



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101857546 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 07

(21) 申请号 201010161852. 0

第 46 卷

(22) 申请日 2010. 04. 08

裘兆蓉等. 国内外分隔壁精馏塔现状与发展趋势. 《江苏工业学院学报》. 2005, 第 17 卷 (第 1 期),

(30) 优先权数据

102009016853. 2 2009. 04. 08 DE

审查员 孙颖帼

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司

地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 A · 杜克斯 H · 莫塞斯

K · 哈伦伯格 G · 伦奇 R · 沃西茨

P · 乌姆斯 J · 雷克纳

(74) 专利代理机构 中国专利代理 (香港) 有限公

司 72001

代理人 周齐宏 林毅斌

(51) Int. Cl.

C07C 69/96(2006. 01)

C07C 68/06(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1675164 A, 2005. 09. 28,

EP 2036880 A2, 2009. 03. 18,

Ivo Mueller 等. Reactive Distillation in a Dividing Wall Column: Rate-Based Modeling and Simulation. 《Ind. Eng. Chem. Res.》. 2007,

权利要求书1页 说明书21页 附图9页

(54) 发明名称

由碳酸二烷基酯来制备碳酸二芳基酯或者碳酸烷基芳基酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种使用反应性隔壁塔, 由碳酸二烷基酯和芳香族羟基化合物来制备碳酸二芳基酯和 / 或碳酸烷基芳基酯的方法。

1. 一种制备碳酸烷基芳基酯和 / 或碳酸二芳基酯的方法, 其包括在反应蒸馏塔中, 在催化剂存在下将碳酸二烷基酯与芳香族羟基化合物进行反应, 其中所述的反应蒸馏塔被隔壁 (T) 隔开, 该隔壁 (T) 在纵向上是有效的, 并且完全地防止了进入供料侧 (Z) 和排料侧 (E) 中的液体和 / 或蒸气物流的横向混合, 反应区位于该供料侧 (Z) 中, 其中将含有所述的芳香族羟基化合物的物流 (21) 和含有所述的碳酸二烷基酯的物流 (22) 供给到所述的供料侧 (Z), 与此同时, 将一个或多个中沸点馏分以气态或者液态形式从排料侧 (E) 取出, 该一个或多个中沸点馏分任选地包含反应物和 / 或反应产物; 和其中所述隔壁 (T) 位于汽提区域 (K_1AT) 上面和富集区域 (K_1VT) 下面。

2. 权利要求 1 的方法, 其中将所述的物流 (21) 供给到所述的反应区上面, 将物流 (22) 供给到所述的反应区下面。

3. 权利要求 1 的方法, 其中所述的芳香族羟基化合物是苯酚, 所述的碳酸二烷基酯是碳酸二甲酯或者碳酸二乙酯, 和所述的碳酸二芳基酯是碳酸二苯酯。

4. 权利要求 1 的方法, 其中所述的反应是均相催化的。

5. 权利要求 1 的方法, 其中所述的物流 (21) 包含所述的催化剂。

6. 权利要求 1 的方法, 其中所述的物流 (21) 和 / 或所述的含有碳酸二烷基酯的物流 (22) 是以气态或者加热的形式来供给的。

7. 权利要求 1 的方法, 其中所述的物流 (21) 是以液体形式或者是以仅仅具有低比例蒸气的形式引入的, 所述的物流 (22) 是以气态或者过热的形式来供给的。

8. 权利要求 1 的方法, 其中在供料侧 (Z) 的所述的反应区上面存在着至少一个另外的区域 (K_1TLO), 该区域不含催化剂或者包含最大 1 重量%的催化剂。

9. 权利要求 8 的方法, 其中所述的区域 K_1TLO 装备有至少一个中间冷凝器, 并且将在所述冷凝器中通过冷凝获得的冷凝热直接或者间接地返回到所述方法中。

10. 权利要求 1 的方法, 其中至少一个另外的区域 (K_1TLU) 存在于供料侧 (Z) 的反应区下面。

11. 权利要求 9 的方法, 其中将所述的至少一个中间冷凝器整合到所述的反应蒸馏塔中, 或者作为单独的中间冷凝器存在于所述的反应蒸馏塔外面。

12. 权利要求 1 的方法, 其中所述的反应是在 100–300°C 的温度范围和 0.5–20bar 的压力范围进行的。

13. 权利要求 1 的方法, 其中将来自富集区域 (K_1VT) 的蒸馏物部分或者完全地以回流的形式引入到所述塔中, 并且回流比是 0.5–50。

由碳酸二烷基酯来制备碳酸二芳基酯或者碳酸烷基芳基酯的方法

[0001] 相关申请

[0002] 本申请要求 2009 年 4 月 8 日申请的德国专利申请 No. 102009016853.2 的权益,其在此以其整体引入,作为用于全部有用目的之参考。

技术领域

[0003] 本发明涉及一种使用反应性隔壁塔,由碳酸二烷基酯和芳香族羟基化合物来制备碳酸二芳基酯和 / 或碳酸烷基芳基酯的方法。

背景技术

[0004] 由脂肪族碳酸酯和芳香族羟基化合物开始,通过酯交换来制备芳香族和脂肪族 - 芳香族碳酸的酯(碳酸酯)通常大体上是已知的。这是一种平衡反应,其中平衡的位置几乎完全地在脂肪族取代的碳酸酯方向中移动。所以由芳香族碳酸酯和醇来制备脂肪族碳酸酯是相对容易的。但是,为了在相反意义的芳香族碳酸酯方向上进行所述反应,必需将非常不利的平衡有效地移向芳香族碳酸酯一侧,为此,不仅必须使用非常活性的催化剂,而且还要使用合适的工艺条件。

[0005] 已知的是这样的平衡反应可以在塔中进行,并且能够以此方式有利地在形成期望的产物的方向中移动,例如如下所述:U. Block, Chem. -Ing. Techn. 49, 151 (1977), DE-A 3809417, B. Schleper, B. Gutsche, J. Wnuck 和 L. Jeromin, Chem. -Ing. -Techn. 62, 226 (1990), Ullmans **Encyclopädie** der technischen Chemie, 第 4 版第 3 卷;第 375 页及其后, 1973)。

[0006] 在已知的方法中,酯交换因此优选在一个或多个反应塔中,在逆流酯交换中连续进行。

[0007] 但是,文献(例如 EP 0461274, DE-A 4226755, DE-A 4226756)中已知的方法通常仅仅描述了这些方法步骤,其中通过酯交换和 / 或歧化反应进行反应来形成碳酸二芳基酯。目前的专利申请例如 W02006/033291A1, EP 1775280A1, EP 1767516A1, EP 1767517A1, EP 1767518A1, EP 1762559A1 和 EP 1762560A1 还给出了关于用于制备碳酸二芳基酯的反应塔的物理设计的信息。将在这种方法中形成的反应醇和碳酸二烷基酯的混合物在与反应设备分开的设备中进行分离。

[0008] 为了使所述方法的经济性高于现有技术,需要用于降低能耗的方案和用于降低投资成本的措施二者。在经验的基础上,在工业实践中仅仅能够在受到限制的情况下实现这两个要求。

[0009] EP-A 0461274 描述了一种在一个或多个串联连接的多级塔中,用于制备芳香族碳酸酯的连续酯交换方法,将碳酸二烷基酯或者碳酸烷基芳基酯与酚类进行反应,并且将挥发性产物(即,反应醇和碳酸二烷基酯)从塔顶排料,将高沸点产物例如碳酸二芳基酯从塔底排料。因为碳酸二烷基酯和反应醇二者是从塔顶排料的,因此需要至少一个另外的步骤

来分离这些组分。

[0010] DE-A 4226756 描述了一种依靠芳香族羟基化合物,通过碳酸二烷基酯的酯交换来制备碳酸二芳基酯的二阶段方法,其中首先在第一阶段由起始材料来形成相应的碳酸烷基芳基酯,并且在第二阶段形成碳酸二芳基酯。在所述方法描述中给出的信息限制于反应条件,所用的催化剂和反应塔的设计。在该专利申请的情况中,同样将反应醇和碳酸二烷基酯从塔顶排料。

[0011] DE-A 4226755 描述了一种在两个反应塔中制备碳酸二芳基酯的方法,这两个反应塔在能量和材料方面是彼此耦合的,其中将芳香族羟基化合物和碳酸二烷基酯在第一阶段中进行反应,并且在第二阶段中,通过与芳香族羟基化合物的酯交换或者通过歧化反应来将所形成的碳酸烷基芳基酯转化成为碳酸二芳基酯。但是,这里存在着这样的问题,即,所述方法在材料和能量方面的整合不允许选择对于碳酸烷基芳基酯或者碳酸二芳基酯的形成而言最佳的反应条件,这是因为这些条件被两个步骤中占优势的几乎相同压力所固定。

[0012] EP-A 781760 描述了一种制备芳香族碳酸酯的连续方法,在催化剂的存在下将碳酸二烷基酯与芳香族羟基化合物进行反应,连续除去该反应中所形成的芳香族碳酸酯,醇类副产物,碳酸二烷基酯和芳香族羟基化合物,并且将碳酸二烷基酯和芳香族羟基化合物再循环到所述反应中。在这种方法中,同样在该方法的反应部分中获得了仅仅两种馏分,其分别从反应器上端 (upper) 和底部 (bottom) 排料。

[0013] WO-A 2006/001256 描述了一种方法,其中在催化剂存在下将芳香族羟基化合物与碳酸二烷基酯进行反应,还描述了适于此目的工业设备。这里同样,将馏分仅仅作为塔顶产物或者塔底产物而排料。

[0014] 如同已知的那样,没有设备和能量方面适当有效的整合,上述方法的投资和能量成本是高的,这又使得从生态和经济的观点来说,无光气制备碳酸芳基酯的优点是成问题的。

[0015] 用于整合设备和能量的方案包括使用隔壁塔 (dividing wallcolumn)。

[0016] 隔壁塔在反应性分离方法中运行模式的一个例子描述在 EP 0126288B 1 中。但是,这里没有给出关于这种技术如何能够用于通过碳酸二烷基酯的酯交换来制备碳酸二芳基酯的信息。

[0017] 反应性分离方法的另外一个例子可以在 Ind. Eng. Chem. Res. 2007, 46, 3709-3719 中找到。这个公开文献描述了碳酸二甲酯与乙醇的酯交换来形成脂肪族碳酸二乙酯。因此,在这种方法中也没有产生碳酸二芳基酯。

[0018] 在芳香族羟基化合物与碳酸烷基酯的酯交换中,后者通常是过量使用的,目的是实现基于芳香族羟基化合物的高转化率。

[0019] 在反应塔中酯交换的情况中,过量使用的碳酸二烷基酯和在该反应中形成的反应醇二者是从塔顶分离掉的。芳香族羟基化合物,在反应中形成的碳酸烷基芳基酯,可能的碳酸二芳基酯和碳酸二烷基酯优选存在于塔底产物中。在均相催化反应的情况中,该塔底产物还包含催化剂。

[0020] 这种运行模式的缺点是过量使用的碳酸二烷基酯必须在分离步骤中与反应醇进行分离。

[0021] 虽然在反应区上面的富集区域中将反应醇与碳酸二烷基酯进行分离原则上是可

能的,但是它在转化率方面是相对无效的,这是因为它因此仅仅是从顶部引入到反应区中的。以此方式,仅仅提高了碳酸二烷基酯和芳香族羟基化合物的分离。但是,为了确保芳香族羟基化合物的高转化率,应当避免这种效应。

发明内容

[0022] 因此一直需要提供一种制备芳香族碳酸酯(即,碳酸二芳基酯和/或碳酸烷基芳基酯,优选碳酸二芳基酯)的方法,其不具有上述缺点,并且其中提供了这样一种方法,该方法与上述的已知方法相比,在能量和设备方面是整合的。

[0023] 本发明的目标因此是提供一种制备芳香族碳酸酯(即,碳酸二芳基酯和/或碳酸烷基芳基酯)的方法,其中,与已知的方法相比,碳酸二烷基酯与芳香族羟基化合物的反应以及通过蒸馏来分离反应醇和碳酸二烷基酯的混合物在设备和能量方面是耦合的。

附图说明

[0024] 图1一般性的描述了依靠反应性隔壁塔的第一酯交换步骤。

[0025] 图2描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物。

[0026] 图3描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在蒸馏塔中分离液体蒸馏物。

[0027] 图4描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物,冷凝气态侧线物流,并将所形成的冷凝物与供料物流进行混合。

[0028] 图5描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物,将液体侧线物流从反应性隔壁塔中排出,并且将该侧线物流与供料物流进行混合。

[0029] 图6描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物,将液体侧线物流从反应性隔壁塔中排出,除去仍然存在于蒸馏塔中的任何反应醇,并且将该蒸馏塔的塔底产物与供料物流进行混合。

[0030] 图7描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物,压缩气态侧线物流,并将所形成的过热蒸气与加热的和任选部分气化的供料物流进行混合。

[0031] 图8描述了在整合的冷凝器中带有冷凝的工艺阶段。

[0032] 图9描述了在填料床中带有冷凝的工艺阶段。

[0033] 本发明的实施方案

[0034] 本发明的一种实施方案是一种制备碳酸烷基芳基酯和/或碳酸二芳基酯的方法,其包括在反应蒸馏塔中,在催化剂存在下将碳酸二烷基酯与芳香族羟基化合物进行反应,其中所述的反应蒸馏塔被一个或多个分隔装置隔开,该分隔装置在纵向上是有效的,并且完全或者部分地防止了进入供料侧(Z)和排料侧(E)中的液体和/或蒸气物流的横向混合,反应区位于该供料侧(Z)中,其中将含有所述的芳香族羟基化合物的物流(21)和含有所述的碳酸二烷基酯的物流(22)供给到所述的供料侧(Z),与此同时,将一个或多个中沸点馏分以气态或者液态形式从排料侧(E)取出,该一个或多个中沸点馏分任选地包含反应物和/或反应产物。

[0035] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的一个或多个分隔装置完全地防止了液体和/或蒸气物流的横向混合。

