯酯的純度或雜質含量可依據後述實施例所記載的方法測定。

【0148】又，在本實施形態中，由於通常使用不含鹵素的原料及觸媒，故所得的碳酸二苯酯之鹵素含量為0.1ppm以下，較佳為10ppb以下，更佳為1ppb以下(在離子層析法的檢測極限外)。

【0149】步驟(III)中，碳酸二苯酯精製塔B之回流比係在0.01至10的範圍，較佳為0.1至8，更佳為0.5至5的範圍。

【0150】構成本實施形態所使用的高沸點物質分離塔A及碳酸二苯酯精製塔B及接液部的材料主要為碳鋼、不銹鋼等金屬材料，從要製造的碳酸二苯酯之品質的方面來看，以不銹鋼為較佳。

【0151】藉由實施本實施形態的方法，能夠由環狀碳酸酯及酚，以較佳為每小時1公噸以上(更佳為2公噸以上，又更佳為3公噸以上)的工業規模製造出高純度的碳酸二苯酯，其係在製造高品質/高性能的芳香族聚碳酸酯時為必要者。此外，本實施形態中，所謂工業規模係指每小時1公噸以上，較佳為2公噸以上，更佳為3公噸以上。而且，在藉由實施本實施形態的方法所得的碳酸二苯酯中，鹵素含量較佳為0.1ppm以下，更佳為10ppb以下，又更佳為1ppb以下，此外，沸點較碳酸二苯酯高的雜質較佳為100ppm以下，更佳為50ppm以下，又更佳為10ppm以下。

藉由實施本實施形態的方法，可長期間(例如較佳為2000小時以上，更佳為3000小時以上，又更佳為5000小時以上)穩定地製造出如此高純度的碳酸二苯酯。

因此，就高純度碳酸二苯酯的工業上的製造方法而言，本實施形態係具有極優異功效的方法。

[實施例]

【0152】 以下，依據實施例更具體說明本發明，但本發明不限於以下的實施例。

【0153】 [分析方法]

塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯(DPC)、高沸點物質(HB)及觸媒的濃度、第 2 塔低沸點反應混合物中的碳酸烷基芳酯之濃度以及碳酸二苯酯的純度、雜質成分含量等各組成的分析，係藉由氣體層析而進行。氣體層析的分析係依據內標準法進行，內標準物質係使用甲苯。

裝置：Agilent 公司製的 7890A

管柱：Agilent J&W 公司製的 DB-1(長度 30m×I.D.0.25mm×膜 0.25 μm)

載體氣體：He 流速 2.0mL/分鐘

注入口溫度：250℃

注入量：1.0 μL

烘箱溫度：在 50℃ 保持 2 分鐘後，以升溫速度 10℃/分鐘升溫至 300℃並保持 8 分鐘

注入方法：分流(split)法，分流比 20

檢測器：FID 溫度 300℃

計量經取樣的塔底成分(A_B)0.1g，加入 0.04g(皆以 0.1mg 精度稱量)的 5mL 乙腈而調製氣體層析用試料溶液。調製液係以 0.45 至 0.50 μm 的聚四氟乙烯(PTFE)膜濾器過濾。關於 DPC 與內標準(甲苯)的波峰面積比與濃度比的關係，

係各自測定預先已知濃度的 DPC 及甲苯而求得，並校正塔底成分的氣體層析測定值。從 100[質量%]減去以氣體層析測定而得的 DPC 濃度[重量%]後之剩餘量[質量%]即為高沸點物質(HB)與觸媒的量。

關於觸媒濃度之測定，係以微波分解塔底成分(A_B)的有機物後，以 ICP 發光分光分析裝置(ICP)測定觸媒的金屬濃度[質量%]，並由觸媒的分子量計算觸媒量[質量%]而求得。

又，碳酸二苯酯精製塔B的側流成分中之鹵素的含量係以離子層析法測定。

【0154】 <實施例1>

<第1連續多層蒸餾塔101>

第1連續多層蒸餾塔係使用如圖2所示之 $L_1=3300\text{cm}$ 、 $D_1=500\text{cm}$ 、 $L_1/D_1=6.6$ 、 $n_1=80$ 、 $D_1/d_{11}=17$ 、 $D_1/d_{12}=9$ 的連續多層蒸餾塔。此外，於此實施例中，就內件而言，係使用具有每個孔的截面積=約 1.5cm^2 且孔數=約250個/ m^2 的多孔板塔盤。

<第2連續多層蒸餾塔201>

第2連續多層蒸餾塔係使用如圖3所示之 $L_2=3100\text{cm}$ 、 $D_2=500\text{cm}$ 、 $L_2/D_2=6.2$ 、 $n_2=30$ 、 $D_2/d_{21}=3.85$ 、 $D_2/d_{22}=11.1$ 的連續多層蒸餾塔。此外，於此實施例中，就內件而言，係於上部設置2個板波紋填料(合計理論層數11層)，並於下部使用具有每個孔的截面積=約 1.3cm^2 且孔數=約250個/ m^2 的多孔板塔盤。下部的接液部係使用含有2.5質量%之Mo成分、17質量%之Cr成分的材質。又，於下部的接液部放入「不含Mo成分但含有19質量%之Cr成分的試片1」及「含有0.15質量%之Mo成分及0.4質量%之Cr成分的試片2」作為試片(test piece)。

<高沸點物質分離塔A>

就高沸點物質分離塔A而言，係使用如圖5所示的 $L_A=1700\text{cm}$ 、 $D_A=340\text{cm}$ 且設置有 $n_A=30$ 之板波紋填料作為內件之連續多層蒸餾塔。

<碳酸二苯酯精製塔 B>

就碳酸二苯酯精製塔 B 而言，係使用如圖 5 所示之 $L_B=2200\text{cm}$ 、 $D_B=280\text{cm}$ 且設置有 $n_{B1}=12$ 、 $n_{B2}=18$ 、 $n_{B3}=5$ 之 3 個板波紋填料作為內件之連續多層蒸餾塔。

<碳酸二苯酯之製造>

使用圖 4 所示的將第 1 連續多層蒸餾塔 101 及第 2 連續多層蒸餾塔 201 予以連接而成的裝置、以及圖 5 所示的由高沸點物質分離塔 A 及碳酸二苯酯精製塔 B 所構成之裝置，而製造碳酸二苯酯。

