

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
12. November 2015 (12.11.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2015/169720 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
C07C 68/02 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2015/059656
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
4. Mai 2015 (04.05.2015)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
14167762.5 9. Mai 2014 (09.05.2014) EP
- (71) **Anmelder:** COVESTRO DEUTSCHLAND AG  
[DE/DE]; Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen (DE).
- (72) **Erfinder:** KÖHLER, Karl-Heinz; An der Unterbahn 31, 52078 Aachen-Brand (DE). LEIBERICH, Ricarda; An der Aue 15, 63263 Neu-Isenburg (DE). HALLENBERGER, Kaspar; Dechant-Fein-Str. 24, 51375 Leverkusen (DE). KRÄMER, Korbinian; Schwerinstr. 25, 50733 Köln (DE). LIPSKI, Florian; Lindenstr. 250, 40235 Düsseldorf (DE). KAHNIS, Henning; Siegfriedstr. 4, 50667 Köln (DE). DENECKER, Gabriel; Vinkenlaan 18, 2920 Kalmthout (DE). VANDEN EYNDE, Johan; Hekers 81, B-9052 Zwijnaarde (BE). WEERACHANAN, Somhom; c/o Bayer Antwerpen N.V., Haven 507, Scheldelaan 420, B-2040 Antwerpen (BE).
- (74) **Anwalt:** LEVPAT; c/o Covestro AG, Alfred-Nobel-Str. 10, 40789 Monheim am Rhein (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING DIARYL CARBONATES

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON DIARYLCARBONATEN

(57) **Abstract:** The invention concerns a method for producing diaryl carbonates from monophenols and phosgene or chloroformic acid aryl esters in the presence of at least one optionally substituted pyridine or the hydrochloride salt thereof as catalyst, and the recovery and reinjection thereof back into the method. The method is carried out at least partially in a liquid phase without the use of an additional solvent, the catalyst being separated by means of distillation and recovered

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonaten aus Monophenolen und Phosgen oder Chlorameisensäurearylestern in Gegenwart von wenigstens einem ggf. substituierten Pyridin oder dessen Hydrochloridsalz als Katalysator, und dessen Rückgewinnung und Rückführung in das Verfahren. Das Verfahren wird zumindest teilweise in flüssiger Phase ohne Verwendung zusätzlicher Lösungsmittel durchgeführt, wobei der Katalysator über eine Destillation abgetrennt und zurückgewonnen wird.



WO 2015/169720 A1

- 1 -

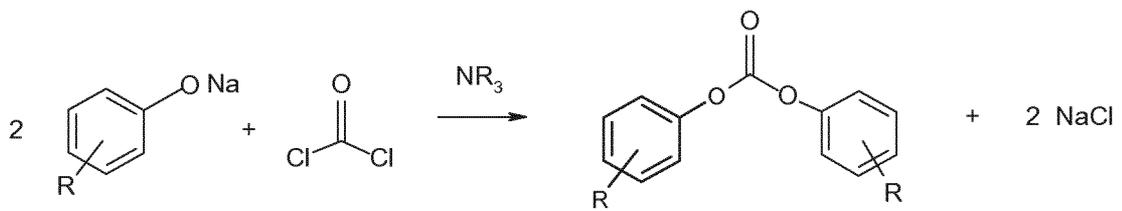
Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonaten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonaten aus Monophenolen und Phosgen oder Chlorameisensäurearylestern in Gegenwart von wenigstens einem ggf. substituierten Pyridin oder dessen Hydrochloridsalz als Katalysator, und dessen Rückgewinnung und Rückführung in das Verfahren. Das Verfahren wird zumindest teilweise in flüssiger Phase ohne Verwendung zusätzlicher Lösungsmittel durchgeführt, wobei der Katalysator über eine Destillation abgetrennt und zurückgewonnen wird.

10

Verfahren zur Herstellung von reinen Diarylcarbonaten aus Monophenolen und Phosgen sind bekannt. Die Herstellung von Diarylcarbonaten (wie z. B. Diphenylcarbonat, „DPC“) erfolgt üblicherweise durch ein kontinuierliches Verfahren, durch Herstellung von Phosgen und anschließende Reaktion von Monophenolen und Phosgen in einem inerten Lösungsmittel in Gegenwart von Alkali und einem Stickstoffkatalysator in der Grenzfläche.

15



20

Die Herstellung von Diarylcarbonaten z.B. durch den Phasengrenzflächenprozess ist prinzipiell in der Literatur beschrieben, siehe z.B. in Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), S. 50/51.

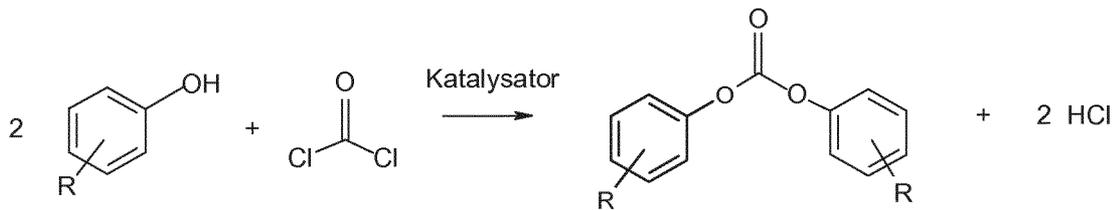
25

Dabei werden nach dem Phasengrenzflächen-Verfahren die in Lösemitteln und Wasser gelösten Edukte miteinander umgesetzt. Der Nachteil dieser Verfahren besteht in der destillativen Abtrennung des Diarylcarbonats vom Lösemittel und dessen Wiederaufarbeitung, sowie in der kochsalzhaltigen wässrigen Phase als Abfall-Produkt, für die es nur begrenzte Verwendungsmöglichkeiten gibt und die gegebenenfalls sehr aufwendige Aufarbeitungsschritte erfordert.

30

Daher wurden Verfahren zur sogenannten Direkt-Phosgenierung von Monophenolen entwickelt, bei denen die Edukte Phosgen und Monophenol nicht in einem Phasengrenzflächenverfahren in Gegenwart von Alkalilauge, sondern in der Schmelze in Gegenwart von Katalysatoren, bevorzugt ohne Verwendung von zusätzlichen Lösemitteln, zu Diarylcarbonaten und Chlorwasserstoff, anstatt von Natriumchlorid, umgesetzt werden.

- 2 -



So wird beispielsweise in der US 2,362,865 (A) ein Verfahren zur Herstellung von  
 5 Diarylcarbonaten durch Direkt-Phosgenierung von Monophenolen bei Temperaturen von 170°C bis  
 250°C unter Verwendung von Al- oder Ti-Phenolaten beschrieben, wobei aber keine Rückführung  
 des Katalysators, geschweige denn eine Abtrennungsmethode beschrieben ist.

Sowohl in der EP 2 371 806 A als auch in der EP 2 371 807 A werden ebenfalls Verfahren zur  
 10 Herstellung von Diarylcarbonaten durch Direkt-Phosgenierung von Monophenolen bei  
 Temperaturen von 20°C bis 240°C unter Verwendung von Metall-Halogeniden oder Metall-  
 Phenolaten beschrieben. Eine Rückführung des Katalysators in den Prozess ist ebenfalls nicht  
 beschrieben worden.

In der EP 1 234 845 A wird ebenfalls die Umsetzung von Monophenolen in der Schmelze bei  
 15 Temperaturen von 120°C bis 190°C mit einem besonders reinen Phosgen beschrieben. Als  
 Katalysatoren werden Stickstoff-haltige Verbindungen, wie z.B. Pyridin in Mengen von 0,1 bis  
 10mol% bezogen auf eingesetztes Monophenol verwendet. Auch diese Veröffentlichung gibt keine  
 Hinweise auf eine Rückführung von Katalysator in den Prozess Pyridin bildet mit Chlorwasserstoff  
 20 ein schwerflüchtiges Salz (Siedepunkt: 222-224 °C), welches nicht ohne Weiteres abdestilliert  
 werden kann. Daher wird die Reaktionsmischung gemäß der Lehre von EP 1 234 845 A zunächst  
 mit Natronlauge neutralisiert, so dass ein Gemisch aus Wasser, freiem Pyridin und überschüssigen  
 Phenol abdestilliert werden kann.

In WO 2011007001, wird die Desublimation von Pyridinhydrochlorid aus einem Reaktionsgemisch  
 25 beschrieben. Hierzu wird Dichlorsilan-Pyridin-Addukt in vollem Ölpumpenvakuum auf 200°C  
 erhitzt, wobei sich Pyridinhydrochlorid verflüchtigt und als Feststoff niederschlägt.

Darüber hinaus gibt es eine Anzahl weiterer Schutzrechte, wie z.B. WO 2008/114750 A1,  
 30 JP 2008-231073 A, JP 2009-114195 A, JP 09-278714 A, JP 09-100256 A, JP 10-245366 A, JP 11-  
 012230 A in denen die Umsetzung von Monophenolen in der Schmelze mit Phosgen zu  
 Diarylcarbonaten in Gegenwart homogen löslicher Stickstoff-haltiger Katalysatoren beschrieben  
 wird.

- 3 -

In JP 10-077250 A, JP 09-24278 A und EP 1 234 845 A finden sich Hinweise auf eine mögliche Rückführung von Katalysator, ohne jedoch auf eine konkrete Abtrennung vom Katalysator vom Produkt sowie einer Aufarbeitungsmethode des Katalysators in Hinblick auf eine Rückführung einzugehen. Zudem wird auf eine Zufuhr von wässrigen Lösungen, insbesondere Wasser und/oder Natronlauge, im Zuge der Neutralisierung und Wäsche des Reaktionsgemisches hingewiesen.

US 5 239 106 lehrt die Abtrennung von Diphenylcarbonat aus katalysatorhaltigen Reaktionslösungen durch Kristallisation des 1:1 Addukts mit Phenol. Hier wird jedoch keine Katalysatorabtrennung und -rückführung beschrieben.

In keiner dieser Veröffentlichungen gibt es zufriedenstellende Hinweise auf Methoden zur Rückführung des Katalysators, wie z.B. Pyridin, in den Prozess. Insbesondere erfolgt nach einem Neutralisationsschritt mit wässriger, alkalischer Lösung die Abtrennung des Katalysators über die wässrige Phase.

Insbesondere gibt es im Stand der Technik keine konkreten Beispiele für ein Verfahren zur Abtrennung des Katalysators vom produkthaltigen Strom, bei dem nicht wie in den oben zitierten Dokumenten eine Neutralisation des Hydrochlorides mit wasserhaltigen Zusätzen erfolgt, die mit den oben beschriebenen Nachteilen behaftet ist.

In keiner dieser Veröffentlichungen ist ein komplett wasser- und abwasserfreies Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonaten dargestellt.