[0036] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中将所述的物流(21)供给到所述的反应区上面,将物流(22)供给到所述的反应区下面。

[0037] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的芳香族羟基化合物是(苯)酚(phenol),所述的碳酸二烷基酯是碳酸二甲酯或者碳酸二乙酯,和所述的碳酸二芳基酯是碳酸二苯酯。

[0038] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的反应是均相催化的。

[0039] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的物流(21)包含所述的催化剂。

[0040] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的物流(21)和/或所述的含有碳酸二烷基酯的物流(22)是以气态或者加热的形式来供给的。

[0041] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的物流(21)是以液体形式或者具有仅仅低比例蒸气的方式引入的,所述的物流(22)是以气态或者过热的形式来供给的。

[0042] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中在供料侧(Z)在所述的反应区上面存在着至少一个另外的区域(K1TL0),该区域不含催化剂或者包含最大1重量%的催化剂。

[0043] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的区域K1TL0装备有至少一个中间冷凝器,并且将在所述冷凝器中通过冷凝获得的冷凝热直接或者间接地返回到所述方法中。

[0044] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中至少一个另外的区域(K1TLU)存在于供料侧(Z)的反应区下面。

[0045] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的区域K1TLU装备有至少一个中间冷凝器。

[0046] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中将所述的至少一个中间冷凝器整合到所述的反应蒸馏塔中,或者作为单独的中间冷凝器存在于所述的反应蒸馏塔外面。

[0047] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中将所述的至少一个中间冷凝器整合到所述的反应蒸馏塔中,或者作为单独的中间冷凝器存在于所述的反应蒸馏塔外面。

[0048] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中所述的反应是100-300℃的温度范围和0.5-20bar的压力范围进行的。

[0049] 本发明的另外一种实施方案是上面的方法,其中将来自富集区域(K1VT)的蒸馏物部分或者完全地以回流的形式(as runback)引入到所述塔中,并且回流比是0.5-50。

具体实施方式

[0050] 现在已经发现在反应中形成的反应醇与过量使用的碳酸二烷基酯的分离可以在反应塔中进行,而无须接受上述的缺点。

[0051] 这令人惊讶的是使用反应性隔壁塔(RDWC, reactive dividing wall column)来实现的。

[0052] 本发明因此提供一种在催化剂存在下,依靠反应蒸馏塔,由碳酸二烷基酯和芳香族羟基化合物来制备碳酸烷基芳基酯和/或碳酸二芳基酯的方法,所述反应蒸馏塔被分隔

装置隔开,该分隔装置在纵向上是有效的,并且完全或者部分地防止了进入供料侧(Z)和排料侧(E)中的液体和/或蒸气物流的横向混合,反应区位于该供料侧(Z)中,特征在于将含有芳香族羟基化合物的物流(21)和含有碳酸二烷基酯的物流(22)供给到供料侧,与此同时,将一个或多个中沸点馏分以气态或者液态形式从排料侧取出,该一个或多个中沸点馏分可以包含反应物和/或反应产物。

[0053] 图1表示了这样的反应性隔壁塔的结构。

[0054] 通过纵向布置的隔壁(T)将塔(K₁)分隔成在汽提区域(K₁AT)上面和富集区域(K₁VT)下面的供料侧和排料侧。

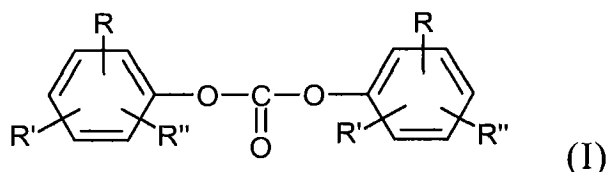
[0055] 在供料侧上存在着反应区(K₁TRZ)。在一种优选的实施方案,将含有芳香族羟基化合物的物流(21)和任选的酯交换催化剂供给到这个反应区的上面,并且将含有碳酸二烷基酯的物流(22)供给到该反应区的下面,优选是以蒸气或者加热的形式来供给的。

[0056] 含有芳香族羟基化合物的物流和任选的催化剂优选是以液体形式或者具有仅仅低比例蒸气的方式供给的,并且气体比例优选小于20重量%。

[0057] 含有碳酸二烷基酯的物流优选是以气态或者过热的形式引入的。在优选的实施方案中,蒸气物流的过热可以是0-50℃。

[0058] 本发明所制备的碳酸二芳基酯优选是通式(I)的碳酸二芳基酯

[0059]



[0060] 这里R、R'和R''每个彼此独立的是H,线性的或者支化的、任选被取代的C₁-C₃₄-烷基,优选C₁-C₆-烷基,特别优选C₁-C₄-烷基,C₁-C₃₄-烷氧基,优选C₁-C₆-烷氧基,特别优选C₁-C₄-烷氧基,C₅-C₃₄-环烷基,C₇-C₃₄-烷基芳基,C₆-C₃₄-芳基或者卤素基团,优选氯基团,并且在式(I)两侧上的R,R'和R''可以相同或者不同。R还可以是-COO-R'',这里R''可以是H,任选支化的C₁-C₃₄-烷基,优选C₁-C₆-烷基,特别优选C₁-C₄-烷基,C₁-C₃₄-烷氧基,优选C₁-C₆-烷氧基,特别优选C₁-C₄-烷氧基,C₅-C₃₄-环烷基,C₇-C₃₄-烷基芳基或者C₆-C₃₄-芳基。优选给出的是在式(I)两侧上的R,R'和R''是相同的。R,R'和R''非常特别优选是H。

[0061] 通式(I)的碳酸二芳基酯的例子是:碳酸二苯酯,碳酸甲基苯基苯基酯和碳酸二(甲基苯基)酯,以及混合物,这里甲基基团可以处于苯环上的任何位置,还有碳酸二甲基苯基苯基酯和碳酸二(二甲基苯基)酯,以及混合物,这里甲基基团可以处于苯环上的任何位置,碳酸氯苯基苯基酯和碳酸二(氯苯基)酯,这里甲基基团可以处于苯环上的任何位置,碳酸4-乙基苯基苯基酯,碳酸二(4-乙基苯基)酯,碳酸4-正丙基苯基苯基酯,碳酸二(4-正丙基苯基)酯,碳酸4-异丙基苯基苯基酯,碳酸二(4-异丙基苯基)酯,碳酸4-正丁基苯基苯基酯,碳酸二(4-正丁基苯基)酯,碳酸4-异丁基苯基苯基酯,碳酸二(4-异丁基苯基)酯,碳酸4-叔丁基苯基苯基酯,碳酸二(4-叔丁基苯基)酯,碳酸4-正戊基苯基苯基酯,碳酸二(4-正戊基苯基)酯,碳酸4-正己基苯基苯基酯,碳酸二(4-正己基苯基)酯,碳酸4-异辛基苯基苯基酯,碳酸二(4-异辛基苯基)酯,碳酸4-正壬基苯基苯基酯,

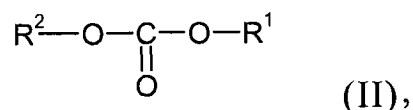
碳酸二(4-正壬基苯基)酯,碳酸4-环己基苯基苯基酯,碳酸二(4-环己基苯基)酯,碳酸4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基苯基酯,碳酸二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]酯,碳酸联苯-4-基苯基酯,碳酸二(联苯-4-基)酯,碳酸1-萘基苯基酯,碳酸2-萘基苯基酯,碳酸二(1-萘基)酯,碳酸二(2-萘基)酯,碳酸4-(1-萘基)苯基苯基酯,碳酸4-(2-萘基)苯基苯基酯,碳酸二[4-(1-萘基)苯基]酯,碳酸二[4-(2-萘基)苯基]酯,碳酸4-苯氧基苯基苯基酯,碳酸二(4-苯氧基苯基)酯,碳酸3-十五烷基苯基苯基酯,碳酸二(3-十五烷基苯基)酯,碳酸4-三苯甲基苯基苯基酯,碳酸二(4-三苯甲基苯基)酯,碳酸甲基水杨酸根(salicylato)苯基酯,碳酸二(甲基水杨酸根)酯,碳酸乙基水杨酸根苯基酯,碳酸二(乙基水杨酸根)酯,碳酸正丙基水杨酸根苯基酯,碳酸二(正丙基水杨酸根)酯,碳酸异丙基水杨酸根苯基酯,碳酸二(异丙基水杨酸根)酯,碳酸正丁基水杨酸根苯基酯,碳酸二(正丁基水杨酸根)酯,碳酸异丁基水杨酸根苯基酯,碳酸二(异丁基水杨酸根)酯,碳酸叔丁基水杨酸根苯基酯,碳酸二(叔丁基水杨酸根)酯,碳酸二(苯基水杨酸根)酯和碳酸二(苄基水杨酸根)酯。

[0062] 优选的碳酸二芳基酯是:碳酸二苯酯,碳酸4-叔丁基苯基苯基酯,碳酸二(4-叔丁基苯基)酯,碳酸联苯-4-基苯基酯,碳酸二(联苯-4-基)酯,碳酸4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基苯基酯和二[4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯基]酯。

[0063] 特别优选给出的是碳酸二苯酯。

[0064] 优选用于本发明中的碳酸二烷基酯是式(II)的碳酸二烷基酯

[0065]

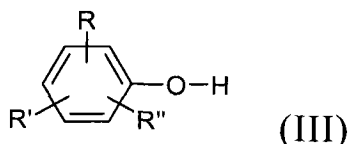


[0066] 这里 R^1 和 R^2 每个彼此独立的是线性的或者支化的、任选被取代的 C_1 - C_{34} -烷基,优选 C_1 - C_6 -烷基,特别优选 C_1 - C_4 -烷基。 R^1 和 R^2 可以相同或者不同。优选给出的是 R^1 和 R^2 是相同的。

[0067] 优选的碳酸二烷基酯是碳酸二甲酯,碳酸二乙酯,碳酸二(正丙基)酯,碳酸二(异丙基)酯,碳酸二(正丁基)酯,碳酸二(仲丁基)酯,碳酸二(叔丁基)酯和碳酸二己基酯。特别优选给出的是碳酸二甲酯或者碳酸二乙酯。非常特别优选给出的是碳酸二甲酯。

[0068] 适用于本发明的芳香族羟基化合物优选是通式(III)的芳香族羟基化合物

[0069]



[0070] 这里 R 、 R' 和 R'' 可以彼此独立地具有通式(I)中所给出的含义。

[0071] 这样的芳香族羟基化合物的例子是:苯酚,邻-、间-或对-甲酚,以及甲酚的混合物,二甲基苯酚,以及混合物,这里甲基基团可以处于苯酚环上的任何位置,例如2,4-,2,6-或者3,4-二甲基苯酚,邻-、间-或对-氯苯酚,邻-、间-或对-乙基苯酚,邻-、间-或对-正丙基苯酚,4-异丙基苯酚,4-正丁基苯酚,4-异丁基苯酚,4-叔丁基苯酚,4-正戊基苯酚,4-正己基苯酚,4-异辛基苯酚,4-正壬基苯酚,邻-、间-或对-甲氧基苯酚,4-环己

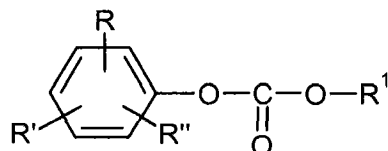
基苯酚, 4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚, 联苯-4-醇, 1-萘酚, 2-1-萘酚, 4-(1-萘基)苯酚, 4-(2-萘基)苯酚, 4-苯氧基苯酚, 3-十五烷基苯酚, 4-三苯甲基苯酚, 甲基水杨酸, 乙基水杨酸, 正丙基水杨酸, 异丙基水杨酸, 正丁基水杨酸, 异丁基水杨酸, 叔丁基水杨酸, 苯基水杨酸和苄基水杨酸。

[0072] 优选的芳香族羟基化合物是苯酚, 4-叔丁基苯酚, 联苯-4-醇和 4-(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚。

[0073] 特别优选给出的是苯酚。

[0074] 本发明所制备的碳酸烷基芳基酯优选是通式 (IV) 的碳酸烷基芳基酯

[0075]



[0076] 这里 R, R' 和 R'' 可以具有与通式 (I) 中所给出的含义, 并且 R¹ 可以具有与通式 (II) 中所给出的含义。

[0077] 优选的碳酸烷基芳基酯是碳酸甲基苯基酯, 碳酸乙基苯基酯, 碳酸丙基苯基酯, 碳酸丁基苯基酯和碳酸己基苯基酯, 碳酸甲基邻甲酚酯 (methyl o-cresyl carbonate), 碳酸甲基对甲酚酯 (methyl p-cresyl carbonate), 碳酸乙基邻甲酚酯 (ethyl o-cresyl carbonate), 碳酸乙基对甲酚酯 (ethyl p-cresyl carbonate), 碳酸甲基或者乙基对氯苯基酯。特别优选的碳酸烷基芳基酯是碳酸甲基苯基酯和碳酸乙基苯基酯。非常特别优选给出的是碳酸甲基苯基酯。

[0078] 适用于本发明方法的碳酸二烷基酯和芳香族羟基化合物二者都是本领域技术人员已知的, 并且是市售的或者可以通过本领域技术人员同样已知的方法来制备。

[0079] 对于本发明的目的而言, C₁-C₄-烷基是例如甲基, 乙基, 正丙基, 异丙基, 正丁基, 仲丁基, 叔丁基, 和 C₁-C₆-烷基还可以是例如正戊基, 1-甲基丁基, 2-甲基丁基, 3-甲基丁基, 新戊基, 1-乙基丙基, 环己基, 环戊基, 正己基, 1,1-二甲基丙基, 1,2-二甲基丙基, 1,2-二甲基丙基, 1-甲基戊基, 2-甲基戊基, 3-甲基戊基, 4-甲基戊基, 1,1-二甲基丁基, 1,2-二甲基丁基, 1,3-二甲基丁基, 2,2-二甲基丁基, 2,3-二甲基丁基, 3,3-二甲基丁基, 1-乙基丁基, 2-乙基丁基, 1,1,2-三甲基丙基, 1,2,2-三甲基丙基, 1-乙基-1-甲基丙基, 1-乙基-2-甲基丙基或者 1-乙基-2-甲基丙基, 和 C₁-C₃₄-烷基还可以是例如正庚基和正辛基, 频哪基 (pinacyl), 金刚烷基, 异构的 莰基 (menthyls), 正壬基, 正癸基, 正十二烷基, 正十三烷基, 正十四烷基, 正十六烷基或者正十八烷基。这同样适用于例如芳烷基或者烷芳基基团中的相应的烷基基团。在相应的羟基烷基或者芳烷基或者烷基芳基基团中亚烷基基团是例如对应于上述烷基基团的亚烷基基团。