從第 1 連續多層蒸餾塔 101 的上部導入口 11，以液體狀的形式並以 57 公噸/小時的流量，連續地導入由酚/碳酸二甲酯=1.9(質量比)所構成之原料 1。另一方面，從第 1 連續多層蒸餾塔 101 的下部導入口 12，以氣體狀的形式並以 58 公噸/小時的流量，連續地導入由碳酸二甲酯/酚=3.6(質量比)所構成之原料 2。被導入至第 1 連續多層蒸餾塔 101 之原料的莫耳比為碳酸二甲酯/酚=1.35。觸媒係以 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 的形式並以於第 1 連續多層蒸餾塔 101 之溶液中成為約 100ppm 的方式，從高沸點物質分離塔 A 的底部 11 以 188kg/小時的流量連續地導入至第 1 連續多層蒸餾塔 101 的上部導入口 11。在第 1 連續多層蒸餾塔 101 中，在塔底部的溫度為 225°C 、塔頂部的壓力為 $7 \times 10^5 \text{Pa}$ 、回流比為 0 的條件下連續地進行反應蒸餾。從塔頂部 13 以氣體狀的形式連續地抽出含有甲醇、碳酸二甲酯、酚等的第 1 連續多層蒸餾塔 101 之第 1 塔低沸點反應混合物，經過熱交換器 14，從抽出口 16 以 39 公噸/小時的流量抽出。另一方面，經過塔底部 17 並從導入口 21

以液體狀的形式連續地抽出含有碳酸甲基苯酯、碳酸二甲酯、酚、碳酸二苯酯、觸媒等的第 1 連續多層蒸餾塔 101 之第 1 塔高沸點反應混合物。

由於在 24 小時後達到穩定的恆定狀態，故以 75 公噸/小時的流量，直接從第 2 連續多層蒸餾塔 201 的板波紋填料與多孔板塔盤之間所設置的原料導入口 21，將來自第 1 連續多層蒸餾塔 101 的塔底部 17 中的第 1 塔高沸點反應混合物予以連續地供給。在第 2 連續多層蒸餾塔 201 中，使 Pb(OPh)_2 作為觸媒而存在，在塔底部的溫度為 210°C 、塔頂部的壓力為 $3 \times 10^4 \text{Pa}$ 、回流比為 0.3 的條件下連續地進行反應蒸餾。在 24 小時後可達成穩定的恆定運轉。從第 2 連續多層蒸餾塔 201 的塔頂部 23 連續地抽出含有碳酸二甲酯 35 質量%、酚 56 質量%、碳酸甲基苯酯 0.5 質量%的第 2 塔低沸點反應混合物，以在抽出口 26 的流量為 62 公噸/小時之方式，從塔底部 27 連續地抽出含有碳酸甲基苯酯 38 質量%、碳酸二苯酯 56 質量%的第 2 塔高沸點反應混合物。第 2 連續多層蒸餾塔 201 的第 2 塔低沸點反應混合物係從導入口 11 連續地被供給至第 1 連續多層蒸餾塔 101(第 1 循環步驟)。此時，全新供給的碳酸二甲酯及酚的量，係經考慮第 2 塔低沸點反應混合物之組成、量之後，以維持上述原料 1 及原料 2 之組成、量的方式做調整。

由於在 24 小時後達到穩定的恆定狀態，故以 13.1 公噸/小時直接將來自第 2 連續多層蒸餾塔 201 的塔底部 27 中的第 2 塔高沸點反應混合物連續地導入至高沸點物質分離塔 A 的導入口 A1。高沸點物質分離塔 A 中，將塔底部的溫度(T_A)設為 206°C 、將塔頂部的壓力(P_A)設為 1700Pa ，以回流比 0.6 連續地進行蒸餾。此時，高沸點物質分離塔 A 之塔底部的組成係設為碳酸二苯酯 33 質量%、高沸點物質 63 質量%、觸媒 4 質量%。亦即，高沸點物質分離塔 A 的塔底成分(A_B)

中，碳酸二苯酯(DPC)與高沸點物質(HB)的質量濃度比(DPC/HB)為 0.5，且碳酸二苯酯(DPC)與觸媒的質量濃度比(DPC/觸媒)為 8.3。

從高沸點物質分離塔 A 的塔頂部 13，通過導管 16 以 12.9 公噸/小時連續地抽出塔頂成分(A_T)。塔頂成分(A_T)係直接從導入口 B1 連續地被導入至碳酸二苯酯精製塔 B。從高沸點物質分離塔 A 的塔底部，通過導管 11 以 200kg/小時連續地抽出塔底成分(A_B)。其中的 12kg/小時係為了將生成的高沸點物質的濃度維持為 63 質量%而被排出至系統外。剩餘的 188kg/小時係被導入至第 1 連續多層蒸餾塔 101 的上部導入口 11(第 2 循環步驟)。

碳酸二苯酯精製塔 B 中，將塔底部的溫度(T_B)設為 213°C、將塔頂部的壓力(P_B)設為 5000Pa，以回流比 1.5 連續地進行蒸餾，通過導管 26 以 5.7 公噸/小時連續地抽出塔頂成分(B_T)，通過導管 31 以 30kg/小時連續地抽出塔底成分(B_B)，通過導管 33 以 7.2 公噸/小時連續地抽出側流成分(B_S)。

在系統完全穩定的 24 小時後的各成分之組成係如下。第 1 連續多層蒸餾塔 101 的塔底成分：碳酸甲基苯酯 18.2 質量%、碳酸二苯酯 2.4 質量%。高沸點物質分離塔 A 的塔頂成分：沸點較碳酸甲基苯酯低的物質 8 質量%、碳酸甲基苯酯 34 質量%、碳酸二苯酯 58 質量%。碳酸二苯酯精製塔 B 的塔頂成分：沸點較碳酸甲基苯酯低的物質 18 質量%、碳酸甲基苯酯 78 質量%、碳酸二苯酯 4 質量%。碳酸二苯酯精製塔 B 的塔底成分：碳酸二苯酯 95 質量%、高沸點物質 5 質量%。碳酸二苯酯精製塔 B 的側流成分中的柳酸苯酯、吡酮、甲氧基苯甲酸苯酯的含量皆為 1ppm 以下，1-苯氧羰基-2-苯氧羰基-伸苯基為 4ppm。又，碳酸二苯酯精製塔 B 的側流成分中之鹵素的含量為 1ppb 以下。由此可知，從碳酸二苯酯精製塔 B 的側流所得的碳酸二苯酯的純度為 99.999%以上。又，該高純度的碳酸