Die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren reichen daher nicht, um den hohen ökonomischen und ökologischen Anforderungen in Bezug auf Katalysator-Rückführung gerecht zu werden und darüber hinaus hohe Reinheiten der Produkte sicherzustellen, die ihrerseits Einsatzstoffe für weitere chemische Prozesse sind.

Für ein technisches Verfahren müssen jedoch wirtschaftliche Aspekte berücksichtigt werden. Die Rückführung des Katalysators gehört dabei zu den wichtigen Aspekten, die an dieser Stelle bewertet werden, denn eine hohe, oder gar komplette Ausschleusung des Katalysators bedeutet einen wirtschaftlicher Schaden und führt zu einer unerwünschten Umweltbelastung. Die entstehenden Abwässer müssen unter sehr hohem Aufwand gereinigt werden, was eine große Herausforderung für die Klärwerke bedeutet. In den Verfahren nach Stand der Technik ist entweder ein großer technischer Aufwand nötig, um eine Katalysatorrückführung zu ermöglichen, oder eine teilweise oder komplette Ausschleusung des Katalysators vorgesehen. In beiden Fällen fällt ein zusätzlicher Abwasserstrom an.

In einem Direktphosgenierungsverfahren ist die Bereitstellung einer effizienten Rückführung des Katalysators von höchster Bedeutung. Ferner sollte der Einsatz von wässrigen Lösungen, nicht nur während der Reaktion sondern auch bei der Aufarbeitung, möglichst vermieden werden. Denn  
5 organische Substanzen enthaltene Abwässer müssen zunächst aufwendig gereinigt und dann entsorgt werden.

Daher stellte sich die technische Aufgabe ein Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonaten nach dem Direkt-Phosgenierungs-Verfahren in der Schmelze eines Monophenols unter Verzicht auf  
10 zusätzliche Einsatzstoffe, wie Natronlauge und Wasser, zu entwickeln, das durch Reduzierung von Ausschleusen von Strömen (Purge) ökonomisch betrieben wird und bei gleichbleibend guter Qualität der Endprodukte, bereitgestellt.

Es wurde nun überraschenderweise herausgefunden, dass bei Einsatz eines gegebenenfalls  
15 substituierten Pyridins oder eines seiner Salze als Katalysator, das entstehende Hydrochloridsalz, der Chlorwasserstoff und das Diphenylcarbonat durch Destillation voneinander zu trennen sind und dabei ein Diarylcarbonat von hoher Reinheit erzielt werden kann. Es tritt beim Destillationsvorgang überraschenderweise keine Desublimation des Pyridin-Hydrochloridsalzes auf, da das Salz in der abgetrennten Leichtersiederphase gelöst bleibt und mit Phenol selbst bei  
20 Raumtemperatur ein flüssiges Gemisch bildet.

Bevorzugt wird auf eine Neutralisation der Reaktionslösungen bzw. Mutterlauge und / oder der Zugabe von Wasser verzichtet. Dies führt zu einer besonders ökonomischen und ökologischen  
25 Verfahrensführung.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonat, vorzugsweise Diphenylcarbonat, durch Reaktion wenigstens eines Monophenols mit Phosgen und/oder wenigstens einem Chlorameisensäurearylester in Gegenwart wenigstens eines, gegebenenfalls substituierten Pyridins, in freier Form und/oder in Form seines Hydrochloridsalzes,  
30 als Katalysator, wobei

- a) die Reaktion in einem Reaktor unter Drücken von 1-50 bar (absolut) durchgeführt wird,
- b) das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor in eine ein- oder mehrstufige Destillationsapparatur überführt wird,
- 35 c) am Kopf wenigstens einer Destillationskolonne ein katalysatorhaltiges Destillat abgetrennt wird,

- 5 -

- d) das katalysatorhaltige Destillat zumindest teilweise in den Reaktor des Schritts a) zurückgeführt wird,
- e) Diarylcarbonat über einen Kolonnenseitenstrom abgetrennt wird und gegebenenfalls noch weiter aufgereinigt wird.

5

Vorzugsweise wird in keinem der Schritte a) bis e) eine wässrige Lösung eingesetzt.

Die Reaktion in Schritt a) wird bevorzugt bei Temperaturen oberhalb von 80°C durchgeführt, um Abscheidungen von gebildeten Diarylcarbonaten in fester Form zu vermeiden. Die Umsetzung der Edukte kann sowohl bei Normaldruck oder leicht vermindertem Druck als auch bei erhöhten Drücken von bis zu 50 bar (absolut) durchgeführt werden. Hierbei kann, abhängig von den Prozessbedingungen, das Phosgen in kondensierter Phase vorliegen oder in der flüssigen Phase gelöst sein. Die nach diesem Verfahren hergestellten Diarylcarbonate sind aufgrund ihrer hohen Reinheit besonders geeignet für die Herstellung von hochreinen Polycarbonaten nach dem Schmelze-Umesterungsverfahren aus Diarylcarbonaten und Bisphenolen.

Der bei der Reaktion gewonnene Chlorwasserstoff kann einem oder mehreren Reinigungsschritten unterzogen werden, sodass er für eine Vielzahl weiterer Verwendungsmöglichkeiten geeignet ist, insbesondere für elektrochemische oder thermische Oxidationen zu Chlor. Dieses so gewonnene Chlor kann mit Kohlenmonoxid zur Phosgenherstellung verwendet werden; das erhaltene Phosgen kann im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Das unter den Reaktionsbedingungen flüssige Endprodukt wird in mehreren Trennschritten umfassend die Schritte b), c) und e) von Nebenprodukten und dem Katalysator bzw. seinem HCl-Addukt abgetrennt. Danach weist es vorzugsweise einen Gehalt von mehr als 95%, bevorzugt mehr als 99,0%, besonders bevorzugt mehr als 99,5% Diarylcarbonat und ggf. Phenol auf. Bevorzugt enthält das Endprodukt mehrheitlich Diarylcarbonat. Der in der Reaktion verwendete Katalysator wird dabei so aufgearbeitet, dass er zumindest teilweise in die Reaktion zurückgeführt werden kann (Schritt d)).

30

Das erfindungsgemäße Verfahren besteht aus den drei Verfahrens-Abschnitten:

- I. Reaktion umfassend den Verfahrensschritt a),
- II. Chlorwasserstoff-Aufarbeitung (optional),
- III. Produktreinigung und Katalysatorabtrennung durch Destillation umfassend die Verfahrensschritte b), c) und e), wobei der rückgewonnene Katalysator zumindest teilweise in den Abschnitt I. zurückgeführt wird (Schritt d)).

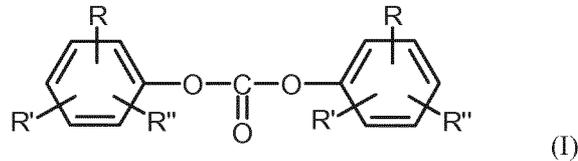
35

- 6 -

In dem Verfahrens-Abschnitt I), Reaktion, werden die Edukte in einem vorgelagerten Verfahrensschritt in der Weise mit einander vermischt, dass eine weitgehend homogene Lösung von Phosgen im geschmolzenen Monophenol vorliegt; dies kann gegebenenfalls durch Anwendung erhöhter Drücke bei den vorgegebenen Schmelzetemperaturen erfolgen.

5

Im Rahmen der Erfindung hergestellte Diarylcarbonate sind bevorzugt solche der allgemeinen Formel (I)

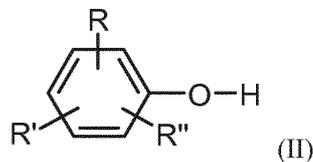


10 worin R, R' und R'' unabhängig voneinander Wasserstoff, Halogen oder ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkylrest oder ein verzweigter oder unverzweigter C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkoxy-carbonylrest sein können. Bevorzugt sind R, R' und R'' auf beiden Seiten der Formel (I) gleich.

Besonders bevorzugt ist Diphenylcarbonat.

15

Im Rahmen der Erfindung geeignete Monophenole sind bevorzugt solche der allgemeinen Formel (II)



20 worin R, R' und R'' unabhängig voneinander die für die allgemeine Formel (I) genannte Bedeutung haben können.

„C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl“ steht im Rahmen der Erfindung beispielsweise für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl; „C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl“ darüber hinaus beispielsweise für n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, neo-Pentyl, 1-Ethylpropyl, Cyclohexyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Trimethylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl oder 1-Ethyl-2-methylpropyl; „C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl“ darüber hinaus beispielsweise für n-Heptyl und n-Octyl oder n-Nonyl. Gleiches gilt für den entsprechenden Alkylrest in Alkylcarbonylresten.

25

30

- 7 -

Geeignete Monophenole sind beispielsweise: Phenol, Alkylphenole wie Kresole, p-tert.-Butylphenol, p-Cumylphenol, p-n-Octylphenol, p-iso-Octylphenol, p-n-Nonylphenol und p-iso-Nonylphenol, Halogenphenole wie p-Chlorphenol, 2,4-Dichlorphenol, p-Bromphenol, 2,4,6-  
5 Tribromphenol, Anisol und Salicylsäure-methyl oder -phenylester.

Besonders bevorzugt ist Phenol.

Die eingesetzten Monophenole sollten eine Reinheit von mindestens 99,90 Gew% aufweisen.

10

Bevorzugt enthalten die Edukte weniger als 300 vol. ppm Wasser da die Anwesenheit von Wasser die Korrosion der Apparate-Materialien begünstigt.

15

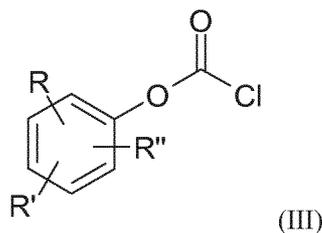
Das hier eingesetzte Monophenol kann neben dem von außen in den Gesamtprozess eingeführte Phenol, dem sogenannten Frischphenol aus Vorratstanks, auch rückgeführtes Monophenol aus Kondensatströmen der Verfahrensschritte II) und III) oder aus Wasch-Flüssigkeitsströmen des Verfahrensschritts II) enthalten. Derartig rückgeführtes Monophenol kann Nebenprodukte aus dem Verfahren enthalten, wie z.B. Restmengen an Diarylcarbonat, Chlorwasserstoff oder Arylchlor-kohlensäureester, die für die Reaktion unschädlich sind. In der eingesetzten Mischung der  
20 Edukte liegt das Monophenol vorzugsweise in mehr als der stöchiometrisch erforderlichen Menge bezogen auf Phosgen vor. Das molare Verhältnis von Monophenol zu Phosgen kann von 1,5:1 bis 4:1 variieren, bevorzugt ist ein Molverhältnis von 2:1 bis 3:1, besonders bevorzugt ist ein Molverhältnis von 2,5:1 bis 3:1.

25

Der Begriff „Chlorameisensäurearylester“ wird im Folgenden für Verbindungen benutzt, welche bei der Herstellung von Diarylcarbonaten aus Monophenolen und Phosgen als Zwischenprodukt entstehen.

