

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C07C 69/96

C07C 68/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 97113294.1

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 18 日

[11] 授权公告号 CN 1138754C

[22] 申请日 1997.5.13 [21] 申请号 97113294.1

[30] 优先权

[32] 1996. 5.13 [33] DE [31] 19619224.2

[71] 专利权人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72] 发明人 P·奥姆斯 E·比肖夫

H·J·拜斯彻 S·库林

G·扎比 W·杰科 J·达马

N·舍恩

审查员 吕 青

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

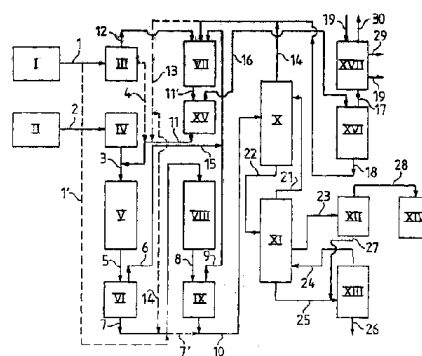
代理人 王景朝

权利要求书 1 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 碳酸芳基酯的连续制备方法

[57] 摘要

本发明提供了一种在非均相催化剂存下,气相中通过芳族羟基化合物与光气反应连续制备具有芳族酯基的碳酸酯的方法。



I 苯酚贮箱
II 光气贮箱
III, IV 热交换器
V, VI, VII 反应器
VIII, IX, X 冷凝设备/脱气器
XI, XII, XIII 蒸馏柱
XIV 产品贮箱
XV 冷却
XVI 汽化器
XVII, XVIII, XIX, XX, XXI, XXII 冷却器

1. 于非均相催化剂存在下, 通过使光气与芳族羟基化合物起反应连续制备碳酸二芳基酯的方法, 其特征在于:

5 1) 把加热至180-500℃的、任选地用惰性气体或用惰性溶剂蒸汽稀释的芳族羟基化合物和任选地其氯甲酸酯的气体混合物以及加热至20-500℃的光气送入无活动部件的, 填充有非均相催化剂的、加热至180-500℃的圆柱形反应室中, 让其于其中反应, 从而使反应温度比反应混合物的入口处温度最多高出150℃;

10 2) 使离开反应器的气体混合物部分冷凝, 将废气同任选地含有氯甲酸酯的芳族羟基化合物的气流或熔体流一道送入填有非均相催化剂的附属废气反应器中并让其以这样一种方式在其中反应, 即让光气和任选的氯甲酸酯从出口气流中除去;

15 3) 将离开该反应器的经过冷凝和脱气的反应产物直接进行处理或将其送入第二反应器, 剩下的氯甲酸酯在此反应器中进一步在非均相催化剂上同仍然存在的或导入的芳族羟基化合物反应, 以产生碳酸二芳基酯;

4) 对离开第二反应器的产物进行再脱气, 将此废气同熔融或气态芳族羟基化合物一道送入2) 中所称的废气反应器中;

20 5) 把第二反应器中排出的脱气产物送入蒸馏柱, 把仍然存在的芳族羟基化合物和微量氯甲酸酯作为柱顶产物蒸出并送入此废气反应器或第一反应器;

25 6) 把第一柱的柱底产物送入第二蒸馏柱, 仍然存在的任何微量低沸点化合物在此柱中作为柱顶产物从碳酸二芳基酯中去除并返回到第一柱的上部;

7) 将任选地含有微量高沸点化合物的纯碳酸二芳基酯的第二柱气体空间排出;

8) 把此产物送入第三柱, 作为柱底产物分离出残存的高沸点化合物, 以柱顶产物的形式得到纯碳酸二芳基酯;

30 9) 把从第二和第三柱排出的柱底产物进行合并并送入第四蒸馏单元, 将碳酸二芳基酯作为柱顶产物蒸出, 将其返回到第二柱, 从第四蒸馏单元底部排出高沸点化合物。

碳酸芳基酯的连续制备方法

本发明涉及在非均相催化剂存在下,通过芳族羟基化合物同光气在气相下反应来连续制备具有芳族酯基碳酸酯的方法。

业已知道可通过芳族羟基化合物的气相界面间的光气化作用(Schotten-Baumann反应)来制备碳酸芳基酯。在此反应中,由于碱性水溶液会引起光气或氯甲酸酯的部分皂化,产生的大量含食盐作为副产品且还必须回收溶剂,所以使用溶剂和氢氧化钠溶液具有种种弊端。