[0080] 芳基是具有 6-34 个骨架碳原子的碳环型芳香族基团。这同样适用于芳基烷基基团 (也称作芳烷基基团) 的芳香族部分, 和适用于更复杂的基团例如芳基羰基基团的芳基成分。

[0081] 芳基烷基或者芳烷基在每种情况中独立的是上面所定义的直链的、环形的、支化的或者未支化的烷基基团, 其可以用上述芳基基团单取代的、多取代的或者全取代的。

[0082] 上面所列出的名单是为了举例, 而非解释为限制。

[0083] 在本发明的方法中,芳香族羟基化合物和碳酸二烷基酯优选的摩尔比用量是 1 : 0.1-1 : 10,特别优选是 1 : 0.2-1 : 5,非常特别优选是 1 : 0.5-1 : 3。这里,所示的摩尔比不考虑经由一个或多个塔顶冷凝器 (overhead condenser) (参见 (b) 下) 或者一个或多个塔底汽化器 (bottom vaporizer) (其可以存在) 再循环到酯交换塔中的芳香族羟基化合物或者碳酸二烷基酯。(所述的比例是基于存在于物流 21 和 22 中的碳酸二烷基酯和芳香族羟基化合物的总量)

[0084] 含有碳酸二烷基酯的物流 (22) 可以,特别是在工艺连续进行的情况中,不仅包含碳酸二烷基酯,而且还包含一定比例的芳香族羟基化合物,在反应中形成的脂肪族羟基化合物 R^1-OH 和 / 或 R^2-OH (反应醇),在酯交换中形成的非常少量的碳酸烷基芳基酯和 / 或碳酸二芳基酯以及在反应中形成的不期望的次要组分 (secondary components)。含有碳酸二烷基酯的物流 (22) 可以例如包含 0-5 重量%,优选 0.05-3 重量%和特别优选 0.05-2 重量%的反应醇,0-40 重量%,优选 0-10 重量%,特别优选 0-5 重量%的芳香族羟基化合物,0-5 重量%的碳酸烷基芳基酯,0-5 重量%的碳酸二芳基酯和 0-5 重量%的在反应中形成的其它次要化合物 (例如烷基芳基醚) 或者初始存在于起始材料中的杂质,在每种情况中基于该含有碳酸二烷基酯的物流的总重量。含有碳酸二烷基酯的物流 (22) 优选包含 50-100 重量%的碳酸二烷基酯,基于该含有碳酸二烷基酯的物流的总重量,以及一定比例的单个上述组分,总和为 100 重量%。含有芳香族羟基化合物的物流 (21) 可以,特别是在工艺连续进行的情况中,不仅包含芳香族羟基化合物,而且还包含一定比例的碳酸二烷基酯,在酯交换中形成的碳酸烷基芳基酯和 / 或碳酸二芳基酯,非常少量的反应醇和在反应中形成的不期望的副产物。例如,碳酸二烷基酯的含量可以是 0-50 重量%,反应醇的含量可以是 0-10 重量%,优选 0-5 重量%,碳酸烷基芳基酯和碳酸二芳基酯的含量在每种情况中可以是 0-10 重量%,优选 0-5 重量%,和不期望的副产物的含量可以是 0-5 重量%,优选 0-1 重量%,在每种情况中基于该含有芳香族羟基化合物的物流的总重量。另外,催化剂可以与含有芳香族羟基化合物的物流 (21) 一起供给到酯交换塔中。在这种情况下,催化剂含量优选是 0-5 重量%,基于该含有芳香族羟基化合物的物流的总重量。含有芳香族羟基化合物的物流 (21) 优选包含 50-100 重量%的芳香族羟基化合物,基于该含有芳香族羟基化合物的物流的总重量,以及一定比例的单个上述组分,总和为 100 重量%。

[0085] 文献中已知的酯交换催化剂可以用于在隔壁塔中进行的反应步骤。这些催化剂是文献中已知的用于碳酸二烷基酯-酚酯交换的酯交换催化剂,例如 AlX_3 , TiX_3 , UX_4 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 , PbX_2 和 SnX_4 , 这里 X 表示卤素,乙酰氧基,烷氧基或者芳氧基基团 (DE-A 258412)。能够用于本发明的特别优选的催化剂是金属化合物例如 AlX_3 , TiX_4 , PbX_2 和 SnX_4 , 例如四氯化钛,四甲氧基钛 (titanium tetramethoxide),四苯氧基钛 (titanium tetraphenoxide),四乙氧基钛 (titanium tetraethoxide),四异丙氧基钛 (titanium tetraisopropoxide),四(十二烷氧基)钛 (titanium tetradodecoxide),四异辛氧基锡 (tintetraisoctoxide) 和三异丙氧基铝 (aluminium triisopropoxide)。非常特别优选的金属化合物是 TiX_4 。所述的金属化合物优选的用量是 0.001-5 重量%,优选 0.005-5 重量%和特别优选 0.01-5 重量%,基于待反应的反应混合物的重量。

[0086] 出于本发明的目的,卤素是氟、氯或者溴,优选氟或者氯,特别优选氯。

[0087] 能够用于本发明的另外的催化剂是通式 $(R^{11})_{4-x}-Sn(Y)_x$ 的有机锡化合物,这里 Y

是基团 OCOR^{12} , OH 或者 OR, 这里 R^{12} 是 $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ - 烷基, $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ - 芳基或者 $\text{C}_7\text{-C}_{13}$ - 烷基芳基, R^{11} 独立于 R^{12} , 具有 R^{12} 含义中的一个, x 是 1-3 的整数, 在烷基基团中具有 1-12 个碳原子的二烷基锡化合物或者双(三烷基锡)化合物, 例如乙酸三甲基锡, 苯甲酸三乙基锡, 乙酸三丁基锡, 乙酸三苯基锡, 二乙酸二丁基锡, 二月桂酸二丁基锡, 二月桂酸二辛基锡, 己二酸二丁基锡, 二丁基二甲氧基锡, 乙醇酸二甲基锡, 二丁基二乙氧基锡, 氢氧化三乙基锡, 六乙基锡氧烷(stannoxane), 六丁基锡氧烷, 氧化二丁基锡, 氧化二辛基锡, 三异辛氧基丁基锡, 三异辛氧基辛基锡, 丁基锡酸和辛基锡酸, 它们的量为 0.001-20 重量% (参见 EP 879, EP 880, EP 39452, DE-A 3445555, JP79/63023), 式 $[-\text{RR}^{11}\text{Sn-O-}]_n$ 的聚合物锡化合物, 这里 R 和 R^{11} 每个彼此独立地具有上面给出的用于 R^{12} 的含义之一, 例如聚[氧(二丁基甲锡亚烷基(stannylene))], 聚[氧(二辛基甲锡亚烷基)], 聚[氧(丁基苯基甲锡亚烷基)]和聚[氧(二苯基甲锡亚烷基)] (DE-A 3445552), 式 $[-\text{RSn(OH)-O-}]_n$ 的聚合物的羟基锡氧烷, 例如聚(乙基羟基锡氧烷), 聚(丁基羟基锡氧烷), 聚(辛基羟基锡氧烷), 聚(十一烷基羟基锡氧烷)和聚(十二烷基羟基锡氧烷), 其量是 0.001-20 重量%, 优选 0.005-5 重量%, 基于碳酸二烷基酯 (DE-A 4006520)。能够用于本发明的另外的锡化合物是下面通式的 Sn(II) 氧化物

[0088] $\text{X-R}_2\text{Sn-O-R}_2\text{Sn-Y}$,

[0089] 这里 X 和 Y 每个彼此独立的是 OH, SCN, OR^{13} , OCOR^{13} 或者卤素, R 是烷基, 芳基, 这里 R^{13} 具有上面为 R^{12} 给出的含义 (EP 0338760)。

[0090] 能够用于本发明的另外的催化剂是铅化合物, 任选地带有与之一起的三有机磷(triorganophosphane), 螯合化合物或者碱金属卤化物, 例如 $\text{Pb(OH)}_2\text{-2PbCO}_3$, $\text{Pb(OCO-CH}_3)_2$, $\text{Pb(OCO-CH}_3)_2 \cdot 2\text{LiCl}$, $\text{Pb(OCO-CH}_3)_2 \cdot 2\text{PPh}_3$, 它们的量基于每摩尔的碳酸二烷基酯是 0.001-1mol, 优选 0.005-0.25mol (JP 57/176932, JP 01/093580), 以及其他的铅(II)和铅(IV)化合物例如 PbO , PbO_2 , 四氧化三铅(red leadoxide), 亚铅酸盐(plumbites)和高铅酸盐(plumbates) (JP 01/093560), 乙酸铁(III) (JP 61/172852), 以及铜盐和/或例如碱金属, 锌, 钛和铁的金属络合物 (JP 89/005588)。

[0091] 还可以在本发明的方法中使用非均相催化剂体系。例子是混合的硅和钛的氧化物, 其可以获自硅和钛卤化物 (JP 54/125617) 或者具有 $> 20\text{m}^2/\text{g}$ 的高 BET 表面积的二氧化钛 (DE-A4036594) 的共水解。

[0092] 用于本发明方法的优选的催化剂是上述的金属化合物 AlX_3 , TiX_3 , UX_4 , TiX_4 , VOX_3 , VX_5 , ZnX_2 , FeX_3 , PbX_2 和 SnX_4 。特别优选给出的是 AlX_3 , TiX_4 , PbX_2 和 SnX_4 , 其中可以提到作为例子的是四氯化钛, 四甲氧基钛, 四苯氧基钛, 四乙氧基钛, 四异丙氧基钛, 四(十二烷基)钛, 四异辛氧基锡和三异丙氧基铝。非常特别优选给出的是金属化合物 TiX_4 。四甲氧基钛, 四苯氧基钛和四乙氧基钛是最优选的。

[0093] 催化剂优选是以溶解的或者悬浮的形式, 与含有芳香族羟基化合物的物流一起引入到第一反应塔中。作为备选方案, 该催化剂还可以例如在对应于反应醇的醇或者合适的惰性溶剂中来单独地供给。如果使用非均相催化剂, 则这些能够以和所述的填料元素(packing elements)混合的形式、以代替填料元素的合适的形式、或者以在任何安装的塔盘上的床的形式使用。

[0094] 在反应区中提供的液体滞留量是这样的, 使得流过该反应区的液体的停留时间为

1-120 分钟, 优选 10-60 分钟和特别优选 15-40 分钟。

[0095] 为了设定这个停留时间, 可以使用有序的填料, 无规的填料元素或者塔盘或者各种内构件的组合 (例如有序的填料和停留塔盘)。优选给出的是使用塔盘。特别优选给出的是使用具有高液体含量的塔盘。后者受液体水平的影响。在塔盘上未喷射的 (unsparged) 液体的水平处于下面的范围: 20-400mm, 优选 40-300mm 和特别优选 80-250mm。

[0096] 反应区中的理论塔板数 (不管所选择的内构件类型) 处于下面的范围中: 5-100, 优选 10-60 和特别优选 20-40。

[0097] 在非均相催化反应的情况中, 反应区可以包含催化剂。另外, 中间汽化器 ($K_1\text{ETRZ}_{1-N}$) 可以进行整合来以目标方式设定期望的反应温度。

[0098] 所述反应是在下面的温度范围进行的: 100-300°C, 优选 150-280°C 和特别优选 180-245°C。反应区中的压力优选处于下面的范围内: 0.5-20bar, 特别优选 1-15bar, 非常特别优选 2-10bar。

[0099] 含有碳酸二烷基酯和在反应过程中形成的烷基醇的蒸气混合物 (其在隔壁塔顶部排料) 优选是在隔壁塔顶部冷凝之后, 以它的全部或者部分供给到至少一个另外的工艺步骤中, 该另外的工艺步骤含有至少一个用于分离碳酸二烷基酯和烷基醇的蒸馏塔。

[0100] 碳酸二烷基酯和反应醇的分离优选是在一个或多个蒸馏塔中通过蒸馏来进行, 或者通过相组合的蒸馏和膜分离 (下文中称作杂混工艺) 来进行的。

[0101] 如果反应醇和碳酸二烷基酯形成了共沸混合物 (例如甲醇和碳酸二甲酯), 则优选给出的是使用至少两阶段的方法例如双压力方法, 萃取蒸馏, 使用低沸点夹带剂的非均相共沸蒸馏或者杂混工艺。特别优选给出的是使用双压力方法或者杂混工艺。非常特别优选给出的是使用双压力方法。这样的方法原理上是本领域技术人员已知的 (参见例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 7 卷, 2007, 第 6.4. 和 6.5. 章; Chemie Ingenieur Technik(67)11/95)。

[0102] 如果反应醇和碳酸二烷基酯没有形成共沸混合物 (例如乙醇和碳酸二乙酯), 则分离优选是在单个蒸馏塔中进行的。

[0103] 如果反应醇和碳酸二烷基酯形成了共沸混合物, 则来自用于分离碳酸二烷基酯和烷基醇 (反应醇) 的工艺步骤的第一蒸馏塔的蒸馏物优选具有几乎共沸的组成。在这种情况下, 这种蒸馏物优选是在双压力方法中供给到至少一个另外的蒸馏塔, 该另外的蒸馏塔运行在低于第一蒸馏塔的运行压力。由于不同的运行压力, 共沸混合物的位置移向了更低比例的反应醇。获自这个 / 这些第二或者另外的蒸馏塔的塔底产物是纯度为 90-100 重量% 的反应醇, 基于所分离的塔底产物的总重量, 并且该蒸馏物是几乎共沸的混合物。该第二或者另外的蒸馏塔 (其运行在更低的运行压力) 在非常特别优选的实施方案中优选是使用第一蒸馏塔的塔顶冷凝器的冷凝热来运行的。