30

Im Rahmen der Erfindung geeignete Chlorameisensäurearylester sind bevorzugt solche der allgemeinen Formel (III)



worin R, R' und R'' unabhängig voneinander die für die allgemeine Formel (I) genannte Bedeutung haben können.

- 8 -

Soweit ein Chlorameisensäurearylester der allgemeinen Formel (III) mit einem Monophenol der allgemeinen Formel (II) umgesetzt wird, haben vorzugsweise R, R' und R'' jeweils in den Formeln (I) und (II) dieselbe Bedeutung.

5 Besonders bevorzugt ist Chlorameisensäurephenylester.

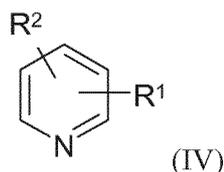
Das eingesetzte Phosgen sollte zur Vermeidung von unerwünschten Nebenprodukten in den Endprodukten des Herstell-Verfahrens eine Reinheit von wenigstens 99,80 Gew%, vorzugsweise von 99,96 Gew% aufweisen; der Gehalt an Tetrachlorkohlenstoff sollte kleiner als 50 vol. ppm, vorzugsweise kleiner als 15 vol. ppm sein.

10 Erfindungsgemäß wird ein substituiertes oder unsubstituiertes Pyridin als Katalysator eingesetzt. Dieses kann in Form der freien Base oder ganz oder teilweise in Form seines Hydrochlorids vorliegen. „In Form der freien Base“ bzw. „in freier Form“ bedeutet im Sinne der Erfindung, dass der Stickstoff des Pyridinrings nicht protoniert vorliegt.

Vorzugsweise liegen höchstens 10 mol%, besonders bevorzugt höchstens 1 mol%, des gegebenenfalls substituierten Pyridins in freier Form vor. Der übrige Teil liegt in Form des Hydrochlorids vor.

20

Die erfindungsgemäß als Katalysator dienenden Pyridine sind vorzugsweise solche der allgemeinen Formel (IV)



25

worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander H, verzweigtes oder unverzweigtes C<sub>1</sub>- bis C<sub>9</sub>-Alkyl, C<sub>5</sub>- oder C<sub>6</sub>-Cycloalkyl, OH, OR<sup>3</sup>, NHR<sup>3</sup> oder NR<sup>3</sup>R<sup>4</sup> sein können, wobei R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen. Besonders bevorzugt stehen R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> für H.

30 Geeignete Pyridine sind beispielsweise Pyridin, 2-Picolin, 3-Picolin, 4-Picolin, 2-Ethylpyridin, 3-Ethylpyridin, 4-Ethylpyridin, 2-Isopropylpyridin, 3-Isopropylpyridin, 4-Isopropylpyridin, 2-Butylpyridin, 4-tert-Butylpyridin, 2,3-Lutidin, 2,4-Lutidin, 2,5-Lutidin, 2,6-Lutidin, 3,4-Lutidin, 3,5-Lutidin, 3,4-Diethylpyridin, 3,5-Diethylpyridin, 3-Ethyl-4-methylpyridin, 2-(3-Pentyl)pyridin, 4-(3-Pentyl)pyridin, 2-Dimethylaminopyridin, 4-Dimethylaminopyridin, 2-Methoxypyridin, 2,6-

- 9 -

Dimethoxypyridin, 4-Cyclohexylpyridin, 4-(5-Nonyl)pyridin, 4-Phenylpropylpyridin und 2-Hydroxypyridin.

Besonders bevorzugt ist Pyridin.

5

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Katalysator Pyridinhydrochlorid.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Katalysatoren können in Mengen von 0,001 mol% bis 10 mol%, vorzugsweise in Mengen von 0,01 mol% bis 5 mol%, bezogen auf vorhandenes Monophenol, eingesetzt werden.

10

Die Katalysatoren werden als Lösung in der Monophenol-Schmelze eingesetzt. Solche Lösungen enthalten erfindungsgemäß zumindest teilweise Katalysatormengen, die aus dem Verfahrensabschnitt III), mit oder ohne gesonderte Katalysator-Aufarbeitung, in die Reaktion als Verfahrensabschnitt I) zurückgeführt werden. Eine Katalysator-Aufarbeitung ist daher für die Rückführung des Katalysators in den Verfahrensabschnitt I) nicht zwangsweise erforderlich aber durchaus möglich.

15

Die Zugabe der Katalysatoren erfolgt frühestens nach erfolgter vollständiger Durchmischung der Edukte, vorzugsweise in dem Reaktor, um eine vorzeitige Reaktion der Edukte beim Vermischen und damit eine vorzeitige Chlorwasserstoff-Entwicklung in einem ungeeigneten Verfahrensabschnitt zu vermeiden.

20

Eine Rückführung von Katalysatormengen aus dem Verfahrensabschnitt III) kann beliebig häufig vorgenommen werden; bei kontinuierlichen Verfahren kann vorzugsweise eine Teilmenge des Katalysators kontinuierlich zurückgeführt werden, während ggf. eine Teilmenge aus dem Verfahrens-Kreislauf ausgeschleust wird, um Verunreinigungen des Katalysators vorzubeugen oder ggf. einer Desaktivierung des Katalysators Rechnung zu tragen. Bei Bedarf kann frischer Katalysator der zurückgeführten Katalysatormenge hinzugefügt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wenigstens 25 Gew.% des Katalysators zurückgeführt, besonders bevorzugt wenigstens 50 Gew.%, ganz besonders bevorzugt wenigstens 75 Gew.% und insbesondere ganz besonders bevorzugt wenigstens 85 Gew.%. In einer bevorzugten Ausführungsform werden jedoch maximal 99 Gew.% des Katalysators zurückgeführt, bevorzugt maximal 95 Gew.%

25

30

35

Die Edukte Monophenol und Phosgen werden in den oben angegebenen molaren Verhältnissen bzw. in den oben genannten bevorzugten molaren Verhältnissen miteinander gemischt, wobei das

- 10 -

Monophenol stets als Schmelze vorliegt und das Phosgen je nach vorherrschendem Druck gasförmig oder flüssig ist. Bei Normaldruck und Temperaturen oberhalb von 60°C liegt weitgehend ein zweiphasiges Gas-Flüssigkeitsgemisch vor, da die Löslichkeit von Phosgen auch in Monophenolen, ebenso wie in Diarylcarbonaten bei zunehmender Temperatur abnimmt.

5

Daher müssen Gemische aus geschmolzenen Monophenolen und Phosgen in der Reaktionsphase sehr intensiv gemischt und redispergiert werden, um über eine ausreichende Erneuerung der Phasengrenzflächen einen hinreichenden Umsatz der Edukte zu gewährleisten. Alternativ kann der Umsatz von Phosgen mit Phenol in einer kondensierten homogenen Phase (aufgrund der im Vergleich zum zweiphasigen Gemisch von gasförmigem Phosgen und flüssigem Phenol erhöhten Konzentration vom Phosgen im Phenol) deutlich erhöht werden. Auch die Temperaturerhöhung wirkt beschleunigend auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sodass erhöhte Temperaturen im Bereich von 100°C bis 250°C, vorzugsweise 110°C bis 220°C von Vorteil sein können. Da solche Temperaturen, wie oben genannt, allerdings der Löslichkeit von Phosgen in Phenol entgegen wirken, ist eine Reaktionsführung bei erhöhter Temperatur unter Druck besonders vorteilhaft. Deshalb werden die Edukte bei erhöhter Temperatur unter Normaldruck, vorzugsweise unter erhöhtem Druck bis zu 50 bar (absolut), besonders bevorzugt bei erhöhtem Druck bis 30 bar (absolut) und ganz besonders bevorzugt bei Drücken von 4 bis 25 bar (absolut) miteinander vermischt und zur Reaktion gebracht. Die Temperatur in der Mischzone sollte mindestens die Schmelztemperatur des Monophenols betragen, vorteilhaft ist aber eine Reaktionstemperatur im Bereich von 100°C bis 250°C.

10  
15  
20

Nach der weitgehend vollendeten Mischung der Edukte wird dem Gemisch vorzugsweise einer der oben genannten Katalysatoren vorzugsweise in der bevorzugten Menge als Lösung im Monophenol hinzugesetzt. Da bei den oben genannten Temperaturen und Drücken die katalysierte Umsetzung von Monophenol mit Phosgen zum Arylchlorkohlensäureester als Zwischenprodukt sehr rasch unter Abspaltung von gasförmigem Chlorwasserstoff verläuft, kann die Reaktion bevorzugt mehrstufig durchgeführt werden. Die Reaktion kann unter adiabatischen Bedingungen geführt werden, da sie nur eine leichte Wärmetönung aufweist. In einer ersten Stufe, dem sogenannten Hauptreaktor, entstehen insbesondere bei erhöhtem Druck und bevorzugt bei Temperaturen von 120°C bis 230°C, besonders bevorzugt bei Temperaturen von 130°C bis 210°C und für die Herstellung von Diphenylcarbonat ganz besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 170°C bis 200°C und bei Reaktor-Flüssigkeitsverweilzeit von 15 bis 120 min, vorzugsweise von 45 bis 90 min, überwiegend Arylchlorkohlensäureester neben bereits weiterreagiertem Diarylcarbonat. In einer zweiten Stufe reagiert in einem sogenannten Nachreaktor der Arylchlorkohlensäureester bei etwas höheren Temperaturen von vorzugsweise 170°C bis 250°C, besonders bevorzugt von 190°C bis 230°C und ganz besonders bevorzugt von 200°C bis 210°C bei Reaktor-Verweilzeiten von 15

25

30

35

- 11 -

bis 120 min , vorzugsweise von 45 bis 90 min mit noch vorhandenem Monophenol zum Diarylcarbonat. Dabei kann der Druck in der zweiten Stufe im sogenannten Nachreaktor auch auf 2 bis 20 bar abgesenkt werden. Eine derartige Absenkung des Druckes kann vorteilhaft in einer sogenannten Flash-Stufe vorgenommen werden, in der als Folge der Druck-Absenkung das im Hauptreaktor entstandene Chlorwasserstoff-Gas besonders gut aus der Reaktions-Schmelze abgetrennt werden kann. Auch hinter der zweiten Reaktions-Stufe im Nachreaktor kann sich optional eine Flash-Stufe zur Abtrennung der Restmengen an Chlorwasserstoff befinden. Sie kann optional auch in die erste Destillationskolonne des nachfolgenden Verfahrensabschnitts III), Produktreinigung und Katalysatorabtrennung durch Destillation integriert sein und dort die Trennung von Gas- und Flüssig-Phase beschleunigen.