如在US-A2837555、3234263、2362865号专利文献中提出了不使用溶剂的方法。然而,需使用可溶性的催化剂,从其产品中分离出催化剂又费事。

后来提出了一种使用非均相、不溶性催化剂的方法,该催化剂实质上简化了反应混合物的处理。对此也提出了种种建议。EP-A-516355最早推荐使用三氟化铝,将此用于硅酸铝等载体上。然而,氟酸或氢氟酸的处理使合成氟化铝十分复杂和成本高昂。WO 91/06526披露了将金属盐载于多孔载体上来制备使苯酚在气相和液相中完全连续光气化的催化剂的方法。碳酸二苯基酯的部分缩合有将活性催化剂成分从载体上离析下来和失去其活性的危险。

此外,还包括如即使在大量过量苯酚或光气存在下其转换率也不令人满意的一类缺点,另一方面,如光气过量,会得到大量不需要的氯甲酸苯基酯,这会使处理复杂。

迄今为止,还未提出一种在均匀非均相催化剂存在下对芳族羟基化合物在气相中进行光气化来连续制备碳酸二芳基酯的工业方法。

本发明提供了这样一种方法,其特征在:

1)把加热至180-500℃的、任选地用惰性气体或用惰性溶剂蒸汽稀释的芳族羟基化合物和任选地其氯甲酸酯的气体混合物与加热至20-500℃的光气送入圆柱形反应室中,该反应室无活动部件的,其中填充有非均相催化剂的并加热至180-500℃让其在其中反应,从而使反应温度比

反应混合物的入口处温度最多高出150℃;

2) 使离开反应器的气体混合物部分冷凝, 将废气同任选地含有氯甲酸酯的芳族羟基化合物的气流或熔体流一道送入填有非均相催化剂的附属废气反应器中并让其以这样一种方式在其中反应, 即让光气和任选的氯甲酸酯从出口气流中除去;

3) 将离开该反应器的经过冷凝和脱气的反应产物直接进行处理或将其送入第二反应器, 剩下的氯甲酸酯在此反应器中进一步在非均相催化剂上同仍然存在的或导入的芳族羟基化合物反应, 以产生碳酸二芳基酯;

4) 对离开第二反应器的产物进行再脱气, 将此废气同熔融或气态芳族羟基化合物一道送入2) 中所称的废气反应器中;

5) 把第二反应器中排出的脱气产物送入蒸馏柱, 把仍然存在的芳族羟基化合物和微量氯甲酸酯作为柱顶产物蒸出并送入此废气反应器或第一反应器;

6) 把第一柱的柱底产物送入第二蒸馏柱, 仍然存在的任何微量低沸点化合物在此柱中作为柱顶产物从碳酸二芳基酯中去除并返回到第一柱的上部;

7) 将任选地含有微量高沸点化合物的纯碳酸二芳基酯从第二柱气体空间排出;

8) 把此产物送入第三柱, 作为柱底产物分离出残存的高沸点化合物, 以柱顶产物的形式得到纯碳酸二芳基酯;

9) 把从第二和第三柱排出的柱底产物进行合并并送入第四蒸馏单元, 将碳酸二芳基酯作为柱顶产物蒸出, 将其返回到第二柱, 从第四蒸馏单元底部排出高沸点化合物。

用于本发明的芳族羟基化合物是下式代表的化合物: Ar OH 其中: Ar 代表苯基、萘基、蒽基、菲基、2,3-二氢化茚基、四氢萘基或含有从n、o和S中选出的一个或二个杂原子的5或6元芳族杂环残基, 其中的这些碳环和杂环残基可被一个或多个诸如直链或支链 C_1-C_4 烷基、 C_1-C_4 链烯基、 C_1-C_4 烷氧基、苯基残基或腈和卤素官能团取代, 其中杂环残基可进一步耦合为苯环。

根据本发明的芳族羟基化合物是: 苯酚、邻-、间-和对-甲苯酚、邻-、间-和对-异丙基苯酚、相应的如对-氯苯酚或对-甲氧基苯酚的卤素-或烷氧基苯酚及萘、蒽和菲的一羟基化合物以及羟基吡啶和羟基喹啉。优先使用的