二苯酯(DPC)的生產量為每小時 7.2 公噸。此時，第 1 連續多層蒸餾塔 101 之碳酸二甲酯(DMC)的轉化率及第 2 連續多層蒸餾塔 201 之碳酸甲基苯酯(MPC)的轉化率各自依序為 10%及 74%，第 1 連續多層蒸餾塔 101 及第 2 連續多層蒸餾塔 201 的蒸氣使用量各自依序為 15.1 公噸/小時及 12.4 公噸/小時。又，用以補給「從高沸點物質分離塔 A 的塔底部被排出至系統外的觸媒」之補充觸媒補給量為 2kg/小時。

在該條件下進行長期間的連續運轉。500小時後、2000小時後、4000小時後、5000小時後、6000小時後之碳酸二苯酯的生產量及純度、還有第1連續多層蒸餾塔101及第2連續多層蒸餾塔201的蒸氣使用量、以及補充觸媒補給量，實質上完全無改變。更且，在第2連續多層蒸餾塔201之下部的接液部完全未見腐蝕。另一方面，在試片1、試片2可見腐蝕，尤其於試片2可見嚴重腐蝕。

【0155】 <實施例 2>

使用與實施例 1 相同的裝置，製造碳酸二苯酯。

此時，第 2 連續多層蒸餾塔 201 之塔頂部的第 2 塔低沸點反應混合物中的碳酸甲基苯酯的濃度係設為 2.0 質量%。

結果，於第 1 連續多層蒸餾塔 101 之塔底部中，碳酸甲基苯酯的濃度為 18.2 質量%，碳酸二苯酯的濃度變為 2.2 質量%。據此，為了使碳酸二苯酯的生產量成為每小時 7.2 公噸，必須從第 1 連續多層蒸餾塔 101 的上部導入口 11 以液體狀的形式並以 58 公噸/小時的流量連續地導入由酚/碳酸二甲酯=1.9(質量比)所構成之原料 1，且必須從第 1 連續多層蒸餾塔 101 的下部導入口 12 以氣體狀的形式並以 60 公噸/小時的流量連續地導入由碳酸二甲酯/酚=3.6(質量比)所構成之原料 2。

結果，第 1 連續多層蒸餾塔 101 之碳酸二甲酯(DMC)的轉化率及第 2 連續多層蒸餾塔 201 之碳酸甲基苯酯(MPC)的轉化率各自依序為 9.8%及 72%，第 1 連續多層蒸餾塔 101 及第 2 連續多層蒸餾塔 201 的蒸氣使用量各自依序為 15.4 公噸/小時及 12.7 公噸/小時。

【0156】 <比較例1>

使用與實施例 1 相同的裝置，製造碳酸二苯酯。

此時，將高沸點物質分離塔 A 之塔底部的組成係設為碳酸二苯酯 58 質量%、高沸點物質 38 質量%、觸媒成分 4 質量%。亦即，高沸點物質分離塔 A 的塔底成分(A_B)中，碳酸二苯酯(DPC)與高沸點物質(HB)的質量濃度比(DPC/HB)為 1.5，碳酸二苯酯(DPC)與觸媒的質量濃度比(DPC/觸媒)為 14.5。

結果，在第 1 連續多層蒸餾塔 101 的塔底部中，碳酸甲基苯酯的濃度為 18.2 質量%，但碳酸二苯酯的濃度變為 0.8 質量%。據此，為了使碳酸二苯酯的生產量成為每小時 7.2 公噸，必須從第 1 連續多層蒸餾塔 101 的上部導入口 11 以液體狀的形式並以 63 公噸/小時的流量連續地導入由酚/碳酸二甲酯=1.9(質量比)所構成之原料 1，且必須從第 1 連續多層蒸餾塔 101 的下部導入口 12 以氣體狀的形式並以 64 公噸/小時的流量連續地導入由碳酸二甲酯/酚=3.6(質量比)所構成之原料 2。又，為了將高沸點物質的濃度維持為 38 質量%，必須從高沸點物質分離塔 A 的塔底部以 20kg/小時的流量排出至系統外。

結果，與實施例1之情形相比，第1連續多層蒸餾塔101之碳酸二甲酯(DMC)的轉化率及第2連續多層蒸餾塔201之碳酸甲基苯酯(MPC)的轉化率皆惡化了 10%，並且，與實施例1之情形相比，第1連續多層蒸餾塔101及第2連續多層蒸餾塔201之蒸氣使用量各自依序增加了9%及10%。又，與實施例1之情形相比，用以

補給「從高沸點物質分離塔A的塔底部被排出至系統外的觸媒」之補充觸媒補給量為1.5倍。

【0157】 <比較例2>

使用與實施例 1 相同的裝置，製造碳酸二苯酯。

此時，高沸點物質分離塔 A 之塔底部的組成係設為碳酸二苯酯 56 質量%、高沸點物質 37 質量%、觸媒成分 7 質量%。亦即，高沸點物質分離塔 A 的塔底成分(A_B)中，碳酸二苯酯(DPC)與高沸點物質(HB)的質量濃度比(DPC/HB)為 1.5，碳酸二苯酯(DPC)與觸媒的質量濃度比(DPC/觸媒)為 8.3。

結果，為了將高沸點物質的濃度維持為37質量%，必須將塔底成分(A_B)從高沸點物質分離塔A的塔底部以20kg/小時的流量排出至系統外。結果，與實施例1之情形相比，用以補給「從高沸點物質分離塔A的塔底部被排出至系統外的觸媒」之補充觸媒補給量為3.5倍。