Als Reaktoren für die Umsetzung der Edukte unter den angegebenen Reaktions-Bedingungen sind vorzugsweise kontinuierliche Reaktoren gut geeignet, möglich ist aber auch die Verwendung von Rührkesseln als batch-Reaktoren. Besonders gut geeignete kontinuierliche Reaktoren sind z.B. Rührkesselkaskaden, Blasensäulen-Kolonnen, Boden-Kolonnen, Füllkörper-Kolonnen oder Kolonnen mit feststehenden Einbauten zur Durchmischung des Reaktionsmediums oder Reaktions-Destillations-Kolonnen.

Solche Kolonnen können auch mit einander kombiniert sein, wie z.B. eine Blasensäulen-Kolonne mit einer aufgesetzten Rektifikations-Kolonne, wobei abweichend von der oben beschriebenen Mischung der Edukte, die Edukte getrennt an unterschiedlichen Stellen der Kolonnen-Kombination eingeführt werden können. So kann z.B. in der oben genannten Kolonnen-Kombination das Phosgen in die untere Blasensäulen-Kolonne und das Monophenol zusammen mit dem Katalysator in die obere Rektifikations-Kolonne mit ca. 10 theoretischen Böden eingeführt werden. Das entstandene Diarylcarbonat wird aus der Blasensäulenkolonne entnommen.

Eine entsprechend getrennte Dosierung der Edukte kann auch in einer Reaktions-Destillations-Kolonne derart erfolgen, dass das Phosgen in der Mitte der Kolonne eingeführt wird und dass das Monophenol zusammen mit Katalysator am Kopf der Kolonne eingebracht wird. Das Reaktionsgemisch wird dem Kolonnen-Sumpf entnommen. Solche Kolonnen können mindestens 5, vorzugsweise ca. 20 Böden aufweisen.

In einer weiteren optionalen Ausführungsform der Reaktoren können die Edukte in einem Hauptreaktor bei Drücken von 1 bis 25 bar (absolut) bei ausreichend hoher, gegebenenfalls längerer Verweilzeit aber geringeren Temperaturen im unteren Teil des Reaktors von vorzugsweise 120°C bis 190°C, besonders bevorzugt von 160°C bis 180°C vollständig umgesetzt werden. Im oberen Teil des Reaktors ist eine zusätzliche Beheizung erforderlich, um dort etwas höhere

- 12 -

Temperaturen bis 250°C, vorzugsweise bis 230°C zu realisieren. Die weitgehende Entgasung des Reaktionsgemischs und Abtrennung der Leichtsieder kann anschließend durch eine Flash-Verdampfung oder eine andere Entgasungstechnik erfolgen.

5 Besonders bevorzugt sind Blasensäulen-Kolonnen, die mit dem Edukt-Gemisch wie oben beschrieben von unten nach oben durchströmt werden. Dabei werden am Kolonnen-Kopf der Blasensäulen-Kolonne der gasförmige Chlorwasserstoff und am oberen Ende des Kolonnen-Schafts das Reaktionsgemisch entnommen. Dieses wird der nächsten Blasensäulen-Kolonne, die als Nachreaktor fungiert, über den Kolonnen-Boden zugeführt. Aus der letzten Blasensäulen-  
10 Kolonne wird das vollständig ausreagierte Reaktionsgemisch am Ende eines Verweil-Reaktors entnommen und dem nachfolgenden Verfahrensabschnitt III), der Produktreinigung und Katalysatorabtrennung durch Destillation, zugeführt. Das jeweils am Kopf der Blasensäulen-Kolonnen entnommene Chlorwasserstoff-Gas wird in dem nachfolgenden Verfahrensabschnitt II), der Chlorwasserstoff-Aufarbeitung vereinigt. Eine zusätzliche Abtrennung von Chlorwasserstoff ist  
15 auch zwischen den einzelnen Stufen durch Entspannen in einem Flash und eine anschließende Druckerhöhung möglich.

Die Apparate-Materialien müssen den hohen Anforderungen an Beständigkeit gegenüber Chlorwasserstoff und Phosgen bei hohen Temperaturen entsprechen und werden vorzugsweise  
20 ausgewählt aus der Gruppe der Werkstoffe Schwarzer Stahl, Edelstahl, Stahl-Legierungen, Nickel-Basislegierungen (z.B. Hastelloy C), Keramik, Graphit, Email-beschichtete Materialien, PTFE-verkleidete Materialien.

Ziel des optionalen Verfahrensabschnitts II), der Chlorwasserstoff-Aufarbeitung, ist die  
25 Abtrennung und Aufreinigung des Nebenprodukts Chlorwasserstoff. Dazu wird die in der Reaktion A) entstandene Gasphase gesammelt und das Chlorwasserstoff-Gas von den übrigen Komponenten getrennt, die gegebenenfalls für eine weitere Umsetzung zu Diarylcarbonat zurückgeführt werden können. Das Nebenprodukt Chlorwasserstoff kann zur Erhöhung der Reinheit destilliert werden. Ferner kann der gasförmige Teilstrom aus Verfahrensabschnitt III) beigemischt werden.

30 In diesem Verfahrensabschnitt II) werden die HCl haltigen Stoffströme aus Verfahrensabschnitt I) vereinigt und gemeinsam gereinigt. Vorzugsweise wird der Chlorwasserstoff dabei nicht neutralisiert. Hauptprodukt unter den leichtsiedenden Komponenten ist mit 94 Gew% oder mehr das Chlorwasserstoff-Gas; Nebenprodukte sind das im Überschuss eingesetzte Monophenol mit  
35 mehr als 3 Gew %, sowie Spuren an Arylchlorkohlensäureester, Diarylcarbonat und Phosgen und als Nebenprodukt aus dem Phosgen Spuren an Kohlenmonoxid und Tetrachlorkohlenstoff. Die Nebenprodukte können über verschiedene Schritte vom Hauptprodukt Chlorwasserstoff

- 13 -

weitgehend abgetrennt werden, sodass ein Chlorwasserstoff-Gas mit einer Reinheit von mehr als 99,0 Vol.%, vorzugsweise von mehr als 99,8 Vol.% und einem Restgehalt an Phosgen und/oder Chlor-Kohlensäureestern von weniger als 1000 vol. ppm, vorzugsweise von weniger als 500 vol. ppm erhalten wird. Ebenso sollte der Gehalt an organischen Verbindungen im Chlorwasserstoff  
5 kleiner als 1000 vol. ppm, vorzugsweise kleiner als 50 vol. ppm sein, insbesondere der Gehalt an chlorhaltigen Kohlenwasserstoffen sollte kleiner 50 vol. ppm sein.

Diese Aufgabe wird durch einen oder mehrere Schritte gelöst, die nachfolgend beschrieben sind. Vorzugsweise wird diese Aufgabe durch einen mehrstufigen Prozess gelöst. Vorzugsweise erfolgt  
10 die Abtrennung des Chlorwasserstoffs destillativ.

In einer sogenannten ersten Kondensations-Stufe werden die Nebenprodukte mit einem höheren Siedepunkt als dem von Chlorwasserstoff bei geeigneter Temperatur teilweise auskondensiert. Dabei werden insbesondere höher siedende Komponenten, die in größerer Konzentration vorliegen,  
15 wie Monophenole und Diarylcarbonate weitgehend aus dem Chlorwasserstoff-Gas entfernt und in die Reaktion zurückgeführt. Diese Abtrennung gelingt besonders gut, wenn neben der tieferen Temperatur optional auch erhöhte Drücke angewendet werden. Bevorzugte Temperaturen in der ersten Kondensationsstufe sind mindestens 80°C, und für die Herstellung von Diphenylcarbonat besonders bevorzugt 90°C. Der Druck wird vorzugsweise in einem Bereich von 8 bis 25 bar  
20 (absolut) eingestellt, ein besonders bevorzugter Druck für die Herstellung von Diphenylcarbonat ist 12 bar (absolut). Die Kondensation der Nebenprodukte aus dem Chlorwasserstoff-Gas-Strom kann optional auch mehrstufig bei verschiedenen Temperaturen und / oder Drücken erfolgen.

Falls eine ausreichend tiefe Temperatur oder ein ausreichend hoher Druck technisch nicht oder nur schwer zu realisieren ist, kann diese erste Kondensations-Stufe auch übergangen werden, um die Nebenprodukte in einer nachfolgenden sogenannten HCl-Wasch-Stufe in einer geeigneten  
25 Apparatur mit geschmolzenem Diarylcarbonat aus dem Chlorwasserstoff-Strom heraus zu waschen. Stellt diese HCl-Waschstufe die erste Reinigungsstufe für den Chlorwasserstoff unter Umgehung der ersten Kondensationsstufe dar, so kann diese HCl-Waschstufe auch in sich mehrstufig ausgebildet sein und auf verschiedenen, fallenden Temperatur-Niveaus betrieben werden, um die  
30 Effizienz der Wäsche zu erhöhen. Dabei lösen sich insbesondere Monophenole sehr gut im Diarylcarbonat. Auch Spuren an Chlorkohlensäureester und Phosgen können in diesem Verfahrensschritt noch zum Diarylcarbonat umgesetzt werden, wenn das zur Wäsche eingesetzte Diarylcarbonat z. B. an einer geeigneten Stelle im nachfolgenden Verfahrens-Abschnitt C), der  
35 Diarylcarbonat-Aufarbeitung entnommen wird. Prinzipiell ist jeder Diarylcarbonat-Strom dieses Verfahrens-Abschnitts bis hin zum destillierten Diarylcarbonat für die HCl-Wasch-Stufe geeignet, vorteilhaft für die Umsetzung der genannten organischen Chlor-Verbindungen kann es sein, einen

- 14 -

Katalysator- und Phenol-haltigen Diarylcarbonat-Strom für die HCl-Wasch-Stufe dem Verfahrens-Abschnitt III) zu entnehmen, um in kurzer Zeit die im Chlorwasserstoff-Gas noch vorhandenen organischen Chlor-Verbindungen zur Reaktion bringen zu können.

5 Ein solches geeignetes Diarylcarbonat ist das Verfahrens-Abschnitts I) (Reaktion) verlassende Roh-Diarylcarbonat, das zur weiteren Aufarbeitung der ersten Stufe des Verfahrens-Abschnitts III) (Diarylcarbonat-Aufarbeitung) zugeleitet wird. In diesem Diarylcarbonat sind ausreichende Mengen an Katalysator und an Monophenol vorhanden. Alternativ dazu kann ein destilliertes Diarylcarbonat in beliebiger Weise für die HCl-Wasch-Stufe verwendet werden, da die  
10 physikalische Löslichkeit der auszuwaschenden Nebenprodukte im DPC hinreichend hoch ist. Bevorzugt jedoch wird ein reines destilliertes Diarylcarbonat für die HCl-Waschstufe verwendet. Zur Umsetzung der organischen Chlorverbindungen in der HCl-Wasch-Stufe kann anstelle des Diarylcarbonats als Waschmedium ebenso auch das Monophenol verwendet werden, da auch im  
15 Monophenol die physikalische Löslichkeit der auszuwaschenden Nebenprodukte hinreichend hoch ist. Dieses Monophenol kann z.B. ein Teilstrom des Monophenol-Edukt-Stromes sein. Falls eine Reaktion von Chlorestern oder Phosgen zu Diarylcarbonat erwünscht ist, so kann das zur Wäsche verwendete Monophenol in beliebiger Weise Katalysator enthalten. Die HCl-Wäsche mit Diarylcarbonat oder mit Monophenol wird vorzugsweise bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Diarylcarbonats durchgeführt; bei der Herstellung von Diphenylcarbonat wird  
20 eine Schmelztemperatur von 80-95°C besonders bevorzugt. Die HCl-Wäsche kann bei Normaldruck oder bei erhöhtem Druck von 8 bis 25 bar (absolut) durchgeführt werden; bei der Herstellung von Diphenylcarbonat sind 12 bar (absolut) besonders bevorzugt.