是取代的苯酚，苯酚本身是特别优选的。

将芳族羟基化合物和其氯甲酸酯汽化后再进行本发明的方法并连续把温度加热到180 - 500 °C，优选200 - 400 °C，最优选220 - 350 °C。当芳族羟基化合物含有惰性气体或惰性溶剂蒸汽或经其稀释的时候，可将预先加热的芳族羟基化合物用于本发明的方法。例如通过在惰性气流或惰性溶剂蒸汽流中对芳族羟基化合物进行汽化的方法可以实现芳族羟基化合物蒸汽同惰性气体的充分混合。惰性气体优选氮。适宜的其蒸汽可用于稀释芳族羟基化合物的惰性溶剂有如：氯苯、邻-二氯苯、二甲苯、氯苯、十氢萘或其混合物。

任选地用作稀释剂的惰性气体或惰性蒸汽的量不是关键。

用于本发明的适宜催化剂是已知的催化剂，如下述专利文件中公开的催化剂：EP - A 4 8 3 6 2 3、EP - A 6 3 5 4 7 6、US - A 5 4 7 8 9 6 1、EP - A 6 3 5 4 7 7、US - A 5 4 7 3 0 9 4、EP - A 6 4 5 3 6 4、US - A 5 5 2 4 9 4 2、EP - A 6 9 1 3 2 6、EP - A 7 2 2 9 3 0、EP - A 5 1 6 3 5 5、US - A 5 2 3 9 1 0 5 和US - A 5 1 3 6 0 7 7。

离析物光气和羟基化合物的用量（摩尔比）为1 : 0.5 - 1 : 8，优选1 : 1.5 - 1 : 5，最优选1 : 2 - 1 : 4。此时，化学计量比为1 : 2。

使用的催化剂一般为其颗粒、丸、挤出物、棒形、球形、高表面积铸塑形，如腊钵环形空心挤出物、空心柱、星形、车轮形或碎片。这些颗粒的直径和长度为0.5 - 10 mm。以简单的装填方式放于反应起器中。

将光气流加热到20 - 500 °C，优选100 - 400 °C，最优选220 - 350 °C后，再实施本发明的方法。

为了实现本发明的反应，把芳族羟基化合物的预热流或芳族羟基化合物和惰性气体或惰性溶剂蒸汽混合物的预热流及光气连续送入圆柱形反应器并一起进行混合。

适用于本发明的反应器是本领域技术人员熟知的。如内部无活动部件的任选地带冷却或加热来套的内填有催化剂的管式反应器或在两或多个叠盘上均匀分布了催化剂层的格栅反应器。

管式反应器一般由钢、玻璃、合金或搪瓷钢制成，其长度应足以能使芳族羟基化合物和光气在工艺条件下完全反应。一般将气流送入管式反应器的一端，

可通过设于管式反应器一端的喷嘴来实现此输送或喷嘴和此喷嘴同混合管间的环形间隙的结合部来实现输送或用分配器板来实现输送。

在约1 8 0 - 5 0 0 °C温度下进行光气和芳族羟基化合物的反应，优选2 0 0 - 4 0 0 °C，最优选2 2 0 - 3 5 0 °C。

压力为0 .1 - 1 0 巴，优选0 .2 - 7 巴，最优选0 .3 - 6 巴。

为了确保流经反应器，在反应室产品进料管线和反应室出口之间的压力差应选择适当，一般而言，反应室进料管线压力为2 0 0 - 3 0 0 0 毫巴，反应室出口压力为1 5 0 - 2 0 0 0 毫巴。此关键之点在于仅仅维持能确保流经反应室的压力差。一般将离开反应室的气体混合物进行冷却并送去处理或部分冷凝及送入第二反应器。

任选地可用惰性溶剂进行部分冷凝，选择的冷凝温度应能使碳酸二芳基酯和任选地用作稀释剂的溶剂在惰性溶剂中冷凝或溶于惰性溶剂中，而过量的光气、氯化氢和任选地用作稀释剂的惰性气体以气体形式流经冷凝阶段或惰性溶剂。使气体混合物通过惰性溶剂或将溶剂（雾化溶剂）喷入气流中则是选择性冷凝的例子。

用于选择性冷凝的适宜溶剂有如氯苯、邻-二氯苯、二甲苯、氯苯、十氢萘，或其混合物，优选二氯苯，特别优选芳族羟基化合物本身。

然而，原则上也用热交换器来进行冷却或部分冷凝。

部分冷凝后仍存在的废气同可能还含有小于5 0 w t %，优选小于3 0 w t %，特别优选小于1 0 w t %氯甲酸酯的羟基化合物的熔体流或气流同向或逆向通过填有非均相催化剂的反应器，其中从废气流中去除仍存在的光气和相当少量的任何氯甲酸酯。通过加入羟基化合物把离开废气后反应器的熔体混合物调节到所要的摩尔比、汽化、加热到所要的温度并将其送入到反应器。