【0158】 <比較例3>

使用與實施例 1 相同的裝置，製造碳酸二苯酯。

此時，高沸點物質分離塔 A 之塔底部的組成係設為碳酸二苯酯 35 質量%、高沸點物質 63 質量%、觸媒成分 2 質量%。亦即，高沸點物質分離塔 A 的塔底成分(A_B)中，碳酸二苯酯(DPC)與高沸點物質(HB)的質量濃度比(DPC/HB)為 0.5，碳酸二苯酯(DPC)與觸媒的質量濃度比(DPC/觸媒)為 14.5。

結果，在第 1 連續多層蒸餾塔 101 之塔底部中，碳酸甲基苯酯的濃度為 18.2 質量%，碳酸二苯酯的濃度變為 0.8 質量%。據此，為了使碳酸二苯酯的生產量成為每小時 7.2 公噸，必須從第 1 連續多層蒸餾塔 101 的上部導入口 11 以液體狀的形式並以 63 公噸/小時的流量連續地導入由酚/碳酸二甲酯=1.9(質量比)所構

成之原料 1，且必須從第 1 連續多層蒸餾塔 101 的下部導入口 12 以氣體狀的形式並以 64 公噸/小時的流量連續地導入由碳酸二甲酯/酚=3.6(質量比)所構成之原料 2。

結果，與實施例1之情形相比，第1連續多層蒸餾塔101之碳酸二甲酯(DMC)的轉化率及第2連續多層蒸餾塔201之碳酸甲基苯酯(MPC)的轉化率皆惡化了10%，並且，與實施例1之情形相比，第1連續多層蒸餾塔101及第2連續多層蒸餾塔201的蒸氣使用量亦各自依序增加了9%及10%。

【0159】 <實施例3>

除了將觸媒替換成國際公開第 2011/105442 號公報的實施例 1 所記載的觸媒以外，其餘以與實施例 1 相同的裝置及製造方法製造碳酸二苯酯。

(含有鈦的組成物的調製)

於具備攪拌機、加熱器及蒸餾塔之容積 60L 的分批型反應器中，在氮環境下，投入四丁氧基鈦(杜邦公司製，製品名：Tyzor TnBT)7kg，其次則投入預先經蒸餾精製後的酚 14kg。

然後，在常壓中，藉由加熱器將前述分批型反應器中的混合物加熱至 180℃，使其反應。從蒸餾塔的塔頂回收由該反應產生的正丁醇。更且，使前述分批型反應器減壓至約 53kPa，回收正丁醇。

之後，使前述分批型反應器回復到常壓，投入碳酸二苯酯約 18kg，將該反應器中的混合物加熱至約 190℃。其次，將前述分批型反應器減壓至約 1.3kPa，將含有低沸點成分的碳酸二苯酯予以蒸餾去除，而得到含有鈦的組成物。以使所得的含有鈦的組成物的鈦濃度成為 5 質量%的方式加入碳酸二苯酯。在 200℃加熱該含有鈦的組成物約 48 小時，於碳酸二苯酯的製造中作為反應觸媒。

從高沸點物質分離塔A的底部11，以188kg/小時的流量，將含有鈦的組成物觸媒連續地導入至第1連續多層蒸餾塔101的上部導入口11，使其在第1連續多層蒸餾塔101的溶液中成為約100ppm。

【0160】 <實施例4>

除了將觸媒替換成與實施例3相同的觸媒以外，其餘以與實施例2相同的裝置及製造方法製造碳酸二苯酯。

【0161】 實施例1至4及比較例1至3之各條件及結果示於表1。

[表1]

			實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3
條件	高沸點物質分離塔A的塔底成分 (A _B)	DPC/HB	0.5	0.5	0.5	0.5	1.5	1.5	0.5
		DPC/觸媒	8.3	8.3	8.3	8.3	14.5	8.3	14.5
		DPC (質量%)	33	33	33	33	58	56	35
		HB (質量%)	63	63	63	63	38	37	63
		觸媒 (質量%)	4	4	4	4	4	6.8	2
	第2塔低沸點反應混合物中的MPC濃度(質量%)		0.5	2	0.5	2	0.5	0.5	0.5
結果	生產量	DPC (公噸/小時)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
		第1連續多層蒸餾塔101的DMC(%)	10	9.8	10	9.8	9	10	9
	轉化率	第1連續多層蒸餾塔101的MPC(%)	36	35	36	35	33	36	33
		第2連續多層蒸餾塔201的MPC(%)	74	72	74	72	67	74	67
		第1連續多層蒸餾塔101的MPC(%)	98	98	98	98	98	98	98
	選擇率	第2連續多層蒸餾塔201的DPC(%)	99	99	99	99	99	99	99
		原料(回收酚)(公噸/小時)	57	58	57	58	63	57	63
		原料(vapor) (公噸/小時)	58	60	58	60	64	58	64
	蒸氣使用量	第1連續多層蒸餾塔101(公噸/小時)	15.1	15.4	15.0	15.3	16.4	15.1	16.4
		第2連續多層蒸餾塔201(公噸/小時)	12.4	12.7	12.3	12.6	13.7	12.4	13.7
	補充觸媒補給量(公斤/小時)		2	2	2	2	3	7	1

【0162】 本申請係依照2021年10月21日申請的日本專利申請(日本特願2021-172658號)，其內容係作為參照而納入於此。

[產業上的利用可能性]

【0163】藉由實施本發明的方法，例如可在減少熱使用量並抑制觸媒補充量之狀態下以每小時1公噸以上(較佳為2公噸以上，更佳為3公噸以上)之工業規模製造出高純度的碳酸二苯酯，其係在製造高品質/高性能的芳香族聚碳酸酯時為必要者。並且，鹵素含量為0.1ppm以下(較佳為10ppb以下，更佳為1ppb以下)且沸點較碳酸二苯酯高的雜質為100ppm以下(較佳為50ppm以下，更佳為10ppm以下)的高純度碳酸二苯酯，係可經長期間(例如2000小時以上，較佳為3000小時以上，更佳為5000小時以上)而穩定地製造。因此，係就高純度碳酸二苯酯之工業上的製造方法而言，本發明係具有極優異功效的方法。