Bei einer derartigen Wäsche kann ein Chlorwasserstoffgas mit einer Reinheit von mehr als 99,8  
25 Gew% erhalten werden. Vorzugsweise liegt der Anteil an Phosgen unter 500 vol. ppm, der von Chlorameisensäureester unterhalb der Nachweisgrenze und der Phenolgehalt wird bis auf unter 10 vol. ppm verringert.

Diese HCl-Wasch-Stufe ist nicht zwingend erforderlich und kann bei beliebiger Kombination  
30 anderer Verfahrens-Schritte miteinander auch umgangen werden.

Zur Erzielung hoher Reinheiten des Chlorwasserstoff-Gases ist eine Chlorwasserstoff-Destillation besonders gut geeignet. Um eine solche Destillation energieeffizient durchführen zu können, ist die vorangehende Abkühlung des zu reinigenden Chlorwasserstoffs auf tiefere Temperaturen in einer vorgeschalteten zweiten Kondensations-Stufe sinnvoll, aber nicht zwingend erforderlich. Entfällt  
35 diese Stufe, dann ist in der nachfolgenden Chlorwasserstoff-Destillation eine entsprechend höhere Energie bei tiefen Temperaturen erforderlich. In dieser zweiten Kondensations-Stufe, die optional

- 15 -

auch auf mehreren unterschiedlichen Temperatur- und /oder Druck-Niveaus arbeiten kann, werden die im Chlorwasserstoff-Gas noch enthaltenen Spuren an höher siedenden Nebenprodukten abgeschieden, insbesondere bei Anwendung höherer Drücke im Bereich von 8 bis 25 bar (absolut), bei Diphenylcarbonat bevorzugt 12 bar (absolut). Die Temperaturen können in Abhängigkeit von den technischen Gegebenheiten in einem sehr weiten Bereich von plus 25°C bis minus 50°C variieren. Diese zweite Kondensations-Stufe ist insbesondere dann sehr empfehlenswert, wenn die Wäsche in der HCl-Wasch-Stufe mit Monophenol durchgeführt wurde, da auf diese Weise die im HCl-Gas-Strom vorhandene Konzentration an Monophenol deutlich abgesenkt werden kann und damit die HCl-Destillation entlastet wird. Entfällt diese zweite Kondensations-Stufe, so sind die Anforderungen an den Energie-Bedarf in der HCl-Destillation entsprechend sehr viel höher. Die Kondensate können ebenfalls, wie in der ersten Kondensations-Stufe der Reaktion zugeführt werden.

Als vierte und letzte Stufe der Chlorwasserstoff-Aufarbeitung im Verfahrens-Abschnitt II) ist die Chlorwasserstoff-Destillation in einer besonders bevorzugten Ausführungsform besonders gut geeignet zur Herstellung eines hochreinen Chlorwasserstoffs. Sie sollte vorzugsweise bei erhöhtem Druck durchgeführt werden, da sonst der energetische Aufwand für das Einstellen alternativ erforderlicher hinreichend tiefer Temperaturen unverhältnismäßig hoch wäre. Sollten vorangegangene Reinigungs-Stufen bei Normal-Druck durchgeführt worden sein, so ist spätestens bei dieser Reinigungs-Stufe eine Verdichtung des Chlorwasserstoff-Stromes auf höhere Drücke von 8 bis 25 bar (absolut) sehr empfehlenswert; für die Herstellung von Diphenylcarbonat sind 12 bar (absolut) besonders bevorzugt. Unter diesen Bedingungen ist ein Chlorwasserstoffgas mit einer Reinheit von 99,95 Gew % erhältlich.

Alle der vier oben genannten Stufen der Chlorwasserstoff-Reinigung im Verfahrens-Abschnitt II) sind in der beschriebenen Reihenfolge erfindungsgemäß besonders gut zur Herstellung eines hochreinen Chlorwasserstoff-Gases geeignet. Die Einhaltung bestimmter Reihenfolgen oder die Durchführung aller Verfahrens-Stufen ist nicht zwingend erforderlich, sondern hängt ab von dem Grad der Verunreinigung des aus der Reaktion abgeschiedenen Chlorwasserstoffs und von dem gewünschten Reinheitsgrad des Chlorwasserstoff-Gases als Endprodukt. So ist es gegebenenfalls durchaus möglich, mit einzelnen Reinigungs-Stufen oder einer einzigen Reinigungs-Stufe das gewünschte Ergebnis zu erzielen, wie im Folgenden am Beispiel der HCl-Destillation dargestellt.

Werden die Eingangsstoff-Ströme aus dem Verfahrensabschnitt I) (Reaktion) ohne vorherige Reinigung direkt der Chlorwasserstoff-Destillation zugeführt, so ist unter den gleichen Temperatur- und Druck-Bedingungen ebenfalls ein Chlorwasserstoffgas mit einer Reinheit von 99,95 Gew% erhältlich.

Eine Kombination der Reinigungsstufen ist durchaus in einer bestimmten, jedoch von oben genannter Aufzählung unabhängigen Reihenfolge zur Erzielung bestimmter Reinheitsgrade ausführbar.

5

Als Apparate zur Durchführung der ersten und zweiten Kondensations-Stufe sind klassische Kühlfallen mit einer für die Prozess-Bedingungen ausreichend hohen Wärmetauscher-Oberfläche und einer Vorrichtung zur Auspeisung der Kondensate in die Reaktion geeignet. Solche Kühlfallen können auch mehrstufig ausgeführt und gegebenenfalls verschieden temperiert sein.

10 Geeignete Apparate für die HCl-Wasch-Stufe sind insbesondere kontinuierlich betriebene Apparate, wie z.B. Blasensäulen-Kolonnen, Glockenboden-Kolonnen, Füllkörper-Kolonnen, Packungs-kolonnen, Kolonnen mit feststehenden Einbauten, in denen die Waschflüssigkeit von oben dem aufsteigenden Chlorwasserstoff-Gas entgegen geführt werden. Auch kontinuierlich betriebene Rührapparate, wie z.B. Mixer-Settler oder auch diskontinuierlich betriebene Rührapparate sind  
15 prinzipiell geeignet.

Die Chlorwasserstoff-Destillation kann in üblichen Destillations- oder Rektifikations-Kolonnen mit geeigneten Kolonnen-Einbauten vorgenommen werden.

20 Die Materialien für die oben genannten Apparate müssen den hohen Anforderungen an Beständigkeit gegenüber Chlorwasserstoff entsprechen und werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe Schwarzer Stahl, Edelstahl, Stahl-Legierungen, Nickel-Basislegierungen (z.B. Hastelloy C), Keramik, Graphit, Email-beschichtete Materialien, PTFE-verkleidete Materialien.

25 Im Verfahrens-Abschnitt III) der Produktaufreinigung und Katalysatorabtrennung werden die in der Reaktion I) entstandenen höher siedenden Komponenten gesammelt, getrennt und der Katalysator, in Form der freien Base oder in Form des Hydrochlorids, in die Reaktion zurückgeführt. Das Hauptprodukt wird dabei so weit gereinigt, dass ein Diarylcarbonat mit einer Reinheit von mehr als 99,0 Gew%, vorzugsweise von mehr als 99,8 Gew%, besonders bevorzugt mehr als 99,95 Gew.-%  
30 erhalten wird.

Es wurde überraschenderweise herausgefunden, dass eine Isolierung und Rückführung des Katalysators aus dem Reaktionsgemisch mittels Destillation möglich ist, ohne dass eine Desublimation des Katalysators auftritt.

35

Eine graphische Übersicht dieses Verfahrens-Abschnitts gibt Figur 1.

- 17 -

In einem ersten Trennungsschritt des flüssigen Reaktionsgemisches wird in einer Entgasungsstufe gelöster Chlorwasserstoff weitestgehend abgetrennt. Dies kann mit einem Flash (A in Figur 1), einer Destillationskolonne, einer Kombination dieser Apparate oder einer weiteren üblichen Entgasungstechnik (z.B. Strippung) erreicht werden.

5

Bevorzugt ist der Einsatz einer Flashstufe (A), wobei durch Druckabsenkung eine Ausgasung des gelösten Chlorwasserstoffs erfolgt. Dabei werden Drücke von 20 mbar bis 1 bar (absolut) und Temperaturen von 140°-205°C gewählt, bevorzugt Drücke von 0,1 bar bis 1 bar (absolut) und Temperaturen von 165-205°C und besonders bevorzugt Drücke von 0,3-0,7 bar (absolut) und

10

Für die Abtrennung von Chlorwasserstoff kann alternativ eine Destillationskolonne eingesetzt werden, die bei Drücken von 200 mbar bis 2 bar (absolut), bevorzugt von 0,5 bis 1 bar (absolut), besonders bevorzugt von 0,8-1 bar (absolut) betrieben wird.

15

In der Dampfphase des Flashs bzw. am Kopf der alternativen Destillationskolonne wird ein Gemisch aus Chlorwasserstoff, Monophenol und freiem, ggf. substituierten Pyridin gewonnen. Dieses Gemisch wird bevorzugt in Verfahrensabschnitt B) dem Hauptgasstrom zur Gasaufbereitung zugesetzt.

20

Der Sumpf des Flash bzw. der alternativen Kolonne ist weitestgehend frei von Chlorwasserstoff und in der bevorzugten Variante arm an Monophenol. Die Zusammensetzung des Sumpfes ergibt sich somit aus Diarylcarbonat, Monophenol, ggf. substituierten Pyridin, in freier Form und in Form des Hydrochlorids und Nebenprodukten.