反应混合物一经脱气，离开废气后反应器顶部的气流基本由氯化氢组成。于活性碳塔中，用已知方法通过少量水对可能仍存在的任何光气进行水解。通过在冷阱中冷冻来除去仍存在于氯化氢气流中的羟基化合物，该化合物的量一般采用在脱气装置中温度下化合物的蒸汽压来测定，并将除去羟基化合物后的氯化氢返回到反应器中。用共沸蒸馏来馏出任何可能溶的残存羟基化合物，随后在水中氯化氢进行绝热吸附，以混合水溶液形式存在，一经回收，便将其送入到反应器中或用作其他用途，例如用于制备酚醛树脂。

仍存在于氯化氢中的残存光气用水绝热吸附可同羟基化合物和水的共沸混合物一到馏出后，可方便地同来自离析流的微量惰性气体一到送入到活性碳塔中并在其中进行水解。

一旦反应混合物部分冷凝，即可获得初始粗产物，此产物一般主要由碳酸二芳基酯和芳族羟基化合物组成并含有一定量的氯甲酸酯，该酯的量一般小于50 wt %，优选小于30 wt %，特别优选小于15 wt %。

可对此混合物直接用蒸馏方法进行处理和分离成由氯氯甲酸酯和羟基化合物组成的、碳酸二芳基酯和少量高沸点化合物组成的料流。然而，为了简单且更加经济地进行蒸馏，比较适宜的反应混合物应不含或仅含少量的氯甲酸酯。

部分冷凝后得到的初始熔融粗产物可方便地送入到含非均相催化剂的第二反应器中，仍存在的氯甲酸酯于其中在液相下同仍存在的羟基化合物反应，或将氯甲酸酯加到所述混合物中。可将压力维持在相当窄的范围0.1 - 6 巴内，优选0.2 - 4 巴。温度为120 - 250 °C，优选140 - 250 °C，特别优选160 - 230 °C。

按每小时千克离析混合物/升催化剂计，反应器装料取决于反应温度、催化剂活性和所要的转化率。一般为0.01 - 2.0 千克/升·小时，优选0.02 - 1.0 千克/升·小时，特别优选0.03 - 4 千克/升·小时，最优选0.04 - 3 千克/升·小时。

对离开第二反应器的混合物进行脱气，废气流送入第二废气反应器。将仅含少量（小于3 wt %，优选小于2 wt %，特别优选小于1 wt %）氯甲酸酯的经过脱气的混合物送入有过量羟基化合物、氯甲酸酯或任选地使用的溶剂的第一蒸馏柱，它们以柱顶产物的形式排出，如需要的话，送入反应器，第二反应器或送入废气反应器并进一步反应。

在第二柱中把此柱底排出的混合物分离为残余低沸点化合物、纯碳酸二芳基酯和碳酸二芳基酯和高沸点化合物的混合物，其中低沸点化合物被返回到第一柱的上部，纯碳酸二芳基酯随后从第二柱蒸汽流中排放，混合物作为柱底产物离开此柱。

通过送入第三柱将微量高沸点（柱底产物）混合物与碳酸二芳基酯分离，该酯作为柱顶产物从此柱排出。

在第四蒸馏装置中，将合并的第三和第四柱柱底产物连续或间歇地分离为

含高沸点成分的柱底产物和碳酸二芳基酯，将此酯送入第二柱的下部并进一步于其中进行纯化。

可方便地对含相当少量小于3 %、优选小于2 %、特别优选小于1 %反应产物的柱底产物进行纯化，或将此柱底产物用于生产酚醛树脂。

实施例1

于 γ -氧化铝存在下，通过苯酚气相光气化作用来连续生产碳酸二苯基酯。图1示出了用于本发明方法的装置和存在的物料流。

标准压力下，经加热箱1和热交换器1:1 (170 °C)，将从蒸馏柱X排出的苯酚1.4和从冷阱XVI回流的苯酚1.8与54.0份重/小时苯酚1.2一起送入加热到170 °C并装填有4.5份体积 γ -氧化铝的废气后反应器VII的顶部。从冷凝装置VI和脱气装置IX排出的废气流1.5 (重量比，苯酚/光气/氯化氢/二氧化碳=1.7/52.9/44.8/0.6)同苯酚同向送入反应器VII。