【符號說明】

【0164】

1:氣體抽出口

2:液體抽出口

3,3-a至3-e,4,4-a至4-b,12,21:導入口

5:端板部

6:內件

7:塔身部分

10:連續多層蒸餾塔

11:高沸點物質分離塔A的塔底成分抽出口(導入口, 導管)

13,23:塔頂氣體抽出口

14,24,18,28:熱交換器

15,25:回流液導入口

16:高沸點物質分離塔A的塔頂成分抽出口(導管)

17,27:塔底液體抽出口

26:碳酸二苯酯精製塔B的塔頂成分抽出口(導管)

31:碳酸二苯酯精製塔B的塔底成分抽出口(第2連續多層蒸餾塔塔底成分抽出口, 導管)

33:碳酸二苯酯精製塔 B 的側流成分抽出口(導管)

101:第 1 連續多層蒸餾塔

201:第 2 連續多層蒸餾塔

D₀:塔身內徑(cm)

D₁,D₂:塔身內徑(cm)

d₀₁:氣體抽出口的內徑(cm)

d₀₂:液體抽出口的內徑(cm)

d₁₁,d₂₁:氣體抽出口內徑(cm)

d₁₂,d₂₂:液體抽出口內徑(cm)

L₀:塔身長度(cm)

L₁,L₂:塔身長度(cm)

A1,B1:導入口

B2:抽出口

【發明申請專利範圍修正案】

【請求項1】一種碳酸二苯酯的製造方法，其係連續地製造碳酸二苯酯的方法，該製造方法包含下列步驟：

連續地製造碳酸烷基苯酯的步驟，係將碳酸二烷酯及酚連續地供給至有觸媒存在的第 1 連續多層蒸餾塔內，在該第 1 連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第 1 連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的醇類之第 1 塔低沸點反應混合物，並從該第 1 連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸烷基苯酯之第 1 塔高沸點反應混合物；

連續地製造碳酸二苯酯的步驟，係將該第 1 塔高沸點反應混合物連續地供給至有觸媒存在的第 2 連續多層蒸餾塔內，在該第 2 連續多層蒸餾塔內同時進行反應及蒸餾，從該第 2 連續多層蒸餾塔上部以氣體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二烷酯類之第 2 塔低沸點反應混合物，並從該第 2 連續多層蒸餾塔下部以液體狀的形式連續地抽出含有所生成的碳酸二苯酯之第 2 塔高沸點反應混合物；

第 1 精製步驟，係將含有該碳酸二苯酯的第 2 塔高沸點反應混合物連續地導入至高沸點物質分離塔 A，並連續地蒸餾分離成含有碳酸二苯酯的塔頂成分(A_T)及含有觸媒的塔底成分(A_B)；

第 2 精製步驟，係藉由將該塔頂成分(A_T)連續地導入至具有側流抽出口的碳酸二苯酯精製塔 B，並連續地蒸餾分離成塔頂成分(B_T)、側流成分(B_S)及塔底成分(B_B)之 3 種成分，而以側流成分(B_S)的形式得到碳酸二苯酯；

第 1 循環步驟，係將前述第 2 塔低沸點反應混合物連續地供給至第 1 連續多層蒸餾塔內；及

第 2 循環步驟，係將前述塔底成分(A_B)的一部分連續地供給至前述第 1 連續多層蒸餾塔內及/或第 2 連續多層蒸餾塔內；

其中，前述高沸點物質分離塔 A 的塔底成分(A_B)含有碳酸二苯酯(DPC)及高沸點物質(HB)，

前述高沸點物質(HB)係沸點較碳酸二苯酯高的物質且排除觸媒者，

該塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯與高沸點物質之質量濃度比(DPC/HB)為 0.1 至 1.0，且碳酸二苯酯與觸媒之質量濃度比(DPC/觸媒)為 1.0 至 10.0。

【請求項2】如請求項1所述之製造方法，其中，前述塔底成分(A_B)中的碳酸二苯酯的濃度為9至38質量%。

【請求項3】如請求項1或2所述之製造方法，其中，於前述第2連續多層蒸餾塔之下部的接液部係使用以Fe作為主成分且含有2質量%以上之Mo、18質量%以下之Cr的材質。

【請求項4】如請求項1或2所述之製造方法，其中，前述第2塔低沸點反應混合物中的碳酸烷基芳酯的濃度為1質量%以下。

【請求項5】如請求項1或2所述之製造方法，其中，

(a)該第 1 連續多層蒸餾塔係一種連續多層蒸餾塔，其具有長度 $L_1(\text{cm})$ 、內徑 $D_1(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有具備層數 n_1 的內件，並且於塔頂部或其附近之塔的上部具有內徑 $d_{11}(\text{cm})$ 的氣體抽出口，於塔底部或其附近之塔的下部具有內徑 $d_{12}(\text{cm})$ 的液體抽出口，於較該氣體抽出口更下方之塔的上部及/或中間部具有 1 個以上的第 3 導入口，於較該液體抽出口更上方之塔的中間部及/或下部具有 1 個以上的第 4 導入口； L_1 、 D_1 、 L_1/D_1 、 n_1 、 D_1/d_{11} 、 D_1/d_{12} 各自滿足下述式(7)至(12)，

$$1500 \leq L_1 \leq 8000 \quad \text{式(7)}$$

$$100 \leq D_1 \leq 2000 \quad \text{式(8)}$$

$$2 \leq L_1/D_1 \leq 40 \quad \text{式(9)}$$

$$20 \leq n_1 \leq 120 \quad \text{式(10)}$$

$$5 \leq D_1/d_{11} \leq 30 \quad \text{式(11)}$$

$$3 \leq D_1/d_{12} \leq 20 \quad \text{式(12)；}$$

(b)該第 2 連續多層蒸餾塔係一種連續多層蒸餾塔，其具有長度 $L_2(\text{cm})$ 、內徑 $D_2(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有具備層數 n_2 的內件，並且於塔頂部或其附近之塔的上部具有內徑 $d_{21}(\text{cm})$ 的氣體抽出口，於塔底部或其附近之塔的下部具有內徑 $d_{22}(\text{cm})$ 的液體抽出口，於較該氣體抽出口更下方之塔的上部及/或中間部具有 1 個以上的第 5 導入口，於較該液體抽出口更上方之塔的中間部及/或下部具有 1 個以上的第 6 導入口； L_2 、 D_2 、 L_2/D_2 、 n_2 、 D_2/d_{21} 、 D_2/d_{22} 各自滿足下述式(13)至(18)，