25

In weiteren Varianten können Flashstufen und Destillationskolonnen zur Abtrennung von Chlorwasserstoff kombiniert werden oder eine weitere Entgasungstechnik eingesetzt werden (z.B. Strippung). Alternativ kann der erste Trennungsschritt auch ausgelassen werden. Dies ist aber nicht bevorzugt, weil sich so größere Prozessströme für den zweiten Trennungsschritt ergeben und der in

30

Im zweiten Trennungsschritt wird Diarylcarbonat aus dem vorgereinigten Strom des ersten Trennungsschrittes (Strom 3 in Figur 1) durch Abtrennung von Monophenols, Pyridinhydrochlorid und Nebenkomponenten gewonnen. In Experimenten wurde festgestellt, dass das Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht eines binären Gemisches bestehend aus Diarylcarbonat und Pyridinhydrochlorid ein heteroazeotropes Verhalten aufweist (siehe Figur 2). Bei einem Massenanteil von 85 Gew.% Pyridin-HCl wurde ein Minimum-Azeotrop ermittelt. Die Flüssigkeit

35

- 18 -

zerfällt in eine Pyridinhydrochlorid-haltige und eine Diarylcarbonat-haltige Phase. Eine Abtrennung des Pyridinhydrochlorids vom Diarylcarbonat durch eine Trenntechnik, dessen Prinzip auf dem Dampf-Flüssigkeit-Gleichgewicht beruht, z.B. die Destillation, erscheint daher erschwert. Des Weiteren kann bei einer Destillation der hohe Schmelzpunkt des Pyridinhydrochlorids von 140-146°C hinderlich sein, da Resublimation im Kondensator zu operativen Problemen führen kann.

Überraschenderweise wurde in Experimenten die Machbarkeit einer destillativen Abtrennung von Diarylcarbonat von Phenol, Pyridinhydrochlorid und Nebenkomponenten nachgewiesen.

In der bevorzugten Variante wird daher im zweiten Trennungsschritt aufgereinigtes Diarylcarbonat am Seitenstrom (11) einer Destillationskolonne gewonnen (siehe Figur 1). Im Destillat werden das Monophenol, freies Pyridin, Pyridinhydrochlorid und leichtsiedende Nebenkomponenten abgezogen. Aufgrund des Azeotrops zwischen Diarylcarbonat und Pyridinhydrochlorid weist das Destillat auch einen Anteil von etwa 5-15 Gew.% Diarylcarbonat auf.

Im Sumpf werden die schwersiedenden Nebenkomponenten und thermische Zersetzungsprodukte abgezogen. Damit produktschädigende Temperaturen von 220 °C am Boden der Kolonne nicht überschritten werden und der Sumpf pumpfähig bleibt, wird vorzugsweise ein Diarylcarbonatanteil von 10-50 Gew.%, besonders bevorzugt 20-40 Gew.% im Sumpf belassen.

Am Kopf der Destillationskolonne wird vorzugsweise ein Druck von 5-100 mbar (absolut) eingestellt, besonders bevorzugt 10-40 mbar (absolut). Die Kopftemperatur bewegt sich zwischen 60°C und 140°C abhängig vom Kopfdruck, dem Monophenolüberschuss und der Katalysatorkonzentration in der Reaktion. Im Sumpf herrschen Temperaturen von 180-250°C, bevorzugt 200-220°C. Durch diese hohen Temperaturen im Sumpf wird der Anteil der Nebenkomponente Salol durch thermische Zersetzung reduziert. Somit kann im Seitenstrom ein Diarylcarbonat mit einer Reinheit von mehr als 99 Gew.% gewonnen werden. Der Seitenstrom wird vorzugsweise aus der Dampfphase abgezogen, kann aber auch der Flüssigphase entnommen werden.

Die Reinheit des Diarylcarbonats im Seitenstrom kann durch den Einsatz einer Seitenkolonne weiter gesteigert werden. Bevorzugt wird die Destillationskolonne aber so betrieben, dass der Seitenstrom ohne weitere Reinigung in die folgenden Verfahrensschritte, z.B. in das Schmelze-Polycarbonat Verfahren, gegeben werden kann.

- 19 -

Das Destillat wird zur Reaktion zurückgeführt. Ein Teil des Destillats wird bevorzugt zur Ausschleusung von leichtsiedenden Nebenkomponenten als Purge abgeführt. Das Sumpfprodukt wird entsorgt oder in einer bevorzugten Variante abzüglich eines Schwersieder-Purgestroms zur Reaktion zurückgeführt. In einer besonders bevorzugten Variante wird in einer weiteren Trennoperation (C in Figur 1), z.B. einem Dünnschichtverdampfer, schonend ein Teil des im Sumpf enthaltenden Diarylcarbonats abgetrennt und der Destillationskolonne wieder zugeführt, um so den Anteil des Diarylcarbonats im Schwersieder-Purge zu vermindern.

Eine alternative Variante zu der wie oben beschriebenen bevorzugten Destillation sieht den Abzug eines Gemischs bestehend aus Diarylcarbonat und Pyridinhydrochlorid im Seitenstrom einer Destillationskolonne vor (siehe Figur 3). In einer zusätzlichen Destillationskolonne wird aus diesem Gemisch dann reines Diarylcarbonat im Sumpf gewonnen.

Am Kopf der ersten Destillationskolonne der alternativen Variante (B in Figur 3) werden Phenol und leichtsiedende Nebenkomponenten bei einem Kopfdruck von 5-100 mbar (absolut), bevorzugt 10-40 mbar (absolut), und einer Kopftemperatur von 60-115°C abgezogen. Der Sumpf ähnelt in seiner Zusammensetzung und Temperatur dem Sumpf der oben beschriebenen bevorzugten Variante der Destillationskolonne. Das Destillat und das Sumpfprodukt werden wie bei der oben beschriebenen bevorzugten Variante zur Reaktion zurückgeführt.

Die zusätzliche Destillationskolonne zur Aufreinigung des Seitenstroms (D in Figur 3) bei der alternativen Variante wird bevorzugt als Heteroazeotropdestillation ausgeführt. Ein Dekanter am Kopf (E in Figur 3) trennt das Destillat in eine Diarylcarbonat-reiche Phase und eine Pyridinhydrochlorid-reiche Phase. Die Pyridinhydrochlorid-reiche Phase wird als Kopfprodukt abgezogen und der Reaktion zurückgeführt. Die Diarylcarbonat-reiche Phase wird als Rücklauf zurück in die Kolonne gegeben. Um den Rücklauf zu erhöhen, kann auch ein Gemisch aus beiden Phasen des Dekanters in die Kolonne zurückgeführt werden. Im Sumpf der Kolonne wird Diarylcarbonat mit einer Reinheit von mehr als 99 Gew.% gewonnen, das ohne weitere Reinigung in die folgenden Verfahrensschritte, z.B. in das Schmelze-Polycarbonat Verfahren, gegeben werden kann.

Erläuterungen zu den Figuren:

Figur 1 zeigt eine bevorzugte Ausführungsform des Verfahrensabschnitts III), Produktreinigung und Katalysatorabtrennung durch Destillation.

- 20 -

Figur 2 zeigt das experimentell ermittelte Dampf-flüssig-flüssig Gleichgewicht von Diphenylcarbonat/Pyridinhydrochlorid Mischungen in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen (160°C, 170°C und 180°C). Dieses zeigt ein Minimum-Azeotrop bei einem Massenanteil von 85 Gew.% Pyridinhydrochlorid.

5

Figur 3 beschreibt eine weitere bevorzugte Ausführungsform des Verfahrensabschnitts III), Produktreinigung und Katalysatorabtrennung durch Destillation.

Erläuterungen zu den Figuren 1 und 3:

10

A: Flashstufe

B: Destillationskolonne

C: Zusätzliche Trennoperation (z.B. Dünnschichtverdampfer)

D: Seitenstromdestillationskolonne

E: Dekanter

15

1: Reaktionsgemisch

2: Brüden aus Flashstufe

3: Sumpf aus Flashstufe

4: Brüden aus Destillationskolonne

20

5: Rücklauf Destillation

6: Rückführung des Destillats zur Reaktion

7: Sumpf aus Destillationskolonne

8: Verdampferbrüden in Destillationskolonne

9: Brüden aus zusätzlicher Trennoperation (z.B. Dünnschichtverdampfer) in Destillationskolonne

25

10: Rückführung des Sumpfes zur Reaktion

11: Produktstrom (DPC)

12: Purge zur Entfernung von leichtsiedenden Nebenkomponenten

13: Purge zur Entfernung von schwersiedenden Nebenkomponenten

30

Die nachfolgenden Beispiele sollen das Vorgehen zur Machbarkeit der destillativen Abtrennung von Pyridinhydrochlorid verdeutlichen, ohne jedoch Einschränkungen zu begründen.

Beispiele:

Verschiedene Mischungen Diphenylcarbonat (DPC), Phenol, Pyridinhydrochlorid (Pyridiniumchlorid, im folgenden auch „PyridinHCl“ bzw. „PyHCl“) und Salol (Phenylsalicylat, Nebenprodukt der Direktphosgenierung von Phenol) werden in eine Labordestillationsvorrichtung bestehend aus einem Destillationskolben (1L) mit einer 30 cm langen Vigreuxkolonne (zur Isolation in Alu-Folie gewickelt), einem Liebig-Kühler (bei 80°C mit Warmwasser betrieben), einer Kühlfalle (bei -80°C) und einer Vakuumpumpe gegeben. Die Temperatur im Kolonnenkopf und -sumpf wird gemessen. Das aufgeschmolzene Gemisch wird jeweils bei ca. 20 mbar (absolut) fraktioniert destilliert. Die 2 bzw. 3 Fraktionen werden getrennt gesammelt und ebenso wie der Sumpf und der Inhalt der Kühlfalle gaschromatographisch analysiert.

Beispiel 1:

Folgendes synthetisches Reaktionsgemisch wird in der beschriebenen Apparatur destilliert:

	Masse [g]	Zusammensetzung [Gew.-%]	Molmenge [mol]	
Phenol	70,5	17,6	0,75	Feed
Pyridin	5,68	1,4	0,072	
HCl	2,96	0,7	0,081	
DPC	319,6	79,9	1,49	
Salol	1,28	0,3	0,01	
<b>Summe</b>	<b>400</b>	<b>100</b>	-	

Bei der Destillation entstehen die folgenden Fraktionen:

	Masse [g]	Kopftemperatur [°C]	Druck (absolut) [mbar]	Aggregatzustand bei Raumtemperatur
Fraktion 1	55,7	80-82	21	fest
Fraktion 2	26	118-134	21	flüssig
Fraktion 3	95	175-193	21	fest
Rückstand	219,4	-	21	fest
Kühlfalle	0,2	-	-	-
<b>Summe</b>	<b>396</b>			

20

Erstaunlicherweise ist die Fraktion 2 bei Raumtemperatur flüssig und bleibt es auch dauerhaft.