借助脱气装置XV，把从反应器VII底部排出的含苯酚/氯甲酸酯/碳酸二苯基酯/次级产品=82.0/1.35/16.6/0.05的产品1.1'分离成废气1.6 (重量比)，苯酚/光气/氯化氢/二氧化碳=4.0/66.3/29.5/0.2)和底部产品1.1 (重量比，苯酚/氯甲酸苯基酯/碳酸二苯基酯/次级产品=81.9/1.4/16.7/0.05)。

把经热交换器IV (280 °C)预热的40.6份重/小时光气3与预热到280 °C的1.1同向送到预热到280 °C并装有4.5份体积 γ -氧化铝的反应器V中。

借助冷凝装置VI把从反应器V底部排出的含苯酚/氯甲酸苯基酯/碳酸二苯基酯/次级产品=34.1/4.3/61.3/0.3的产品5分离成废气6 (重量比，苯酚/光气/氯化氢/二氧化碳=0.9/54.8/43.7/0.6)和底部产品7 (重量比，苯酚/氯甲酸苯基酯/碳酸二苯基酯/次级产品=33.9/4.3/61.5/0.3)。

在装填有4.5份体积 γ -氧化铝的第二反应器VIII中，180 °C下，通过在加入苯酚1'或1.4'后与存在的苯酚的起反应将在底部产品7中存在的氯甲酸苯基酯转化为碳酸二苯基酯。

借助脱气装置I X把从反应器V I I I底部排出的含苯酚/碳酸二苯基酯/次级产品=3 1 .7 /6 8 .0 /0 .3的产品8分离成废气9 (苯酚/氯化氢)和底部产品1 0 (重量比, 苯酚/碳酸二苯基酯/次级产品=3 1 .5 /6 8 .2 /0 .3)。

把废气流6和9合并所得的废气流1 5与如上所述的苯酚1 2、1 4和1 8同向送入废气反应器V I I。

离开脱气器X V顶部的废气1 6送入冷阱X V I, 于其中去除存在的苯酚1 8 (0 .7 0重量份)后, 返回到废气反应器V I I中。

离开冷阱X V I的废气1 7送入氯化氢吸收装置X V I I。

以1 2 4 .4份重/小时的速度送入1 8 %的盐酸1 9, 每小时得1 4 5 .7份3 0 %的盐酸2 0, 可将其用于电解。电解所得的氯可再用于制备光气。

以与水的共沸混合物2 9的形式把所包含的微量苯酚除去。

连接分解设备 (有水的活性碳塔) 以破坏在废气3 0中仍存在的任何光气。

把柱底产品1 0送入第一蒸馏柱X, 于约8 0 °C/1 2 毛下, 将其分离成苯酚 (2 8 .1份重/小时)和苯酚/碳酸二苯基酯/次级产品重量比=0 .3 /9 9 .3 /0 .4的柱底产物2 2。

把柱底产物2 2送入第二蒸馏柱X I, 以柱顶产物的形式除去仍存的苯酚2 1 (0 .2份重/小时), 排出的此柱顶产物再送入第一柱X的上部。

于第三蒸馏柱X I I中, 把从第二柱X I气体空间侧向排放的产物2 3 (6 1 .3份重/小时) (重量比, 碳酸二苯基酯/次级产品=9 9 .9 /0 .1)分离成顶部产物2 8 (6 1 .3份重碳酸二苯基酯/小时)和流入柱X I I I的底部产物2 7。

于第四蒸馏柱X I I I中, 1 7 0 °C/1 2 毛下, 一同将蒸馏柱X I的柱底产物2 5

(重量比, 碳酸二苯基酯/次级产品=9 0 .6 /9 .4)和2 7分成返回到第二柱X I下部的顶部产品2 4 (1 .8份重碳酸二苯基酯/小时)和底部产物2 6 (高沸点次级产物)。

实施例2

按实施例1的条件实施本发明, 但无废气反应器, 于3 3 0 °C下, 经热交

换热器I I I 将苯酚4 (7 1 .9 份重/小时) 和经热交换器I V 将预热的光气3 (3 7 .1 份重/小时) 送入反应器V, 在恒定的选择性下以2 6 .1 份重/小时的速率得到碳酸二苯基酯。