[0104] 在双压力方法中, 利用了双组分混合物的共沸组成的压力依赖性。在反应醇 (烷基醇) 和碳酸二烷基酯混合物 (例如甲醇和碳酸二甲酯的混合物) 的情况中, 共沸组成随着压力的升高而移向更高的反应醇含量。如果将这些双组分的混合物供给到塔 (碳酸二烷基酯塔) 中, 并且反应醇含量低于用于该塔运行压力的共沸组成时, 获得了作为蒸馏物的几乎共沸组成的混合物和获得了作为塔底产物的几乎纯的碳酸二烷基酯。将以此方式获得的共沸混合物供给到另外的蒸馏塔 (烷基醇塔)。该塔的运行压力低于碳酸二烷基酯塔的

运行压力。这导致了共沸混合物的位置移向更低的反应醇含量。这使得将在碳酸二烷基酯塔中获得的共沸混合物分离成具有几乎共沸组成的蒸馏物和几乎纯的反应醇成为可能。将来自烷基醇塔的蒸馏物在合适的点返回到碳酸二烷基酯塔中。

[0105] 优选对烷基醇塔的运行压力进行选择,以使得它能够使用来自碳酸二烷基酯塔的废热来运行。该运行压力处于 0.1-1bar,优选 0.3-1bar 的范围内。碳酸二烷基酯塔的运行压力处于 1-50bar,优选 2-20bar 的范围内。

[0106] 用于分离反应醇和碳酸二烷基酯的共沸混合物的一种另外优选的方法是杂混工艺。在该杂混工艺中,依靠蒸馏和膜方法的组合来分离双组分混合物。这里,利用了这样的事实,即,所述的组分能够依靠膜来至少部分地彼此分离,这归因于它们的极性和它们不同的分子量。在反应醇和碳酸二烷基酯例如甲醇和碳酸二甲酯的混合物的情况中,使用合适的膜的渗透蒸发 (pervaporation) 或者蒸气渗透 (vapour permeation) 得到了作为渗透物 (permeate) 的富含反应醇的混合物和作为渗余物 (retentate) 的贫反应醇的混合物。如果将这些双组分混合物供给到塔 (碳酸二烷基酯塔) 中,并且反应醇含量低于用于该塔运行压力的共沸组成时,则获得了作为蒸馏物的混合物 (该混合物具有明显高于供料的反应醇含量),并且获得了作为塔底产物的几乎纯的碳酸二烷基酯。

[0107] 在由蒸馏和蒸气渗透组成的杂混工艺的情况中,将蒸馏物以气态形式从塔中排料。将以此方式获得的气态混合物供给到 (如果适当的话,则是在过热后供给到) 蒸气渗透。在这种操作中,几乎,塔的运行压力设定在渗余物侧,低压设定在渗透物侧。所述塔的运行压力处于 1-50bar,优选 1-20bar 和特别优选 2-10bar 的范围内。渗透物侧的压力处于 0.05-2bar 的范围内。在渗透物侧获得了富含反应醇的馏分,并且该馏分的反应醇含量是至少 70 重量%,优选至少 90 重量%,基于该馏分的总重量。如果合适,将渗余物 (其具有比来自所述塔的蒸馏物更低的反应醇含量) 进行冷凝,并且再循环到蒸馏塔中。

[0108] 在由蒸馏和渗透蒸发组成的杂混工艺的情况中,将蒸馏物以液体形式从塔中排料。将以此方式获得的混合物供给到 (如果适当的话,则是在加热后供给到) 渗透蒸发。在这种操作中,等于或者高于塔中的压力的运行压力设定在渗余物侧,而低压设定在渗透物侧。所述塔的运行压力处于 1-50bar,优选 1-20bar 和特别优选 2-10bar 的范围内。渗透物侧的压力处于 0.05-2bar 的范围内。在渗透物侧获得了富含反应醇的气态馏分,并且该馏分的反应醇含量是至少 70 重量%,优选至少 90 重量%,基于该馏分的总重量。将液体渗余物 (其包含了一定比例的反应醇,该反应醇的比例低于来自所述塔的蒸馏物) 再循环到蒸馏塔。渗透物的汽化需要热量以便渗透蒸发,该热量未必以足够的量存在于供料物流中。因此依靠渗透蒸发的膜分离可以依靠另外的热交换器 (如果适当的话) 来进行加热,其中将这些整合到多个串联连接的渗透蒸发步骤中或者 (如果适当的话) 安装到其之间。

[0109] 在杂混工艺的情况中,碳酸二烷基酯和反应醇的分离特别优选是依靠蒸馏和蒸气渗透的组合来进行。

[0110] 不管选择用于分离碳酸二烷基酯和反应醇的方法如何,有利地选择工艺条件例如压力和温度,以使得能够有效地利用获自在另外的反应塔的冷凝器和 / 或存在于第一反应塔中的任何中间冷凝器中的冷凝的 冷凝热。

[0111] 本发明的方法优选是连续进行的。

[0112] 在供料侧,在反应区上面存在着至少一个另外的区域 (K_1TLO)。该区域不包含任何

的催化剂或者在均相催化反应的情况中可以仅仅包含非常少量 (< 1 重量%) 的催化剂, 以使得在这个区域中不发生酯交换或者仅仅发生到很低的程度。这个区域的任务是从碳酸二烷基酯和反应醇中分离碳酸烷基芳基酯, 高沸点化合物和以及优选芳香族羟基化合物。

[0113] 区域 K_1TLO 中的理论塔板数, 不管所选择的内构件类型, 处于下面的范围: 1-100, 优选 5-50 和特别优选 10-30。

[0114] 作为内构件, 可以使用有序的填料, 无规的填料元素或者塔盘或者各种内构件的组合 (例如结构化的填料和塔盘)。优选给出的是使用结构化的填料或者无规填料元素。

[0115] 在一种具体的实施方案中, 这个区域 (K_1TLO) 还包含一个或多个中间冷凝器 (K_1ICTLO_{1-N})。中间冷凝器的使用使得冷凝热能够在更高的温度水平上取出, 并因此用于加热其他工艺区域或者用于产生加热介质, 例如加热蒸汽。

[0116] 此外, 至少一个另外的区域位于供料侧的反应区下面 (K_1TLU)。这个区域的任务是取出反应醇和贫化碳酸二烷基酯。

[0117] 在区域 K_1TLU 中的理论塔板数, 不管所选择的内构件类型, 处于下面的范围: 1-100, 优选 5-50 和特别优选 10-30。

[0118] 作为内构件, 可以使用有序的填料, 无规的填料元素或者塔盘或者各种内构件的组合 (例如有序的填料和塔盘)。优选给出的是使用塔盘。

[0119] 当使用均相酯交换催化剂时, 该反应也在这个区域中进行。在该方法的一种具体的实施方案中, 中间汽化器 (K_1ETLU_{1-N}) 也存在于这个区域中。

[0120] 在排料侧存在至少两个区域。至少一个区域 (K_1TRO) 存在于排料点上面。这个区域用于贫化反应醇, 该反应醇存在于在所述区域的上端供给的液体 (11) 中。

[0121] 在区域 K_1TRO 中的理论塔板数, 不管所选择的内构件类型, 处于下面的范围: 1-100, 优选 5-50 和特别优选 10-30。

[0122] 作为内构件, 可以使用有序的填料, 无规的填料元素或者塔盘或者各种内构件的组合 (例如有序的填料和塔盘)。优选给出的是使用塔盘。

[0123] 在一种具体的实施方案中, 这个区域还包含一个或多个中间汽化器 (K_1ETRO_{1-N})。

[0124] 在排料点以下存在着至少一个另外的区域 (K_1TRU)。这个区域用于贫化这样的组分, 该组分的沸点高于碳酸二烷基酯, 并且其存在于来自汽提区域的蒸气物流 (13) 中。

[0125] 在区域 K_1TRU 中的理论塔板数, 不管所选择的内构件类型, 处于下面的范围: 1-100, 优选 5-50 和特别优选 10-30。

[0126] 作为内构件, 可以使用有序的填料, 无规的填料元素或者塔盘或者各种内构件的组合 (例如有序的填料和塔盘)。优选给出的是使用塔盘。

[0127] 在一种具体的实施方案中, 这个区域还包含一个或多个中间冷凝器 (K_1ICTRU_{1-N})。

[0128] 侧线物流 (5) 可以以气态或者液态形式排料。

[0129] 在所述塔的富集区域 (K_1VT) 中浓缩所述的反应醇, 该富集区域由至少一个区域组成, 并且在具体的实施方案中其具有一个或多个中间冷凝器 (K_1ICVT_{1-N})。

[0130] 富集区域中的理论塔板数, 不管所选择的内构件类型, 处于下面的范围: 1-100, 优选 5-50 和特别优选 10-30。

[0131] 作为内构件, 可以使用有序的填料, 无规的填料元素或者塔盘或者各种内构件的组合 (例如有序的填料和塔盘)。优选给出的是使用无规填料元素或者结构化的填料。

[0132] 当碳酸二乙酯 (DEC) 被用作一种优选的碳酸二烷基酯时, 反应醇可以以几乎纯的形式在塔顶排料。在特别优选碳酸二烷基酯是碳酸二甲酯 (DMC) 的情况下, 在塔顶获得了具有几乎共沸组成的甲醇-碳酸二甲酯混合物。

[0133] 来自富集区域 (K_1VT) 的蒸气 (7) 是部分或者完全冷凝的。将所获得的冷凝物部分或者完全地以回流的形式 (8) 供给到所述的塔。蒸馏物因此是部分以气态形式 (3) 排料, 部分以液体形式 (4) 排料。它的排料方式取决于所述蒸馏物物流 (一个或多个) 的任何随后的进一步整理。气态蒸馏物 (3) 在整个蒸馏物物流 (即, 流 3 和 4 的总量) 中的比例可以处于 0-100% 的范围。回流比是通过回流与整个蒸馏物物流的量的比例来给出的, 并且处于 0.5-50, 优选 1-30 和特别优选 5-20 的范围内。

[0134] 从富集区域中流下的液体被分成为两种物流。将一个次级物流 (10) 引入到供料侧的上部区域 (K_1TLO) 中, 将其余的液体 (11) 供给到排料侧的上端 (K_1TRO)。供给到供料侧的液体的比例, 基于从富集区域 (K_1VT) 流下的液体的总量, 是 5-95%, 优选 10-80% 和特别优选 25-50%。

[0135] 在 RDWC 的汽提区域 (K_1AT) 中, 贫化碳酸二烷基酯和反应醇。在该方法的一种优选的实施方案中, 这样来运行反应性隔壁塔, 即, 使得在该塔的汽提区域中通过酯交换仅仅形成了少量的反应醇。在汽提区域中和在所述塔的塔底中形成的反应醇部分地去了侧线物流排料。反应性隔壁塔的运行应当优选这样来进行, 以使得在侧线物流中的反应醇含量小于 5 重量%, 优选小于 1 重量% 和特别优选小于 0.5 重量%。

[0136] 汽提区域中的理论塔板数, 不管所选择的内构件类型, 处于下面的范围: 1-80, 优选 5-40 和特别优选 5-20。

[0137] 作为内构件, 可以使用有序的填料, 无规的填料元素或者塔盘或者各种内构件的组合 (例如有序的填料和塔盘)。优选给出的是使用塔盘。

[0138] 在一种具体的实施方案中, 在 RDWC 的汽提区域中提供了一个或多个中间汽化器 (K_1EAT_{1-N})。

[0139] 离开汽提区域 (K_1AT) 的蒸气被分成到供料侧 (12) 的蒸气物流和到排料侧 (13) 的蒸气物流。到供料侧 (12) 的蒸气物流基于总蒸气物流 (即, 物流 12 和 13 的总和) 的比例是 5-95%, 优选 10-80% 和特别优选 30-75%。

[0140] 从汽提区域 (K_1AT) 流下的液体 (9) 是在一个或多个汽化器中进行浓缩的。在一种具体的实施方案中, 汽化器 K_1E_{1-N} 充当了反应 K1 的唯一的热源。

[0141] 塔底的温度处于 100-300°C, 优选 150-280°C 和特别优选 200-250°C 的范围内。

[0142] 来自反应 K1 的塔底产物 (6) 包含芳香族羟基化合物, 碳酸烷基芳基酯, 碳酸二芳基酯, 碳酸二烷基酯, 催化剂和次要化合物 (次要化合物的定义: 作为杂质存在于起始材料中的化合物或者在所述反应中作为不期望的副产物而形成的化合物), 并且在一种优选的实施方案中, 被供给到至少一个另外的反应阶段, 在该阶段中, 碳酸烷基芳基酯优选通过歧化反应来进一步反应, 来形成碳酸二芳基酯。

[0143] 如果碳酸二烷基酯是特别优选的碳酸二甲酯, 则获得了作为蒸馏物 (物流 3 和 / 或 4) 的具有几乎共沸组成的甲醇和碳酸二甲酯的混合物。为了使得更高浓度的反应醇成为可能, 需要至少一个另外的后处理步骤。进一步浓缩反应醇的一种可能的方式是膜方法。优选的膜方法是渗透蒸发和蒸气渗透。

[0144] 使用蒸气渗透的这样的方法的变化作为举例描述在图 2 中。

[0145] 在该优选的实施方案中,蒸馏物 (3) 仅仅以气态形式排料,并且依靠渗透蒸发供给到膜分离 (M)。获得了作为渗透物 (17) 的富含甲醇的馏分,其含有大于 70 重量%,优选大于 90 重量%的甲醇。获得了作为渗余物 (15) 的低甲醇馏分,其含有小于 60 重量%,优选小于 50 重量%的甲醇。将富含甲醇的渗透物 (17) 进行冷凝(冷凝器 MPC_{1-N}),并且从所述方法中排出。渗余物 (15) 在一种优选的实施方案中进行冷凝(冷凝器 MRC_{1-N}),并且在富集区域 (K_1VT) 这样的区域中再循环到反应性隔壁塔。