$$1500 \leq L_2 \leq 8000 \quad \text{式(13)}$$

$$100 \leq D_2 \leq 2000 \quad \text{式(14)}$$

$$2 \leq L_2/D_2 \leq 40 \quad \text{式(15)}$$

$$10 \leq n_2 \leq 80 \quad \text{式(16)}$$

$$2 \leq D_2/d_{21} \leq 15 \quad \text{式(17)}$$

$$5 \leq D_2/d_{22} \leq 30 \quad \text{式(18)；}$$

(c)該高沸點物質分離塔 A 係具有長度 $L_A(\text{cm})$ 、內徑 $D_A(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身且於內部具有層數 n_A 的內件之連續多層蒸餾塔， L_A 、 D_A 、 n_A 各自滿足下述式(19)至(21)，

$$800 \leq L_A \leq 3000 \quad \text{式(19)}$$

$$100 \leq D_A \leq 1000 \quad \text{式(20)}$$

$$20 \leq n_A \leq 100 \quad \text{式(21)；}$$

(d)該碳酸二苯酯精製塔 B 係一種連續多層蒸餾塔，其具有長度 $L_B(\text{cm})$ 、內徑 $D_B(\text{cm})$ 之圓筒形的塔身，且其結構為於內部具有內件，並且於塔的中間部具有導入口 B_1 ，於該導入口 B_1 與塔底之間具有側流抽出口 B_2 ，導入口 B_1 至上部的內件之層數為 n_{B1} ，導入口 B_1 與側流抽出口 B_2 之間的內件之層數為 n_{B2} ，側流抽出口 B_2 至下部的內件之層數為 n_{B3} ，各層數之合計($n_{B1}+n_{B2}+n_{B3}$)為 n_B ； L_B 、 D_B 、 n_{B1} 、 n_{B2} 、 n_{B3} 、 n_B 各自滿足下述式(22)至(27)，

$$1000 \leq L_B \leq 5000 \quad \text{式(22)}$$

$$100 \leq D_B \leq 1000 \quad \text{式(23)}$$

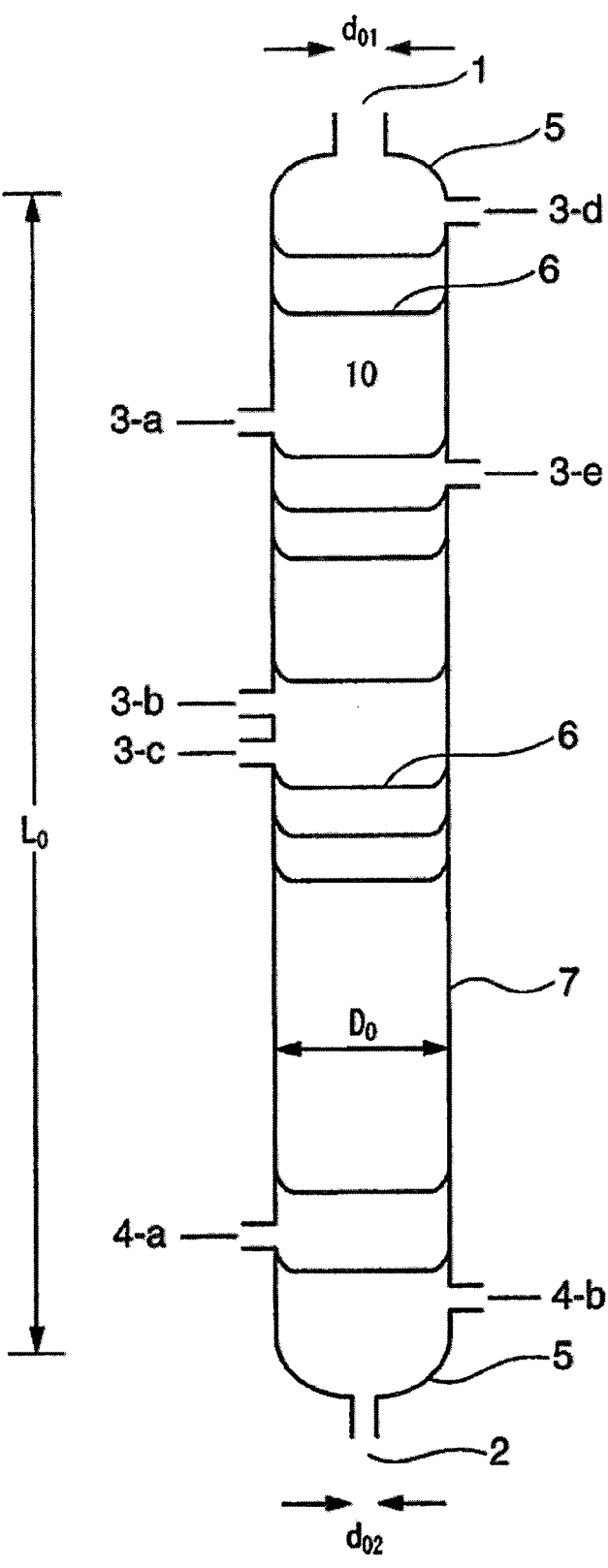
$$5 \leq n_{B1} \leq 20 \quad \text{式(24)}$$