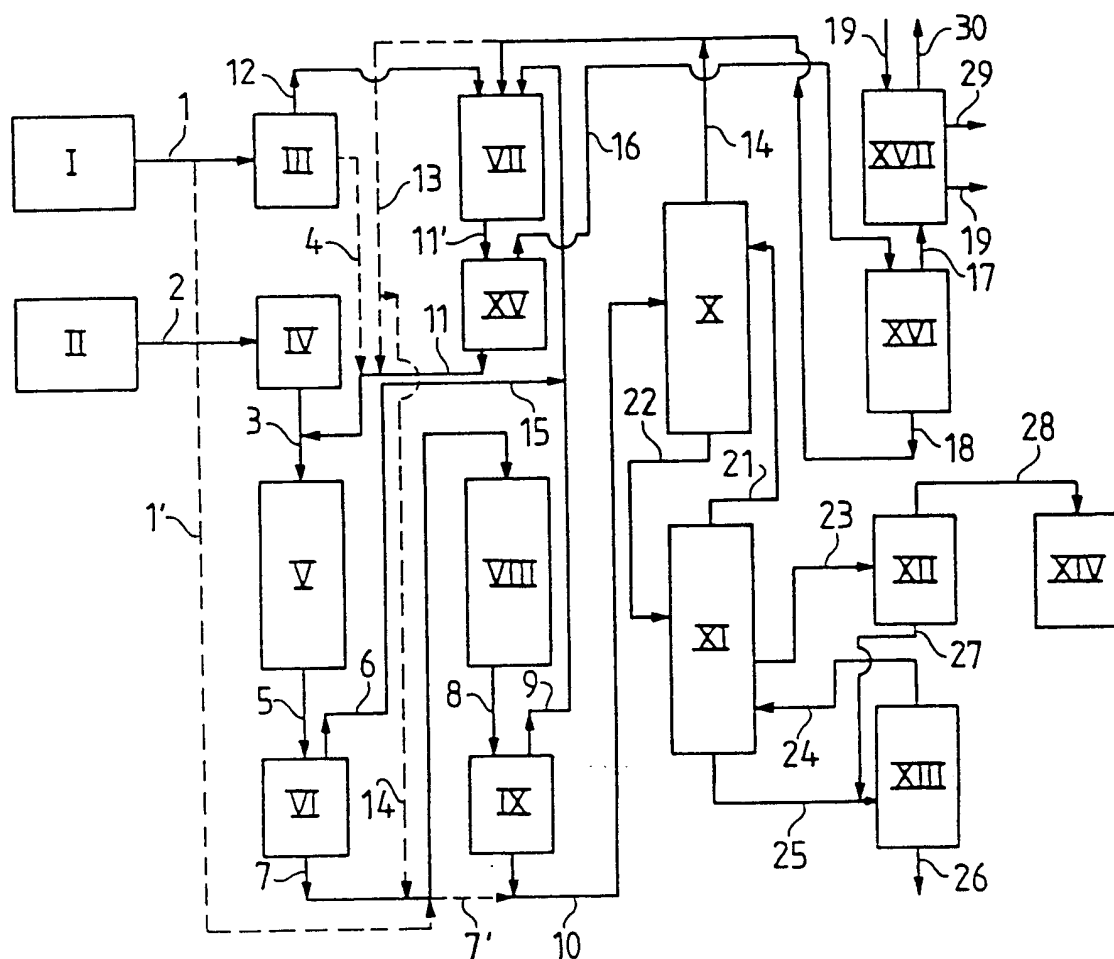
下面将列出视离析物和产物组成、催化剂装填量和温度而定的其他变化:

a) 开始进行本发明方法时, 不经废气反应器V I I 直接将苯酚4 送入反应器V。

b) 如氯甲酸苯基酯的浓度相当高, 加入苯酚 (1 ' 或1 4 ') 作为后反应的附加反应物料。

c) 在反应器V I I I 中无后反应地进行操作, 从而将仍存在的氯甲酸苯基酯在第一蒸馏柱X 中同苯酚一道作为底沸点成份1 4 蒸出并送入废气反应器V I I 中, 或当不用废气后反应器时, 则将其返回到第一反应器V (1 3) 中。

d) 用光气洗涤而不用废气反应器V I I 和脱气器X V 进行操作, 从而将废气流1 5 从逆流装置底部与熔融苯酚 (1 , 1 4 或1 8) 反向通过。



I 苯酚贮箱
 II 光气贮箱
 III, IV 热交换器
 V, VII, VIII 反应器
 VI, IX, XV 冷凝设备/脱气器

X, XI, XII, XIII 蒸馏柱
 XIV 产品贮箱
 XVI 冷阱
 XVII HCl吸附器

图 1