[0146] 图 3 描述了用于进一步浓缩甲醇的另外一种优选的实施方案。在这种情况下,蒸馏物优选是以液体形式 (4) 排料的。气态蒸馏物物流 (3) 包含惰性物质(例如氮气或者二氧化碳)以及次要化合物,该次要化合物的沸点低于甲醇或者低于甲醇/碳酸二甲酯共沸混合物的沸点。

[0147] 将具有几乎共沸组成的液体蒸馏物 (4) 供给到另外一个蒸馏塔 (K_6),该塔运行在低于反应性隔壁塔的压力。优选给出的设定压力小于 2bar,优选小于 1bar。由于该更低的运行压力,共沸点的位置移向了更低的甲醇含量。获得了具有几乎共沸组成的蒸馏物馏分和含有纯甲醇的塔底馏分。将该蒸馏物馏分在合适的点再循环到反应性隔壁塔中,优选再循环到富集区域 (K_1VT) 中。

[0148] 图 4 描述了反应性隔壁塔 (K_1) 的一种具体的实施方案,其中膜分离中分离气态蒸馏物。与图 2 所示的实施方案相反,含有碳酸二甲酯的侧线物流 (5) 是以气态形式排料的。将其冷凝,并且如果适当的话,则与含有碳酸二甲酯的另外的物流 (2) 进行混合,并且随后,如果适当的话,则在汽化(汽化器 K_1W_1) 之后,再循环到反应性隔壁塔供料侧的反应区中。

[0149] 图 5 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,其中膜分离中分离气态蒸馏物,其中将含有碳酸二甲酯的侧线物流 (5) 以液体形式从反应性隔壁塔中排料。如果适当的话,将该液体侧线物流与含有碳酸二甲酯的另外的物流 (2) 进行混合,随后,如果适当的话,在汽化之后,再循环到反应性隔壁塔供料侧的反应区中。

[0150] 图 6 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,其中膜分离中分离气态蒸馏物。

[0151] 在这种情况下,将侧线物流以液体形式排料,并且供给到另外的蒸馏塔,来分离掉任何仍然存在的反应醇。

[0152] 当所述反应是适当进行的,特别是当使用均相催化剂时,酯交换还在反应性隔壁塔的汽提区域 (K_1AT) 中进行。结果,反应醇还去了反应性隔壁塔的排料侧,并且因此有时候还进入到液体侧线物流中。如果反应醇的残留量必须满足苛刻的要求,则其必须在进一步的步骤中分离掉。

[0153] 如图 6 所示,这可以通过将液体侧线物流供给到侧线物流汽提器 (K_9) 中进行。在这个汽提塔的塔顶获得了蒸气馏分 (24),并且将其在合适的点,优选在高于液体侧线物流排料 (5) 的点再循环到反应性隔壁塔。来自汽提塔 (K_9) 的塔底产物 (25),如果适当的话,与含有碳酸二甲酯的另外的物流 (2) 进行混合,随后如果适当的话,在汽化之后,再循环到反应性隔壁塔供料侧的反应区 (K_1RZ) 中。

[0154] 图 7 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,其中膜分离中分离气态蒸馏

物。在这种情况下,侧线物流是以蒸气形式排料的。

[0155] 这种侧线物流随后依靠增压设备 (K_1V),优选依靠压缩机或者吹风机变成更高的压力,并且,如果适当的话,在过热和与含有碳酸二甲酯的另外的气态物流混合之后,再循环到反应性隔壁塔供料侧的反应区 (K_1RZ) 中。

[0156] 图 1 描述了依靠反应性隔壁塔的第一酯交换步骤 (“通用”)

[0157] 图 2 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物。

[0158] 图 3 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在蒸馏塔中分离液体蒸馏物。

[0159] 图 4 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物,冷凝气态侧线物流,并将所形成的冷凝物与供料物流 进行混合。

[0160] 图 5 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物,将液体侧线物流从反应性隔壁塔中排料,并且将该侧线物流与供料物流进行混合。

[0161] 图 6 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物,将液体侧线物流从反应性隔壁塔中排料,除去仍然存在于蒸馏塔中的任何反应醇,并且将该蒸馏塔的塔底产物与供料物流进行混合。

[0162] 图 7 描述了反应性隔壁塔的一种具体的实施方案,在膜分离中分离气态蒸馏物,压缩气态侧线物流,并将所形成的过热蒸气与加热的和任选的部分汽化的供料物流进行混合。

[0163] 图 8 描述了在整合的冷凝器中带有冷凝的工艺阶段。

[0164] 图 9 描述了在填料床中带有冷凝的工艺阶段。

[0165] 用于说明本发明的附图是为了举例,并且不应当解释为限制。

[0166] 在图 1-9 中,所述符号具有下面的含义:

[0167]	K_1	反应工艺区域
[0168]	K_1 :	反应性隔壁塔
[0169]	K_1C_{1-N}	冷凝器 1-N
[0170]	K_1E_{1-N}	汽化器 1-N
[0171]	K_1IC_{1-N}	中间冷凝器 1-N
[0172]	T	隔壁
[0173]	K_1VT_{1-N}	富集区域 (任选地多个 /1-N 区域)
[0174]	$K_1W_{1, 1-N}$	用于含有碳酸二烷基酯的物流的预热器
[0175]		/ 汽化器 / 过热器
[0176]	$K_1W_{2, 1-N}$	用于含有芳香族羟基化合物的供料物流
[0177]		的预热器 / 汽化器
[0178]	K_1TRZ	反应区 (隔壁的供料侧)
[0179]	$K_1E_TRZ_{1-N}$	在反应区的区域中的中间汽化器 1-N
[0180]	K_1TLO	在供料侧的反应区上面的区域
[0181]	K_1ICTLO_{1-N}	在 K_1TLO 中的中间冷凝器 1-N
[0182]	K_1TLU	在供料侧的反应区下面的区域
[0183]	K_1ETLU_{1-N}	在 K_1TLU 中的中间汽化器 1-N
[0184]	K_1TRO	在排料侧的排料口上面的区域

- [0185] K_1ETLO_{1-N} 在 K_1TRO 中的中间汽化器 1-N
- [0186] K_1TRU 在排料侧的排料口下面的区域
- [0187] K_1ICTRU_{1-N} 在 K_1TRU 中的中间冷凝器 1-N
- [0188] K_1AT 汽提区域
- [0189] $K_1E AT_{1-N}$ 在汽提区域中的中间汽化器 1-N
- [0190] K_1SC_{1-N} 侧线物流冷凝器
- [0191] K_1V 侧线物流压缩机
- [0192] K_6 用于蒸馏反应醇的工艺区域 (RAK)
- [0193] K_6 反应醇蒸馏塔 (RAKD)
- [0194] K_6C_{1-N} 冷凝器 1-N
- [0195] K_6E_{1-N} 汽化器 1-N
- [0196] K_6VT RAKD 的富集区域
- [0197] K_6AT RAKD 的汽提区域
- [0198] 具体的实施方案 : 包含 K_1 和膜分离的杂混工艺
- [0199] M 膜分离 (蒸气渗透或者渗透蒸发)
- [0200] MRC 用于膜分离后的渗余物的冷凝器
- [0201] MPC 用于膜分离后的渗透物的冷凝器
- [0202] $K_9 :$ 用于通过蒸馏来从碳酸二烷基酯中除去
- [0203] 反应醇的工艺区域
- [0204] $K_9 :$ 蒸馏塔
- [0205] $K_9C_{1-N} :$ 冷凝器 (任选是多级的)
- [0206] $K_9E_{1-N} :$ 用于塔底产物的汽化器 (任选是多级的)
- [0207] $K_9VT :$ 富集区域
- [0208] $K_9AT :$ 汽提区域
- [0209] 具体的实施方案 : 用于实施例的工艺区域 K_1 的冷凝
- [0210] $K_1CS_{1-N} :$ 具有直接冷凝的塔段
- [0211] $K_NW_{3, 1-N} :$ 热交换器, 用于冷却再循环物流来在
- [0212] K_NCS_{1-N} 中进行冷凝
- [0213] 此外, 在图 1-9 中表示了下面的物流
- [0214] 1 含有芳香族羟基化合物的供料物流
- [0215] 2 含有碳酸二烷基酯的供料物流
- [0216] 3 来自反应 K_1 的气态蒸馏物
- [0217] 4 来自反应 K_1 的液体蒸馏物
- [0218] 5 来自 K_1 的气态或者液体侧线物流
- [0219] 6 来自反应 K_1 的塔底产物
- [0220] 7 在 K_1 顶上到冷凝器 K_1C_{1-N} 的气态物流
- [0221] $8K_1$ 的回流 (runback)
- [0222] 9 来自 K_1 的汽提区域的液体流出物
- [0223] 10 来自 K_1 的富集区域的液体流出物, 其流向隔壁的供料侧

- [0224] 11 来自 K_1 的富集区域的液体流出物,其流向隔壁的排料侧
- [0225] 12 来自 K_1 的汽提区域的蒸气物流,其流向隔壁的供料侧
- [0226] 13 来自 K_1 的汽提区域的蒸气物流,其流向隔壁的排料侧
- [0227] 14 已经浓缩的反应醇
- [0228] 15 来自膜分离 (M) 的渗余物,其流向冷凝器 (MRC_{1-N})
- [0229] 16 流向反应 (K_1) 的液体渗余物
- [0230] 17 来自膜分离 (M) 的渗透物,其流向冷凝器 (MPC_{1-N})
- [0231] 18 在冷凝器 (MRC_{1-N}) 之后的残余的蒸气物流
- [0232] 19 在冷凝器 (MPC_{1-N}) 之后的残余的蒸气物流
- [0233] 20 含有碳酸二烷基酯的液体物流,其流向反应 K_1
- [0234] 21 含有芳香族羟基化合物的物流,其流向 K_1
- [0235] 22 含有碳酸二烷基酯的物流,其流向 K_1
- [0236] 23 在 K_6C_{1-N} 之后的残余的蒸气物流
- [0237] 24 在 K_9 顶部的蒸气物流
- [0238] 25 来自工艺区域 K_9 的塔底产物
- [0239] 26 在压缩机 K_1V-K_1 之后,含有碳酸二烷基酯的过热的蒸气物流
- [0240] 27 在冷却之前,在塔段中用于冷凝的外部回路
- [0241] 28 在冷却之后,在塔段中用于冷凝的外部回路
- [0242] 上述全部的参考文献以它们的全部引入,作为用于全部有用目的之参考。
- [0243] 虽然显示和描述了实施本发明的某些具体的结构,但是很显然对本领域技术人员来说,可以对零件进行不同的改变和重排,而不脱离根本的本发明概念的主旨和范围,并且其不限于此处所示和所述的具体形式。

实施例

[0244] 实施例 1

[0245] 将 396.9kg/h 的包含 85.91 重量%的苯酚,9.32 重量%的碳酸二甲酯,3.22 重量%的碳酸二苯酯,1.55 重量%的四苯氧基钛的混合物 (21) 在反应区 (K_1TRZ) 上端供给到反应性隔壁塔 (K_1) 中,该隔壁塔包含具有 19 个理论塔板的富集区域 (K_1VT),具有 9 个理论塔板的汽提区域 (K_1AT),隔壁 (其将所述的塔在富集区域和汽提区域之间隔离成供料侧和排料侧),在供料侧的具有 10 个理论塔板的上部区域 (K_1LO),在隔壁供料侧的具有 30 个反应塔盘 (滞留量/塔盘:121) 的反应区 (K_1TRZ),在供料侧反应区下面的具有 10 个理论塔板的另外的区域 (K_1LU),在排料侧的侧线物流排料口 (5) 上面的具有 15 个理论塔板的上部区域 (K_1RO),在排料侧的侧线物流排料口 (5) 下面的具有 15 个理论塔板的下部区域 (K_1RU) 和具有 6 个塔盘 (滞留量:121) 的汽提区域 K_1AT 。将 539kg/h 的包含 98.9 重量%的碳酸二甲酯,0.9 重量%的苯酚,0.2 重量%的苯甲醚的蒸气混合物 (22) 供给到反应区 (K_1RZ) 的下端。

[0246] 该反应性隔壁塔顶部的运行压力是 3.6bar (绝对),回流比是 18。

[0247] 将 32% 的从富集区域流下的液体 (10) 供给到供料侧的上部区域 (K_1TLO),这对应于 317kg/h 的量。将剩余的液体 (11) 供给到排料侧的上端 (K_1TRO)。

[0248] 将塔底的温度设定为 230℃,并且将釜型汽化器用作塔底汽化器 (K_1E_1)。加热蒸汽 (40bar) 用作加热介质。

[0249] 将离开汽提区域的蒸气均匀地分布到供料侧和排料侧。

[0250] 将蒸馏物 (3) 仅仅以气态形式排料。获得了 50kg/h 的气态蒸馏物物流,其包含 68 重量%的甲醇和 31.9 重量%的碳酸二甲酯。该运行压力 所显示的共沸组成为 76 重量%。

[0251] 在侧线物流 (5) 中,排料了 515kg/h 的液体,其包含 91.3 重量%的碳酸二甲酯, 8.5 重量%的苯酚和 0.2 重量%的甲醇。

[0252] 另外,作为来自反应 K1 的塔底产物,获得了 394kg/h 的产物混合物 (6),其包含 62.2 重量%的苯酚,20.6 重量%的碳酸甲基苯基酯,5.3 重量%的碳酸二苯酯,10 重量%的碳酸二甲酯,0.3 重量%的苯甲醚和 1.6 重量%的四苯氧基钛。