$$12 \leq n_{B2} \leq 40 \quad \text{式(25)}$$

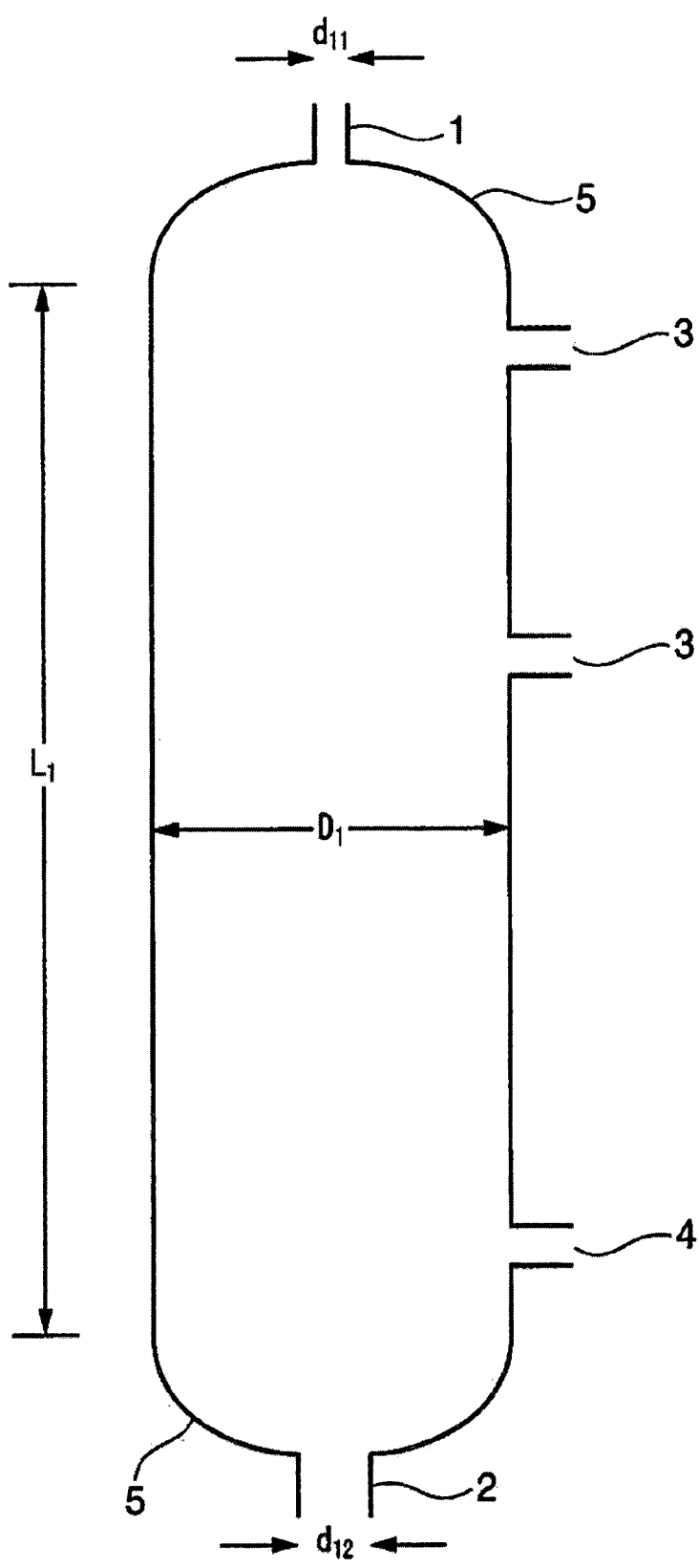
$$3 \leq n_{B3} \leq 15 \quad \text{式(26)}$$