Die Analyse der einzelnen Fraktionen ergibt folgende Zusammensetzungen (die Abweichungen der Summen der Zusammensetzungen von 100% beruhen auf Messungenauigkeiten):

	Masse [g]	Zusammensetzung [Gew.-%]	Molmenge [mol]	
Phenol	55,70	100,0	0,5926	Fraktion 1
Pyridin	0,04	0,1	0,001	
HCl	0,02	0,0	0,001	
DPC	0,40	0,7	0,0019	
Salol	0,00	0,0	0,0000	
<b>Summe</b>	<b>55,7</b>	<b>101</b>	-	
Phenol	12,30	47,31	0,1309	Fraktion 2
Pyridin	5,28	20,31	0,0668	
HCl	2,54	9,77	0,0697	
DPC	3,50	13,46	0,0164	
Salol	0,01	0,05	0,0001	
<b>Summe</b>	<b>26,0</b>	<b>91</b>	-	
Phenol	0,40	0,42	0,0043	Fraktion 3
Pyridin	0,13	0,14	0,0016	
HCl	0,04	0,04	0,0011	
DPC	95,00	100,00	0,4439	
Salol	0,23	0,25	0,0011	
<b>Summe</b>	<b>95,0</b>	<b>101</b>	-	
Phenol	0,06	0,03	0,0006	Bottom
Pyridin	0,00	0,00	0,0000	
HCl	0,00	0,00	0,0000	
DPC	208,00	94,80	0,9720	
Salol	0,48	0,22	0,0023	
<b>Summe</b>	<b>219,4</b>	<b>95</b>	-	
Phenol		0,00	0,0000	Kühlfalle
Pyridin		0,00	0,0000	
HCl	0,04	20,00	0,0011	
DPC		0,00	0,0000	
Salol		0,00	0,0000	
<b>Summe</b>	<b>0,20</b>	<b>20</b>	-	

Auffällig ist, dass das Mol-Verhältnis zwischen Pyridin und HCl in den einzelnen Fraktionen jeweils etwa 1:1 beträgt. Der Destillationssumpf ist dagegen frei von Pyridinhydrochlorid. In der Kühlfalle werden geringe Mengen an HCl zurückgefunden, allerdings keine Anzeichen von Ablagerung des Pyridinhydrochlorids als Salz. Dies deutet darauf hin, dass Pyridinhydrochlorid überraschenderweise als Salz aus einem Roh-Diphenylcarbonat- (DPC) Reaktionsgemisch als Leichtsieder abdestilliert werden kann.

Beispiel 2:

Folgendes synthetisches Reaktionsgemisch wird in der beschriebenen Apparatur destilliert:

	Masse [g]	Zusammensetzung [Gew.-%]	Molmenge [mol]	
Phenol	28	7,0	0,30	Feed
Pyridin	13,12	3,3	0,166	
HCl	6,08	1,5	0,167	
DPC	351,6	87,9	1,64	
Salol	1,2	0,3	0,01	
<b>Summe</b>	<b>400</b>	<b>100</b>	-	

5

Bei der Destillation entstehen die folgenden Fraktionen:

	Masse [g]	Kopftemperatur [°C]	Druck (absolut) [mbar]	Aggregatzustand bei Raumtemperatur
Fraktion 1	0	-	-	-
Fraktion 2	52,3	115-130	20	flüssig
Fraktion 3	98,1	175-178	20	fest
Rückstand	247,1	-	20	fest
Kühlfalle	0,3	-	20	flüssig, sauer
<b>Summe</b>	<b>397,8</b>			

10 Aufgrund des deutlich geringen Phenolanteils tritt im Gegensatz zu Beispiel 1 die überwiegend aus Phenol bestehende erste Fraktion nicht auf. Die anderen Beobachtungen, insbesondere die bei Raumtemperatur flüssige Fraktion 2 treffen auch bei Beispiel 2 zu.

Die Analyse der einzelnen Fraktionen ergibt folgende Zusammensetzungen (die Abweichungen der Summen der Zusammensetzungen von 100% beruhen auf Messungenauigkeiten):

15

	Masse [g]	Zusammensetzung [Gew.-%]	Molmenge [mol]	
Phenol				Fraktion 1 (nicht existent)
Pyridin				
HCl				
DPC				
Salol				
<b>Summe</b>	<b>0,0</b>		-	

- 24 -

	Masse [g]	Zusammensetzung [Gew.-%]	Molmenge [mol]	
Phenol	29,70	56,79	0,3160	Fraktion 2
Pyridin	14,20	27,15	0,1795	
HCl	5,05	9,66	0,1385	
DPC	6,60	12,62	0,0308	
Salol	0,24	0,46	0,0011	
<b>Summe</b>	<b>52,3</b>	<b>107</b>	-	
Phenol	0,40	0,41	0,0043	Fraktion 3
Pyridin	0,14	0,14	0,0018	
HCl	0,07	0,07	0,0019	
DPC	96,00	97,86	0,4486	
Salol	0,24	0,24	0,0011	
<b>Summe</b>	<b>98,1</b>	<b>99</b>	-	
Phenol	0,11	0,04	0,0012	Rückstand
Pyridin	0,04	0,02	0,0005	
HCl	0,00	0,00	0,0001	
DPC	243,10	98,38	1,1360	
Salol	0,49	0,20	0,0023	
<b>Summe</b>	<b>247,1</b>	<b>99</b>	-	
Phenol		0,00	0,0000	Kühlfalle
Pyridin		0,00	0,0000	
HCl	0,05	16,67	0,0014	
DPC		0,00	0,0000	
Salol		0,00	0,0000	
<b>Summe</b>	<b>0,30</b>	<b>17</b>	-	

Wiederum ist auffällig ist, dass insbesondere in Fraktion 2, in der der Hauptteil des eingesetzten Pyridinhydrochlorid Salzes zurückgefunden wird, das Mol-Verhältnis zwischen Pyridin und HCl nahezu ideal 1:1 beträgt. Der Destillationssumpf ist wiederum frei von Pyridinhydrochlorid. In der

5 Kühlfalle werden wiederum geringe Mengen an HCl zurückgefunden, allerdings finden sich auch in diesem Versuch keine Anzeichen von Ablagerung des Pyridinhydrochlorids als Salz. Damit wird bestätigt, dass Pyridinhydrochlorid überraschenderweise als Salz aus einem Roh-Diphenylcarbonat (DPC) Reaktionsgemisch als Leichtsieder abdestilliert werden kann.

10 Vergleichsbeispiel 1:

Als Vergleichsbeispiel wird folgende Mischung aus Pyridinhydrochlorid (enthält Spuren von Wasser) destilliert:

- 25 -

	Masse [g]	Zusammensetzung [Gew.-%]	Molmenge [mol]	
Pyridin	135,4	67,7	1,712	Feed
HCl	62,6	31,3	1,717	
H <sub>2</sub> O	2	1,0	0,11	
<b>Summe</b>	<b>200</b>	<b>100</b>	-	

Bei der Destillation entstehen die folgenden Fraktionen:

	Masse [g]	Kopftemperatur [°C]	Druck (absolut) [mbar]	Aggregatzustand bei Raumtemperatur
Fraktion 1	5,4	52	20	flüssig
Fraktion 2	10	137	20	fest
Rückstand	166,6	-	20	fest
Kühlfalle	1,3	-	20	flüssig, sauer
<b>Summe</b>	<b>183,3</b>			

5

Die Analyse der einzelnen Fraktionen ergibt folgende Zusammensetzungen (die Abweichungen der Summen der Zusammensetzungen von 100% beruhen auf Messungenauigkeiten):

	Masse [g]	Zusammensetzung [Gew.-%]	Molmenge [mol]	
Pyridin	5,40	100,00		Fraktion 1
HCl	0,11	2,04		
H <sub>2</sub> O		0,00		
<b>Summe</b>	<b>5,4</b>	<b>102</b>	-	
Pyridin	7,80	78,00	0,0986	Fraktion 2
HCl	3,25	32,50	0,0891	
H <sub>2</sub> O				
<b>Summe</b>	<b>10,0</b>	<b>111</b>	-	
Pyridin	116,60	69,99	1,4741	Rückstand
HCl	49,10	29,47	1,3467	
H <sub>2</sub> O				
<b>Summe</b>	<b>166,6</b>	<b>99</b>	-	
Pyridin		0,00	0,0000	Kühlfalle
HCl	0,23	17,69	0,0063	
H <sub>2</sub> O				
<b>Summe</b>	<b>1,3</b>	<b>18</b>	-	

- 26 -

Auch beim Erhitzen von reinem Pyridinhydrochlorid kommt es bei der gewählten Temperatur kaum zur Spaltung des Salzes. Einzig in Fraktion 1 deutet sowohl die Temperatur, der Aggregatzustand bei Raumtemperatur, als auch die Zusammensetzung auf eine Abspaltung reinen Pyridins hin.

5

In Fraktion 2 werden geringe Mengen von PyridinHCl in annähernd 1:1 Zusammensetzung gefunden.

Der überwiegende Teil des Pyridinhydrochlorid Salzes verbleibt erwartungsgemäß im Kolonnensumpf. In der Kühlfalle werden wiederum geringe Mengen an HCl zurückgefunden, allerdings finden sich auch in diesem Versuch keine Anzeichen von Ablagerung des Pyridinhydrochlorids als Salz.

10

Vergleichsbeispiel 2:

15

Ein synthetisches Gemisch aus 40 Gew.% Pyridinhydrochlorid und 60 Gew.% Phenol (analog Fraktion 2 aus Beispiel 1 und 2) wird erstellt. Das Gemisch ist bei Raumtemperatur flüssig.

Die Gefrierpunktniedrigung des in Phenol gelösten Pyridinhydrochlorids bewirkt, dass das in der Destillation auftretende Gemisch flüssig ist und daher auch in einer technischen Destillationsapparatur keine Desublimation in Vakuumleitungen etc. zu erwarten ist.