[0253] 实施例 2

[0254] 使用与实施例 1 所述相同的反应性隔壁塔。将 396.9kg/h 的包含 85.91 重量%的苯酚,9.32 重量%的碳酸二甲酯,3.22 重量%的碳酸二苯酯,1.55 重量%的四苯氧基钛的混合物 (21) 供给到反应区 (K_1TRZ) 的上端。

[0255] 将 312.9kg/h 的蒸气混合物 (22) (其包含 86.1 重量%的碳酸二甲酯,13.7 重量%的苯酚和 0.2 重量%的甲醇,并且已经过热了 10℃) 供给到反应区 (K_1RZ) 的下端。

[0256] 该反应性隔壁塔顶部的运行压力是 3.6bar (绝对),回流比是 14.2。

[0257] 将 37% (202kg/h) 的从富集区域流下的液体 (10) 供给到供料侧的上部区域 (K_1TLO)。将剩余的液体 (11) 供给到排料侧的上端 (K_1TRO)。

[0258] 将塔底的温度设定为 230℃,并且将釜型汽化器用作塔底汽化器 (K_1E_1)。加热蒸汽 (40bar) 用作加热介质。

[0259] 将离开汽提区域的蒸气均匀地分布到供料侧和排料侧。

[0260] 将蒸馏物 (3) 仅仅以气态形式排料。获得了 20.5kg/h 的气态蒸馏物物流,其包含 68 重量%的甲醇和 31.9 重量%的碳酸二甲酯。该运行压力所显示的共沸组成为 76 重量%。

[0261] 在侧线物流 (5) 中,排料了 263kg/h 的液体,其包含 83.4 重量%的碳酸二甲酯, 16.3 重量%的苯酚和 0.3 重量%的甲醇。

[0262] 将该侧线物流与流速为 50kg/h,并且碳酸二甲酯含量为 100%的另外的碳酸二甲酯物流 (2) 进行混合,汽化,过热,并且再循环到反应性隔壁塔的反应区 (K_1RZ) 下面。

[0263] 此外,作为来自反应塔 K1 的塔底产物,获得了 426.4kg/h 的产物混合物 (6),其包含 70.1 重量%的苯酚,15.3 重量%的碳酸甲基苯基酯,3.4 重量%的碳酸二苯酯,9.6 重量%的碳酸二甲酯,0.02 重量%的苯甲醚和 1.44 重量%的四苯氧基钛。

[0264] 实施例 3

[0265] 使用与实施例 1 和 2 所述相同的反应性隔壁塔。将 396.9kg/h 的包含 85.91 重量%的苯酚,9.32 重量%的碳酸二甲酯,3.22 重量%的碳酸二苯酯,1.55 重量%的四苯氧基钛的混合物 (21) 供给到反应区 (K_1TRZ) 的上端。

[0266] 将 386.2kg/h 的蒸气混合物 (22) (其包含 89.6 重量%的碳酸二甲酯,10.2 重量%的苯酚和 0.2 重量%的甲醇,并且已经过热了 10℃) 供给到反应区 (K_1RZ) 的下端。

[0267] 该反应性隔壁塔顶部的运行压力是 3.6bar (绝对),回流比是 10.4。

[0268] 将 37% (258.2kg/h) 的从富集区域流下的液体 (10) 供给到供料侧的上部区域 (K_1TLO)。将剩余的液体 (11) 供给到排料侧的上端 (K_1TRO)。

[0269] 将塔底的温度设定为 230℃, 并且将釜型汽化器用作塔底汽化器 (K_1E_1)。加热蒸汽 (40bar) 用作加热介质。

[0270] 将离开汽提区域的蒸气均匀地分布到供料侧和排料侧。

[0271] 将蒸馏物 (3) 仅仅以气态形式排料。获得了 33kg/h 的气态蒸馏物物流, 其包含 68 重量%的甲醇和 31.7 重量%的碳酸二甲酯。该运行压力所显示的共沸组成为 76 重量%。

[0272] 在侧线物流 (5) 中, 排料了 336.2kg/h 的液体, 其包含 88.1 重量%的碳酸二甲酯, 11.7 重量%的苯酚和 0.2 重量%的甲醇。

[0273] 将该侧线物流与流速为 50kg/h, 并且碳酸二甲酯含量为 100%的另外的碳酸二甲酯物流 (2) 进行混合, 汽化, 过热, 并且再循环到反应性隔壁塔的反应区 (K_1RZ) 下面。

[0274] 此外, 作为来自反应塔 K_1 的塔底产物, 获得了 336.2kg/h 的混合物 (6), 其包含 68.15 重量%的苯酚, 16.71 重量%的碳酸甲基苯基酯, 3.9 重量%的碳酸二苯酯, 9.8 重量%的碳酸二甲酯, 0.01 重量%的苯甲醚和 1.43 重量%的四苯氧基钛。

[0275] 将该气态蒸馏物依靠渗透蒸发供给到膜分离 (M)。获得了作为渗余物的 16.2kg/h 的气态物流, 其包含 40 重量%的甲醇, 并且在冷凝之后, 将其供给到反应性隔壁塔的富集区域 (K_1VT) 的上三分之一。

[0276] 获得了作为渗透物的、包含 95 重量%的甲醇的富含甲醇的馏分 (17)。

[0277] 实施例 4

[0278] 使用了与实施例 3 所述的相同的反应性隔壁塔和渗透蒸发的组合。

[0279] 另外, 将来自反应性隔壁塔 (K_1) 的液体侧线物流 (5) 供给到侧线物流汽提器 (K_9), 该侧线物流汽提器 (K_9) 仅仅具有一个含有 14 个理论塔板的汽提区域。该侧线物流汽提器不具有冷凝器, 并且运行在 4bar 的运行压力, 该压力比侧线物流排料区域中的 RDWC 的压力高出了大约 10mbar。侧线物流汽提器 (K_9) 是依靠使用加热蒸汽 (6bar) 的循环汽化器来加热的。

[0280] 将 396.9kg/h 的包含 85.91 重量%的苯酚, 9.32 重量%的碳酸二甲酯, 3.22 重量%的碳酸二苯酯, 1.55 重量%的四苯氧基钛的混合物 (21) 供给到反应区 (K_1TRZ) 的上端。

[0281] 将 381.9kg/h 的蒸气混合物 (22) (其包含 89.7 重量%的碳酸二甲酯, 10.1 重量%的苯酚和 0.2 重量%的甲醇, 并且已经过热了 10℃) 供给到反应区 (K_1RZ) 的下端。

[0282] 该反应性隔壁塔顶部的运行压力是 3.6bar (绝对), 回流比是 10.4。

[0283] 将 37% (258.8kg/h) 的从富集区域流下的液体 (10) 供给到供料侧的上部区域 (K_1TLO)。将剩余的液体 (11) 供给到排料侧的上端 (K_1TRO)。

[0284] 将塔底的温度设定为 230℃, 并且将釜型汽化器用作塔底汽化器 (K_1E_1)。加热蒸汽 (40bara) 用作加热介质。

[0285] 将离开汽提区域的蒸气均匀地分布到供料侧和排料侧。

[0286] 将蒸馏物 (3) 仅仅以气态形式排料。获得了 33kg/h 的气态蒸馏物物流, 其包含 68 重量%的甲醇和 31.7 重量%的碳酸二甲酯。该运行压力所显示的共沸组成为 76 重量%。

[0287] 在侧线物流 (5) 中, 排料了 336.9kg/h 的液体, 其包含 88.3 重量%的碳酸二甲酯,

11.44 重量%的苯酚和 0.23 重量%的甲醇。

[0288] 来自侧线物流汽提器 (K9) 的塔底产物的甲醇含量为小于 0.2 重量%, 将其与流速为 50kg/h, 并且碳酸二甲酯含量为 100% 的另外的碳酸二甲酯物流 (2) 进行混合, 汽化, 过热, 并且再循环到反应性隔壁塔的反应区 (K_1RZ) 下面。

[0289] 排料了 5kg/h 的气态塔顶产物, 并且再循环到反应性隔壁塔的侧线物流排料 (5) 上面。

[0290] 作为来自反应塔 K1 的塔底产物, 获得了 430.1kg/h 的混合物 (6), 其包含 68.15 重量%的苯酚, 16.71 重量%的碳酸甲基苯基酯, 3.9 重量%的碳酸二苯酯, 9.8 重量%的碳酸二甲酯, 0.01 重量%的苯甲醚和 1.43 重量%的四苯氧基钛。

[0291] 将该气态蒸馏物依靠渗透蒸发供给到膜分离 (M)。获得了作为渗余物的 16.2kg/h 的气态物流, 其包含 40 重量%的甲醇, 并且在冷凝之后, 将其供给到反应性隔壁塔的富集区域 (K_1VT) 的上三分之一。

[0292] 获得了作为渗透物的、包含 95 重量%的甲醇的富含甲醇馏分 (17)。

[0293] 实施例 5

[0294] 使用了与实施例 4 所述的相同的反应性隔壁塔、渗透蒸发和侧线物流汽提的组合。

[0295] 但是, 该反应性隔壁塔是以 13.4 的提高了的回流比来运行的。

[0296] 将 396.9kg/h 的包含 85.91 重量%的苯酚, 9.32 重量%的碳酸二甲酯, 3.22 重量%的碳酸二苯酯, 1.55 重量%的四苯氧基钛的混合物 (21) 供给到反应区 (K_1TRZ) 的上端。

[0297] 将 514.8kg/h 的蒸气混合物 (22) (其包含 94.4 重量%的碳酸二甲酯, 5.4 重量%的苯酚和 0.2 重量%的甲醇, 并且已经过热了 10°C) 供给到反应区 (K_1RZ) 的下端。

[0298] 将 38% (377.7kg/h) 的从富集区域流下的液体 (10) 供给到供料侧的上部区域 (K_1TLO)。将剩余的液体 (11) 供给到排料侧的上端 (K_1TRO)。

[0299] 将塔底的温度设定为 230°C, 并且将釜型汽化器用作塔底汽化器 (K_1E_1)。加热蒸汽 (40bar) 用作加热介质。

[0300] 将离开汽提区域的蒸气均匀地分布到供料侧和排料侧。

[0301] 将蒸馏物 (3) 仅仅以气态形式排料。获得了 32.7kg/h 的气态蒸馏物物流, 其包含 74 重量%的甲醇和 25.8 重量%的碳酸二甲酯。该运行压力所显示的共沸组成为 76 重量%。

[0302] 在侧线物流 (5) 中, 排料了 470.8kg/h 的液体, 其包含 93.9 重量%的碳酸二甲酯, 5.9 重量%的苯酚和 0.2 重量%的甲醇。

[0303] 来自侧线物流汽提器 (K9) 的塔底产物的甲醇含量为小于 0.2 重量%, 将其与流速为 59kg/h, 并且碳酸二甲酯含量为 99.9% 和甲醇含量为 0.1 重量%的另外的碳酸二甲酯物流 (2) 进行混合, 汽化, 过热, 并且再循环到反应性隔壁塔的反应区 (K_1RZ) 下面。

[0304] 从侧线物流汽提器 (K9) 中排料了 15kg/h 的蒸气形式塔顶产物, 并且再循环到反应性隔壁塔的侧线物流排料 (5) 上面。

[0305] 作为来自反应塔 K1 的塔底产物, 获得了 435.7kg/h 的混合物 (6), 其包含 65.2 重量%的苯酚, 18.84 重量%的碳酸甲基苯基酯, 4.6 重量%的碳酸二苯酯, 9.94 重量%的碳

酸二甲酯, 0.01 重量%的苯甲醚和 1.41 重量%的四苯氧基钛。

[0306] 将该气态蒸馏物依靠渗透蒸发供给到膜分离 (M)。获得了作为渗余物的 12.5kg/h 的气态物流, 其包含 40 重量%的甲醇, 并且在冷凝之后, 将其供给到反应性隔壁塔的富集区域 (K_1VT) 的上三分之一。