$$20 \leq n_B \leq 70 \quad \text{式(27)。$$

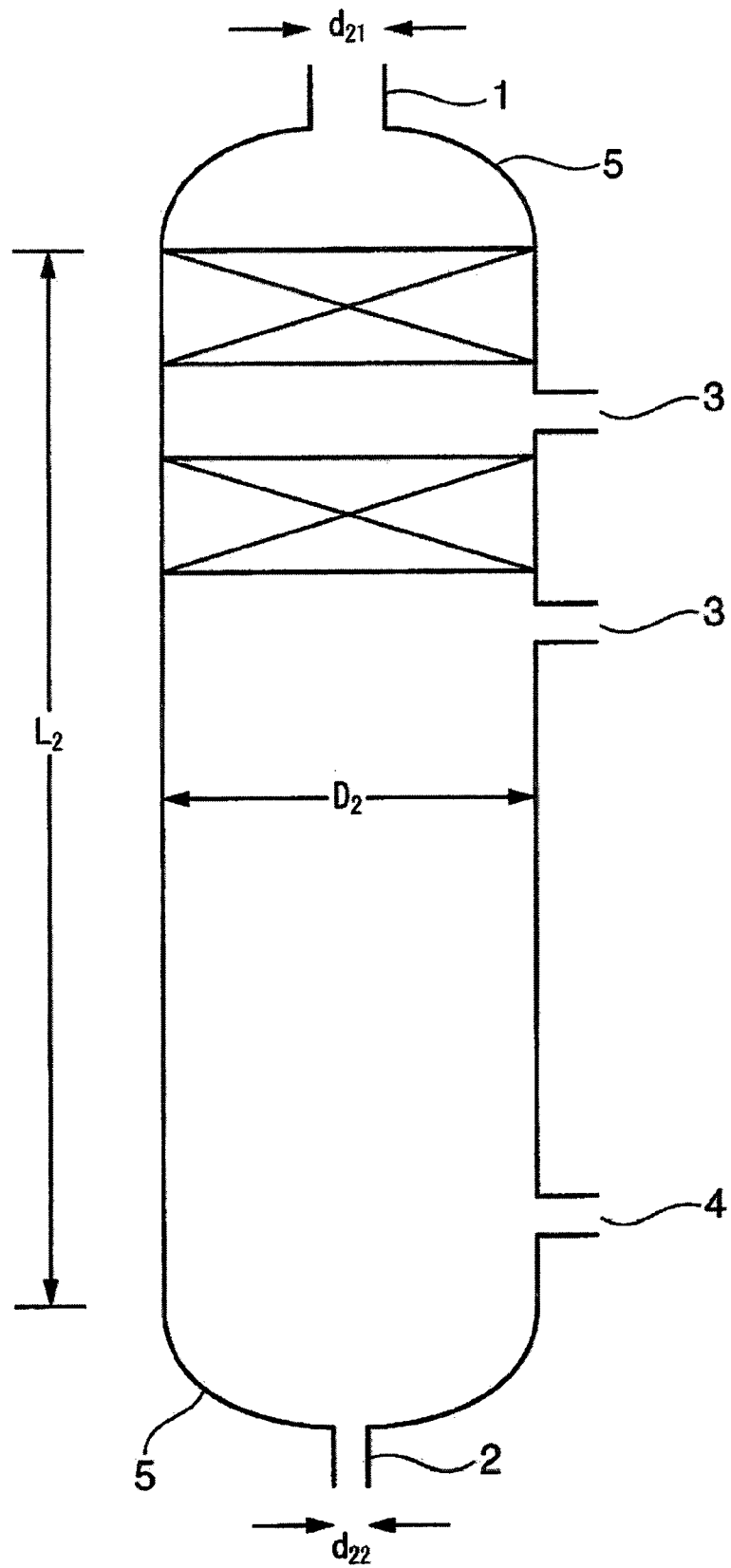
【發明圖式】



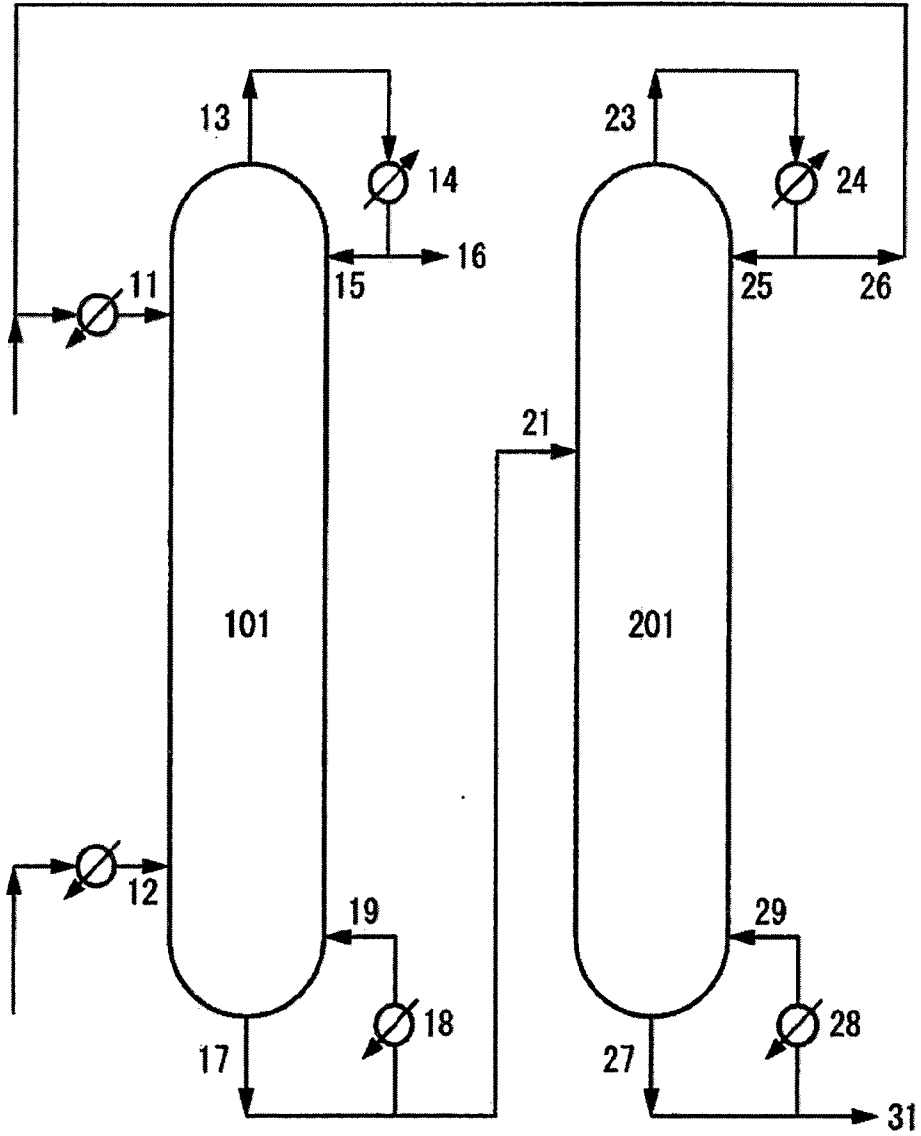
【圖1】



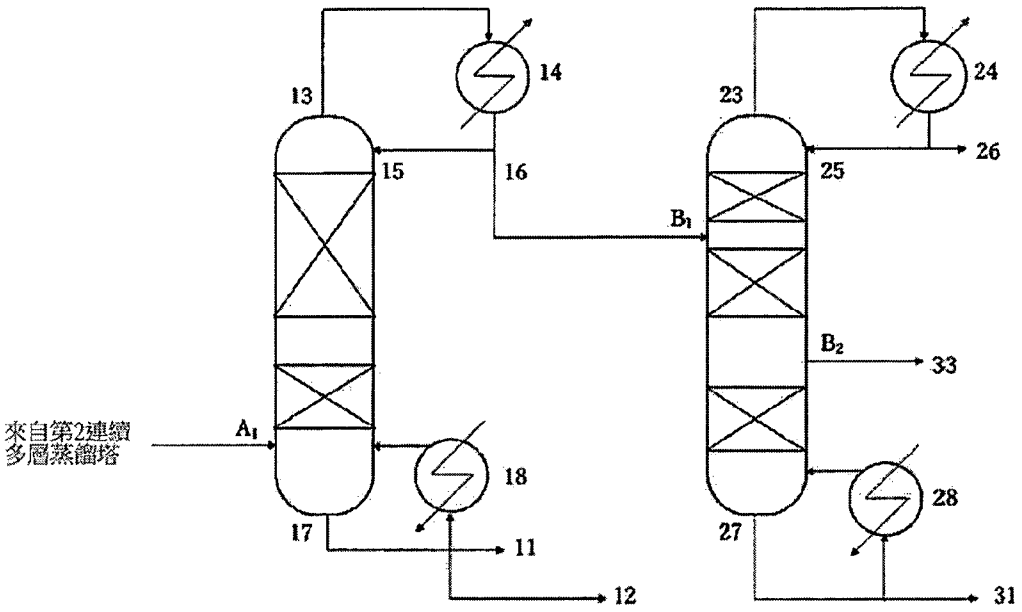
【圖2】



【圖3】



【圖4】



【圖5】