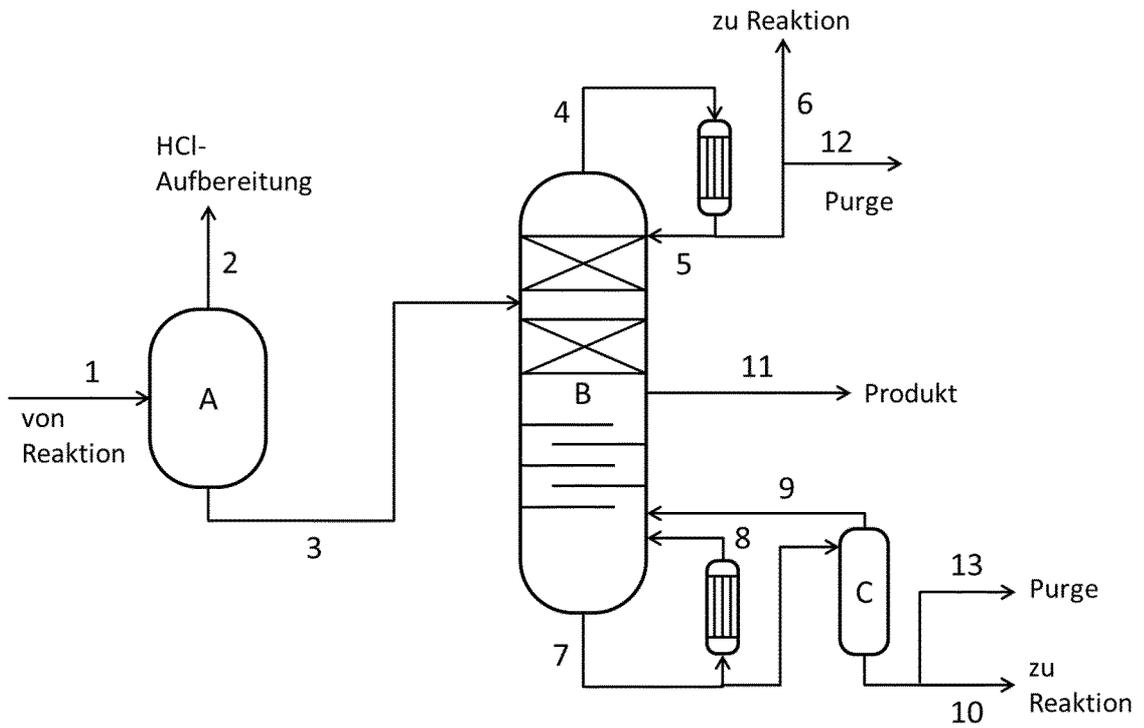
20

**Patentansprüche**

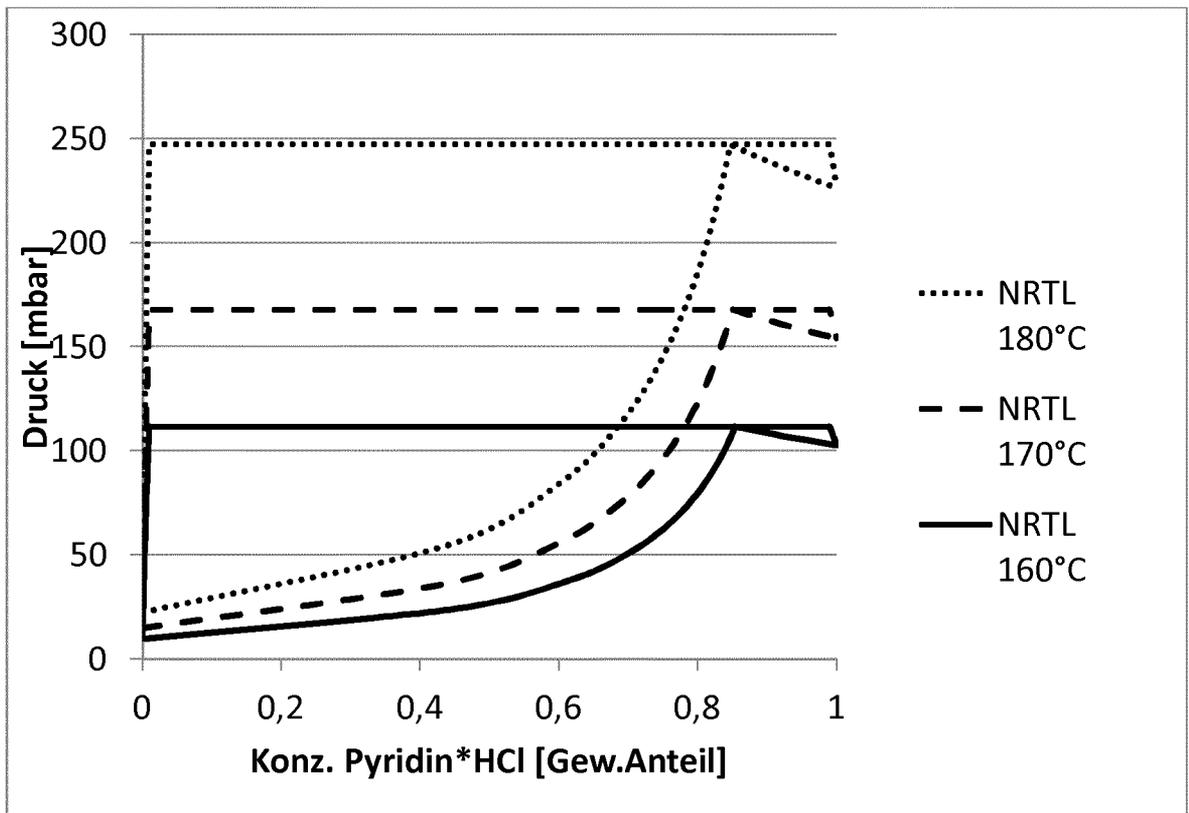
1. Verfahren zur Herstellung von Diarylcarbonat durch Reaktion wenigstens eines  
5 Monophenols mit Phosgen und/oder wenigstens einem Chlorameisensäurearylester in  
Gegenwart wenigstens eines gegebenenfalls substituierten Pyridins, in freier Form  
und/oder in Form seines Hydrochloridsalzes, als Katalysator, wobei
  - a. die Reaktion in einem Reaktor unter Drücken von 1-50 bar (absolut) durchgeführt  
wird,
  - b. das Reaktionsgemisch aus dem Reaktor in eine ein- oder mehrstufige  
10 Destillationsapparatur überführt wird,
  - c. am Kopf wenigstens einer Destillationskolonne ein katalysatorhaltiges Destillat  
abgetrennt wird,
  - d. das katalysatorhaltige Destillat zumindest teilweise in den Reaktor des Schritts a)  
zurückgeführt wird,
  - 15 e. Diarylcarbonat über einen Seitenstrom der Destillationsapparatur abgetrennt wird  
und gegebenenfalls noch weiter aufgereinigt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass Phenol als Monophenol  
eingesetzt wird.  
20
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass höchstens 10 mol%,  
vorzugsweise höchstens 1 mol%, des gegebenenfalls substituierten Pyridins in freier Form  
vorliegen.
- 25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass Pyridinhydrochlorid als  
Katalysator verwendet wird.
5. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in  
keinem der Schritte a) bis e) eine wässrige Lösung eingesetzt wird.  
30
6. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der  
in Schritt a) entstehende Chlorwasserstoff nicht neutralisiert wird.
7. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der  
35 in Schritt a) entstehende Chlorwasserstoff in einer ersten Destillationsstufe destillativ  
abgetrennt wird und das katalysatorhaltige Destillat und der Diarylcarbonat-haltige  
Seitenstrom in einer weiteren Destillationsstufe abgetrennt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch aus wenigstens einem Teil des gegebenenfalls substituierten Pyridins in Form des Hydrochlorids und Diarylcarbonat als Seitenstrom aus der Destillationsapparatur abgezogen wird und der Seitenstrom in einer separaten Heteroazeotropdestillation auftrennt wird, wobei das Diarylcarbonat als Sumpfprodukt abgetrennt wird.
- 5

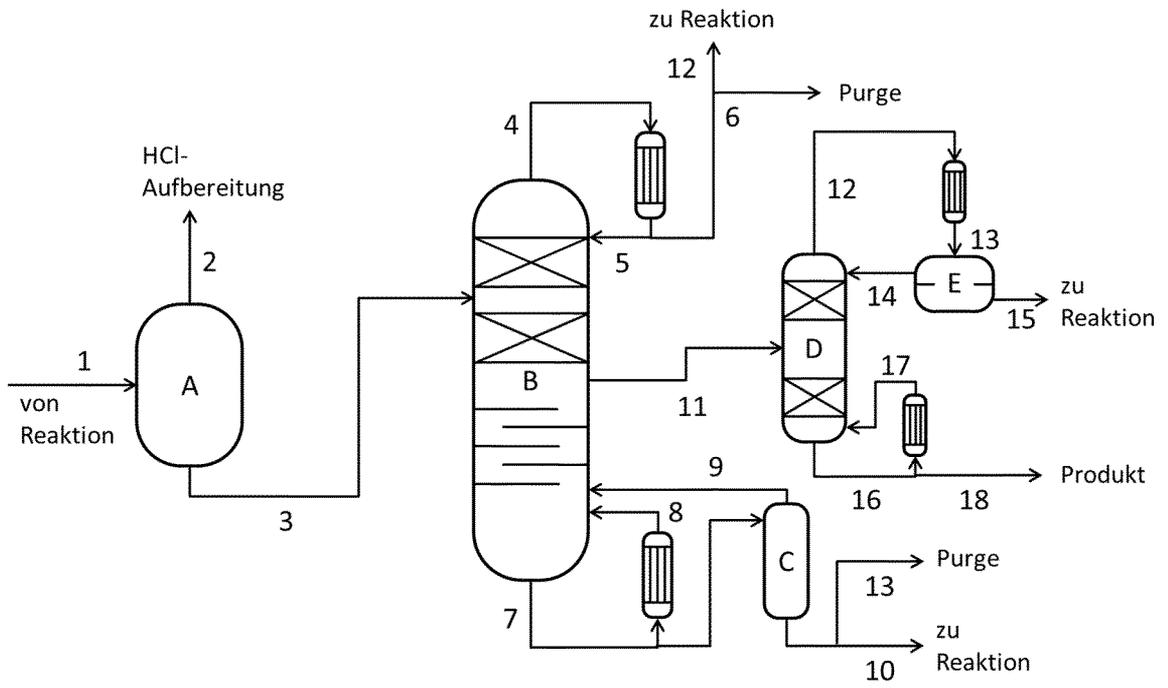
Figur 1:



Figur 2:



Figur 3:



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2015/059656

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
 INV. C07C68/02 C07C69/96  
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 234 845 A2 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 28 August 2002 (2002-08-28) cited in the application	1-4
A	claim 1 paragraph [0031] paragraph [0061]	5-8
A	----- JP 2001 131123 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 15 May 2001 (2001-05-15) abstract -----	1-8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  2 July 2015	Date of mailing of the international search report  10/07/2015
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  van Bergen, Marc
--	--

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/059656

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1234845	A2	28-08-2002	CN 1371901 A	02-10-2002
			EP 1234845 A2	28-08-2002
-----				
JP 2001131123	A	15-05-2001	JP 4080117 B2	23-04-2008
			JP 2001131123 A	15-05-2001
-----				

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/059656

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. C07C68/02 C07C69/96 ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole ) C07C		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 234 845 A2 (MITSUBISHI CHEM CORP [JP]) 28. August 2002 (2002-08-28) in der Anmeldung erwähnt	1-4
A	Anspruch 1 Absatz [0031] Absatz [0061]	5-8
A	----- JP 2001 131123 A (MITSUBISHI CHEM CORP) 15. Mai 2001 (2001-05-15) Zusammenfassung -----	1-8
<input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2. Juli 2015		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts 10/07/2015
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter van Bergen, Marc

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/059656

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 1234845	A2	28-08-2002	CN 1371901 A	02-10-2002
			EP 1234845 A2	28-08-2002
-----				
JP 2001131123	A	15-05-2001	JP 4080117 B2	23-04-2008
			JP 2001131123 A	15-05-2001
-----				