[0307] 获得了作为渗透物的、包含 95 重量%的甲醇的富含甲醇馏分 (17)。

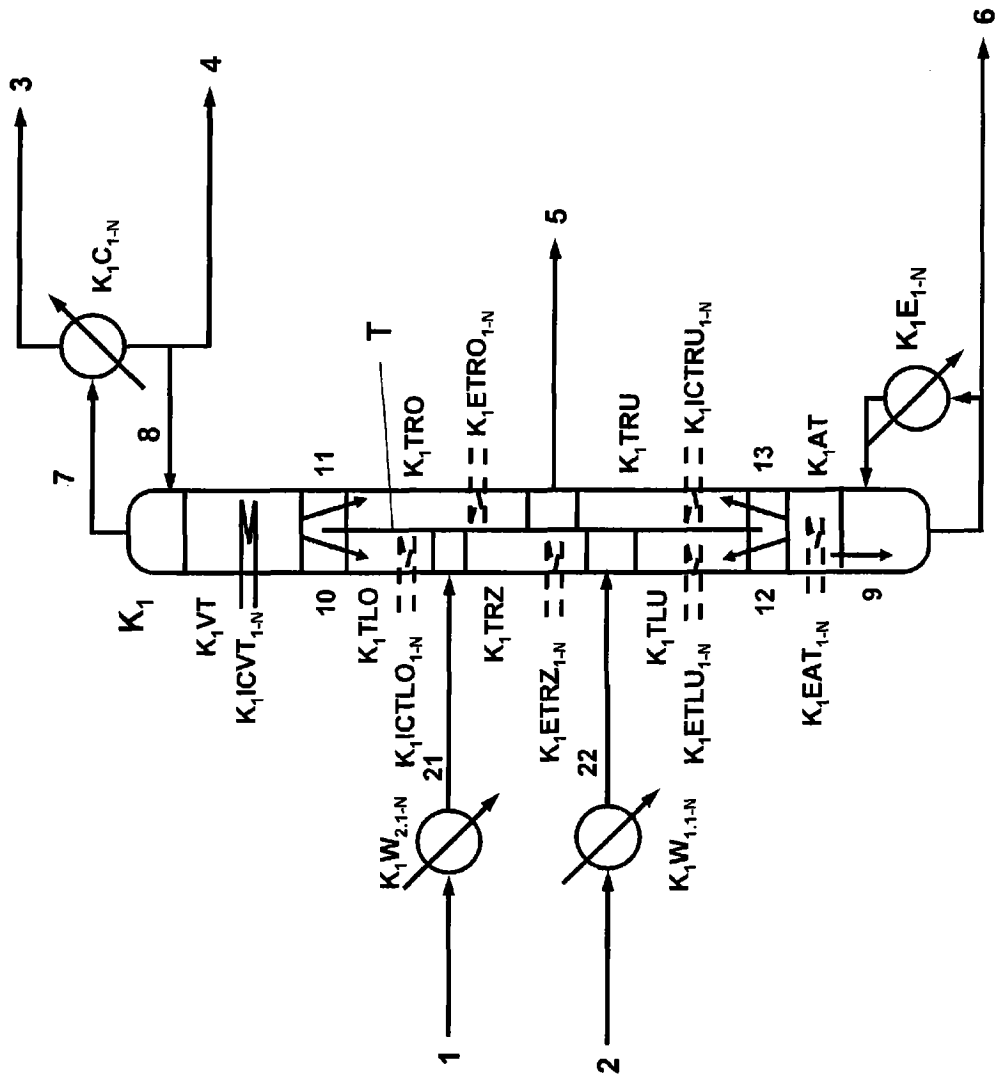


图 1

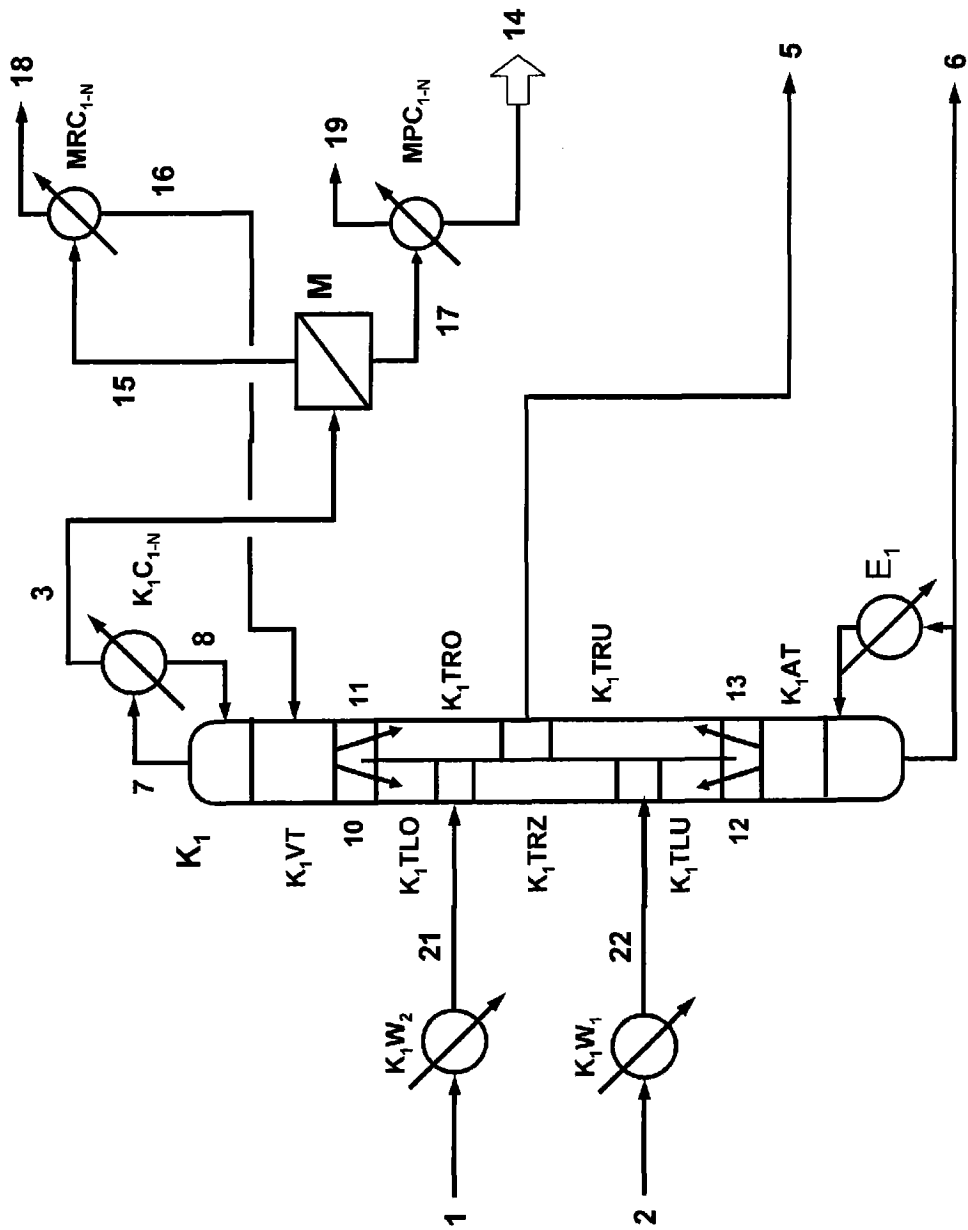


图 2

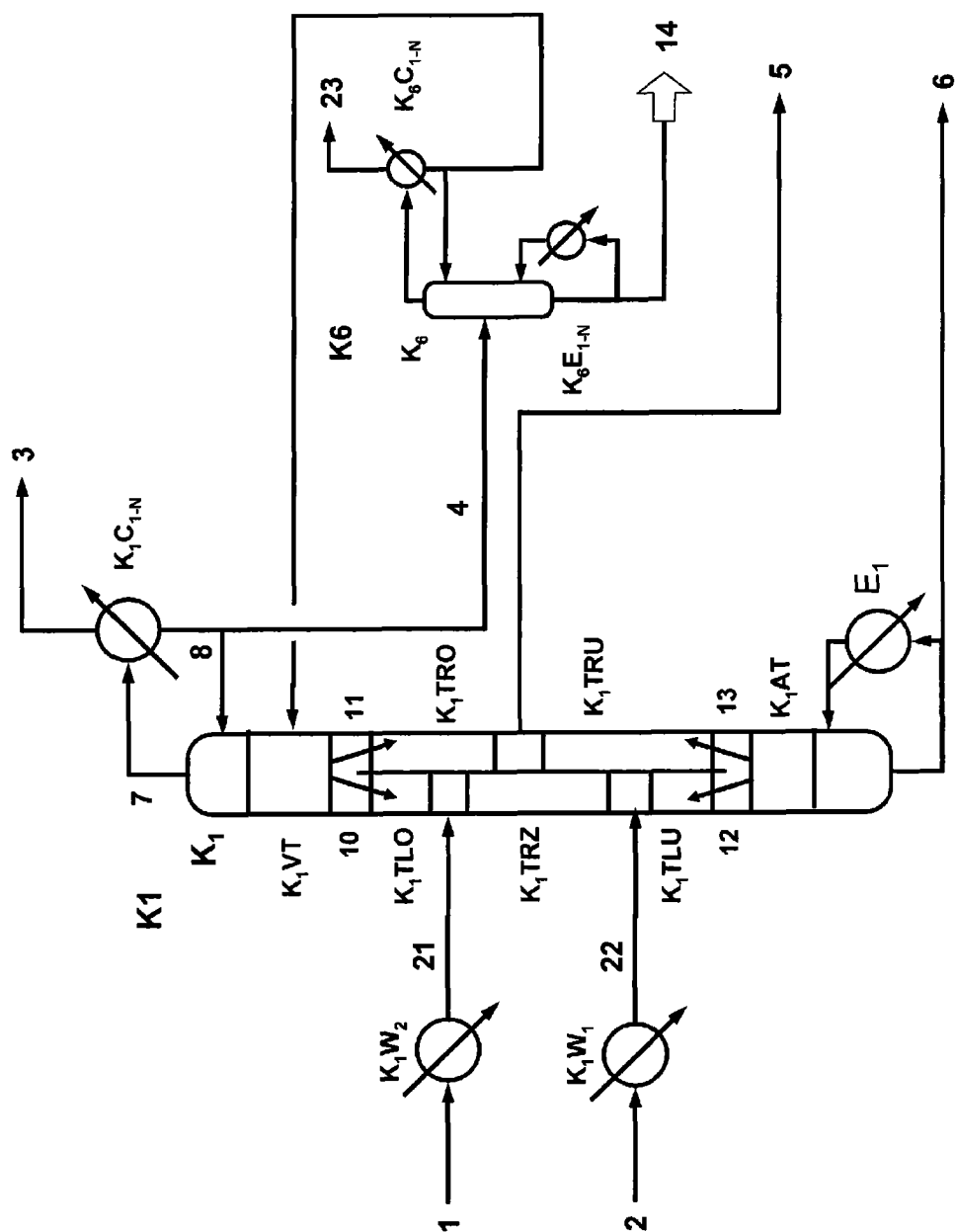


图 3

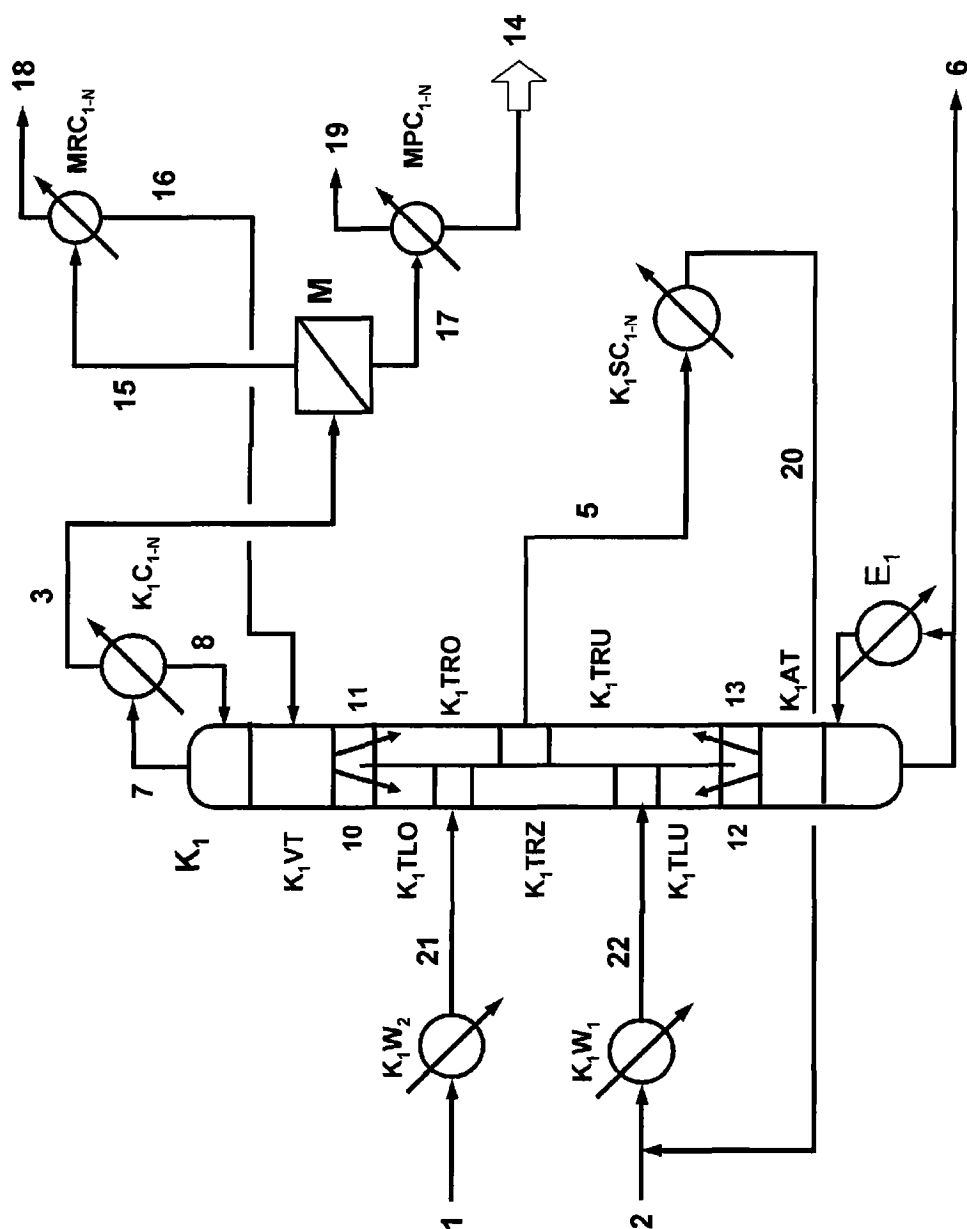


图 4

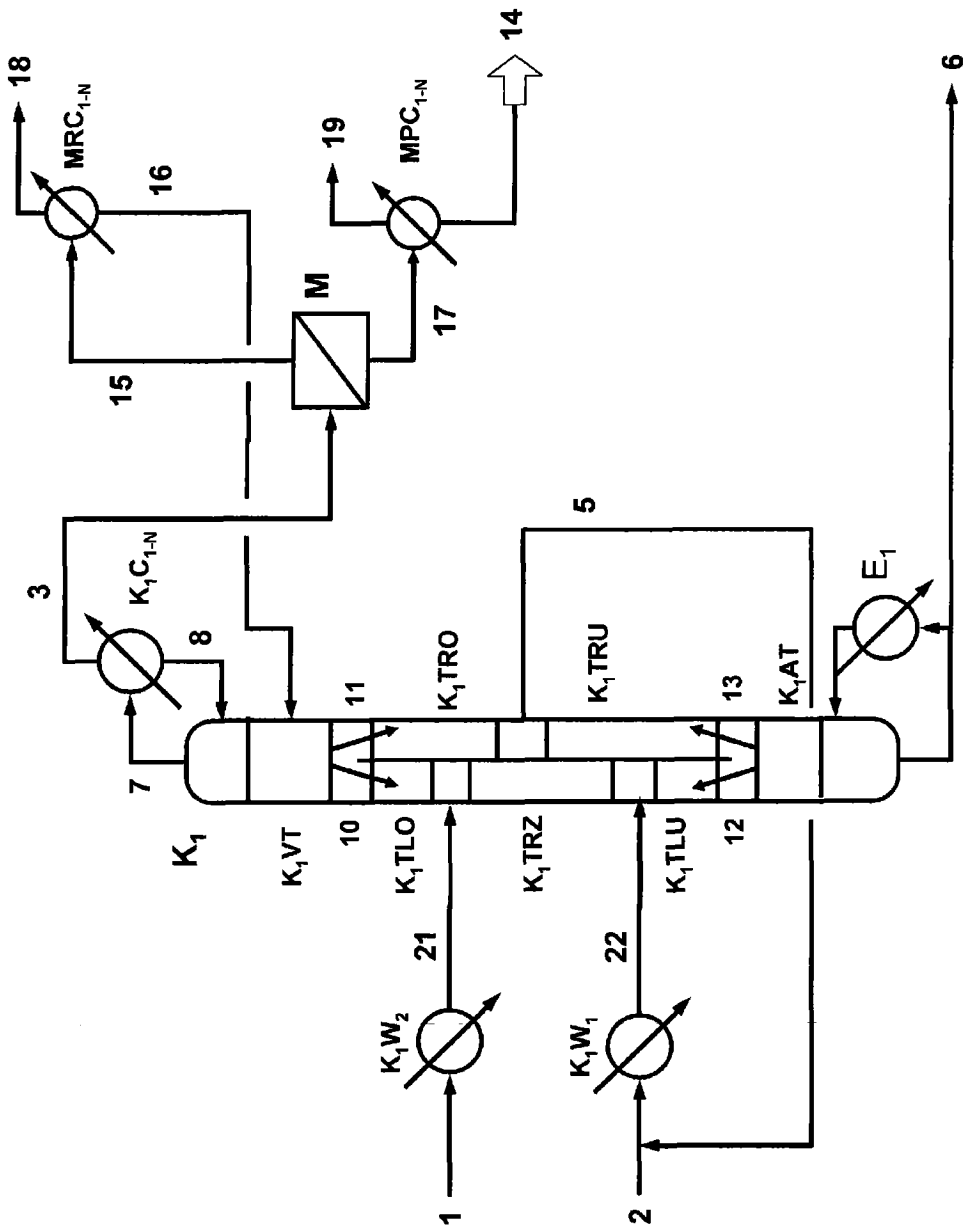


图 5

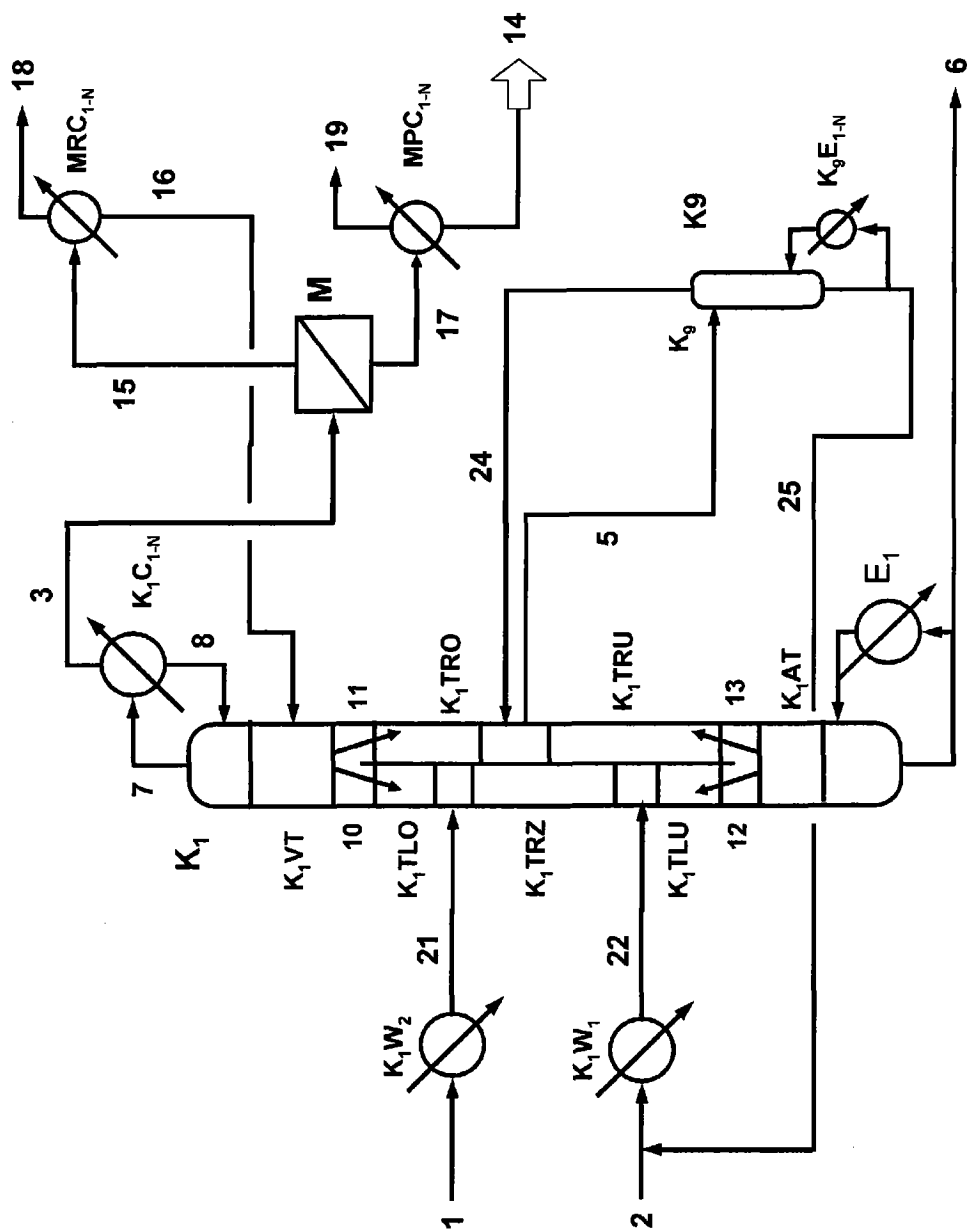


图 6

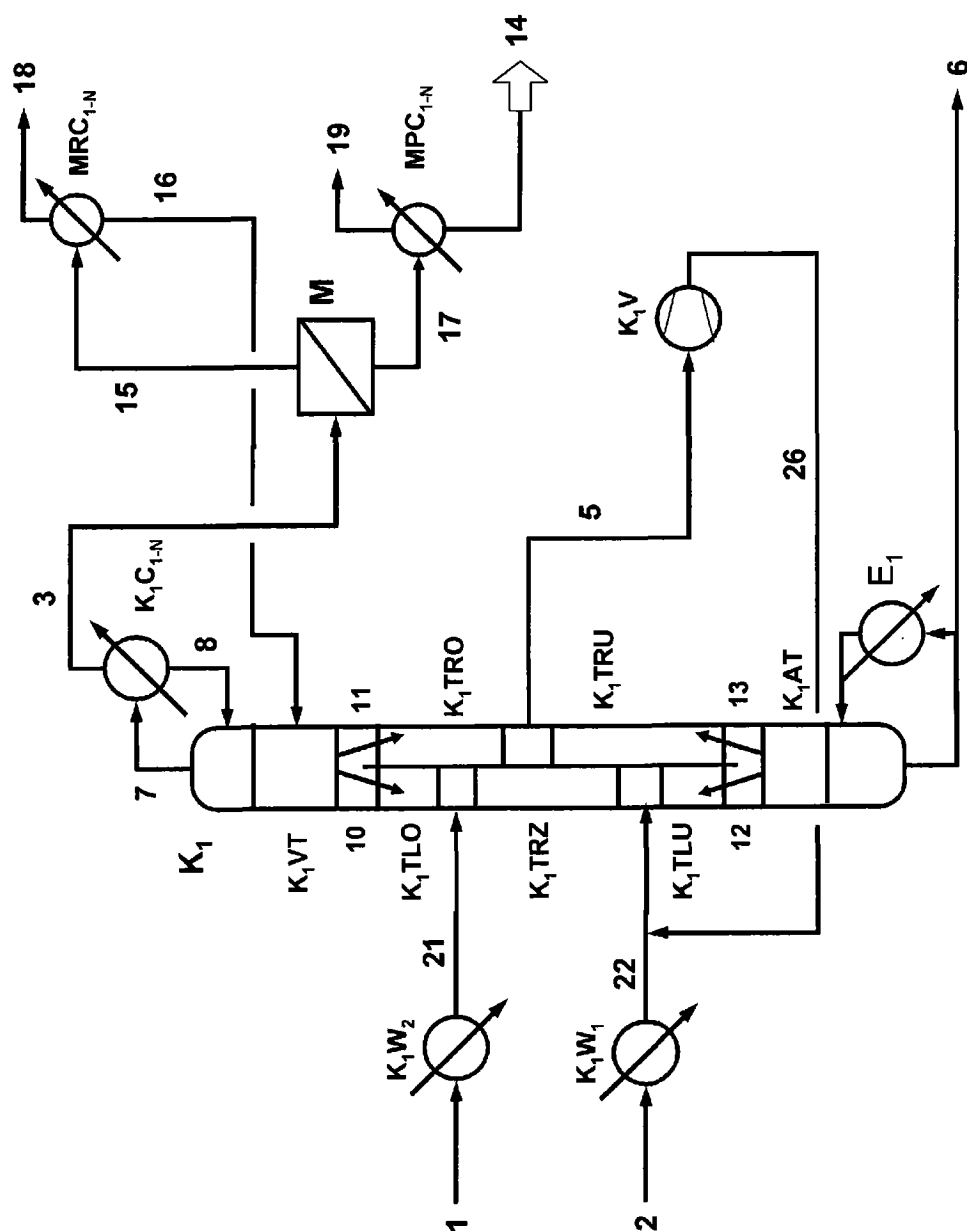


图 7

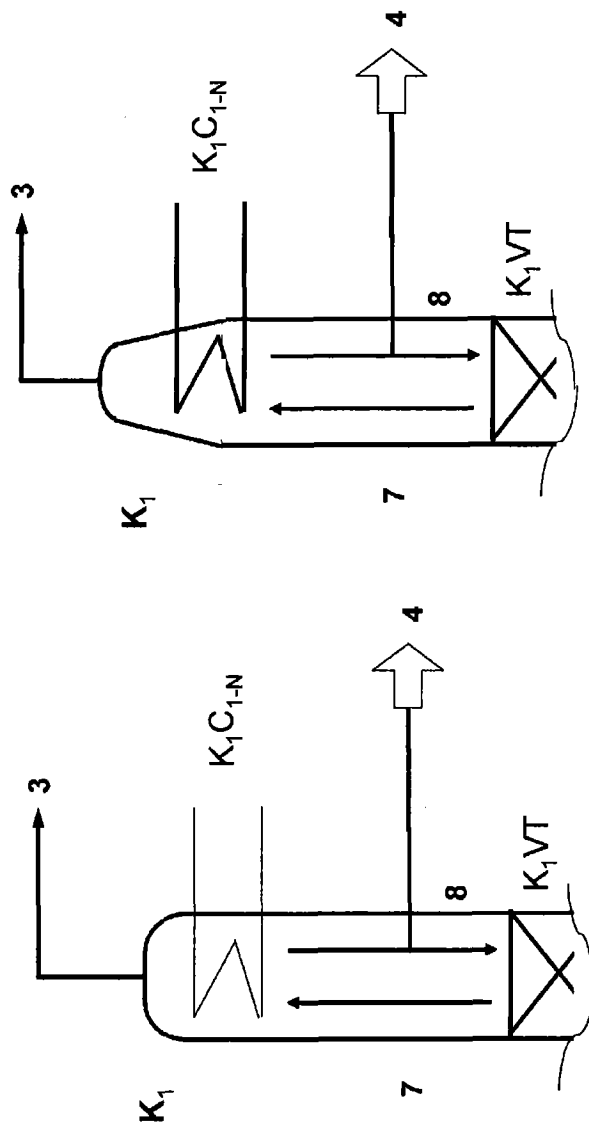


图 8

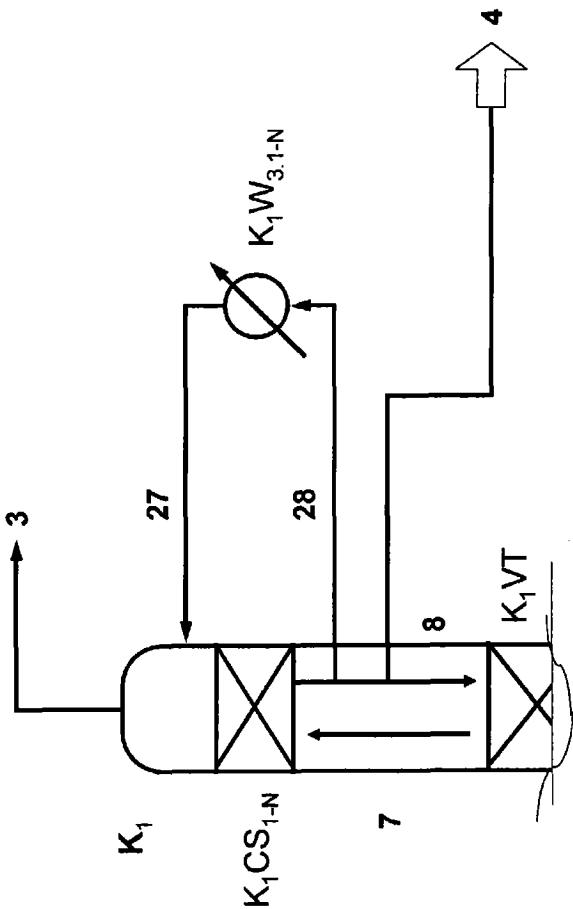


图 9