[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 69/96
C07C 68/02

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97102823.0

[45]授权公告日 2001 年 12 月 19 日

[11]授权公告号 CN 1076340C

[22]申请日 1997.2.21
[21]申请号 97102823.0
[30]优先权
[32]1996.2.21 [33]DE [31]19606384.1
[73]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 H·J·伯伊斯奇
S·屈林 G·扎比
[56]参考文献
EP0483632 1992. 5. 6 _
EP0635476 1995. 1.25 _
审查员 吕 青

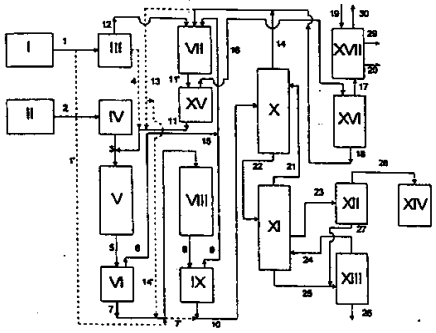
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 王景朝 田舍人

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 连续生产芳族碳酸酯的方法

[57]摘要

本发明涉及连续生产具有芳族酯基的碳酸酯的方法,该方法包括使芳族羟基化 合物与光气在多相催化剂的存在下反应,通过使废气返回到一个附加的反应器 中而从废气流中除去仍然残留的光气。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 通过在多相催化剂存在下使光气与芳族羟基化合物反应来连续生产碳酸二芳基酯的方法，其特征在于:

1) 将芳族羟基化合物和可选的其氯甲酸酯与光气一起通入装有多相催化剂的反应器中反应，使得反应热被流出物和产物的蒸发带走，从而反应温度最多上升至比反应混合物入口温度高 50 ℃的温度，

2) 将离开反应器的产物脱气，将废气与可能含有一些氯甲酸酯的芳族羟基化合物熔体流一起通入装有多相催化剂的附加的废气反应器中反应，使得光气和可能存在的氯甲酸酯被从废气中除去，

3) 将从反应器中取出并脱气的反应产物直接引走以进行处理或者送入第二个反应器中，其中残余的氯甲酸酯在多相催化剂存在下与仍然存在的芳族羟基化合物进一步反应，生成碳酸二芳基酯，

4) 将离开第二反应器的产物再次脱气并将该废气与熔融的芳族羟基化合物一起通入 2)中所述的废气反应器中，

5) 将来自第二反应器的脱气产物送入蒸馏塔中，芳族羟基化合物和可能仍然存在的微量氯甲酸酯被从塔顶蒸出并被再次引入废气反应器或第一反应器中，

6) 将该第一反应器的塔底物料送入第二蒸馏塔中，从塔顶取出可能仍然存在的、从芳族二羟基化合物中分离出来的微量低沸点成分并再次引入第一塔的上部，

7) 从第二塔的气相空间中除去可能含有微量高沸点成分的碳酸二芳基酯，

8) 将该产物通入第三塔中，通过将残余量的高沸点成分作为底部产物分离出来，获得纯碳酸二苯酯塔顶产物，

9) 将合并的第二和第三塔的塔底产物送入第四蒸馏装置中，在塔顶

蒸馏出碳酸二芳基酯，返回到第二塔中，并且从第四蒸馏装置的底部除去高沸点成分.

说　明　书

连续生产芳族碳酸酯的方法

本发明涉及连续生产具有芳族酯基的碳酸酯的方法，该方法包括使芳族羟基化合物与光气在多相催化剂的存在下反应，通过使废气返回到一个附加的反应器中而从废气流中除去仍然残留的光气。

人们知道，芳族碳酸酯可以通过芳族羟基化合物的相界面光气化(Schotten-Baumman 反应)获得．溶剂和氢氧化钠溶液的使用在这里具有负面影响，因为碱水会使光气或氯甲酸酯发生部分皂化，得到大量食盐副产物并且必须回收溶剂．

例如 US-A 2 837 555; 3 234 263; 2 362 885 提出了无溶剂法．但使用可溶性催化剂，难以将其从产物中分离出来．

因而，使用多相、不溶性催化剂似乎是有用的，它将大大有利于反应化合物的处理．还有多项相关的提议．因而，在 EP-A 516355 中主要推荐了三氟化铝，可选地用来承载硅铝酸盐．然而，由于需要处理氟或氢氟酸，氟化铝的合成非常复杂和昂贵．在 WO 91/06526 中，在多孔性载体上的金属盐也被描述为该发明的反应的催化剂．用这样的催化剂只可能在气相中进行完全连续的苯酚光气化，但需要较高的反应温度并且不稳定的氯甲酸酯有分解的危险．用这些催化剂将苯酚在液相中光气化显然是不可行的，因为热的液体苯酚会将活性催化剂成分洗掉．

至今还没有一种通过在多相催化剂存在下将芳族羟基化合物光气化来连续生产碳酸二芳基酯的可行的方案．

现在已经发现了这样的方法．其特征在于:

1)　将芳族羟基化合物和可选的其氯甲酸酯与光气一起通入装有多相催化剂的反应器中反应，使得反应热被流出物和产物的蒸发带走，从

而反应温度最多上升至比反应混合物入口温度高 50 ℃的温度，

2) 将离开反应器的产物脱气，将废气与可能含有一些氯甲酸酯的芳族羟基化合物熔体流一起通入装有多相催化剂的附加的废气反应器中反应，使得光气和可能存在的氯甲酸酯被从废气中除去，

3) 将从反应器中取出并脱气的反应产物直接引走以进行处理或者送入第二个反应器中，其中残余的氯甲酸酯在多相催化剂存在下与仍然存在或送入的芳族羟基化合物进一步反应，生成碳酸二芳基酯，

4) 将离开第二反应器的产物再次脱气并将该废气与熔融的芳族羟基化合物一起通入 2)中所述的废气反应器中，

5) 将来自第二反应器的脱气产物送入蒸馏塔中，芳族羟基化合物和可能仍然存在的微量氯甲酸酯被从塔顶蒸出并被再次送入废气反应器或第一反应器中，

6) 将该第一反应器的塔底物料送入第二蒸馏塔中，从塔顶取出可能仍然存在的、从芳族二羟基化合物中分离出来的微量低沸点成分并再次引入第一塔的上部，

7) 从第二塔的气相空间中除去可能含有微量高沸点成分的碳酸二芳基酯，

8) 将该产物通入第三塔中，通过将残余量的高沸点成分作为底部产物分离出来，获得纯碳酸二苯酯塔顶产物，

9) 将合并的第二和第三塔的塔底产物送入第四蒸馏装置中，在塔顶蒸馏出碳酸二芳基酯，返回到第二塔中，并且从第四蒸馏装置的底部除去高沸点成分。

本发明的芳族羟基化合物是下式代表的化合物:

ArOH

式中，

Ar 代表苯基、萘基、蒽基、菲基、茚基、四氢化萘基或具有 1-2 个

选自 N, O 和 S 的杂原子的五元或六元芳族杂环化合物，其中这些碳环或杂环基团可以被一个或多个取代基例如直链或支链 C_1-C_4 烷基、C_1-C_4 链烯基、C_1-C_4 烷氧基、苯基或硝基和卤素取代，其中杂环基团也可稠合到苯核上.

本发明的芳族羟基化合物的例子有苯酚、邻甲苯酚、间甲苯酚和对甲苯酚，邻异丙基苯酚、间异丙基苯酚和对异丙基苯酚，对应的卤代苯酚或烷氧基苯酚，对氯苯酚或对甲氧基苯酚，还有萘、蒽和菲的一羟基化合物以及 4-羟基吡啶和羟基喹啉. 优选使用取代的苯酚，最优选未取代的苯酚.

本发明方法的适宜的催化剂在原则上是已知的，例如参见:

EP-A 483 632, EP-A 635 476, US-A 5 473 961, EP-A 635 477, US-A 5,473,094, EP-A 645 364, EP-A 691 326, EP-A 516 355, US-A 5 239 105 , US-A 136 077.

流出的光气与羟基化合物的摩尔比为 1:0.5 至 1:8，优选 1:1.5 至 1:5，特别优选 1:2 至 1:4. 在这种情况下的化学计量比为 1:2.

所用的催化剂的形式一般是粒状材料，颗粒、挤出物、棒状、球状、具有大表面积的成型物体，例如 Raschig 环的中空挤出物、中空柱体、星形物、车轮状物或碎片. 这些颗粒的直径和长度为 0.5-10 毫米. 它们以简单床的形式排布在反应器中.

适用于本发明方法的反应器对于本领域技术人员是已知的. 实例有管式反应器(可选地装有冷却或加热夹套)，它包含床形式的催化剂，或盘式反应器，其中催化剂以薄层的形式均匀地分布在几个上下排布的盘上.

可以将光气和芳族羟基化合物并流或逆流通过反应器进行反应. 在立式反应器中，液相既可以从顶部往下也可以从底部往上通过反应器.

光气与芳族羟基化合物的反应在大约 100-250 ℃、优选 120-230 ℃、特别优选 130-220 ℃的温度下进行. 通过将流出物和产物汽化使

反应混合物的温度上升到比反应剂入口温度高至多 50 ℃、优选至多 40 ℃、特别优选不超过 35 ℃的程度而移出反应热.

反应压力在 0.3-10 巴、优选 0.5-7 巴、特别优选 0.8-6 巴的范围内.

将反应期间产生的废气与羟基化合物熔体流并流或逆流通过装有多相催化剂的反应器，它也可以含有<50%(重量)、优选<30%(重量)、特别优选<10%(重量)氯甲酸酯，从气流中除去可能夹带的残余的光气和少量的氯甲酸酯. 通过加入光气和必要时附加的羟基化合物，可以使离开废气反应器的液体混合物在脱气后调节到所需的摩尔比，加热至所需的温度并通到反应器中.

从废气反应器顶部流出的气流在将反应混合物脱气之后主要含有氯化氢. 可以按照已知的方法用少量水在活性碳塔中将仍然存在的微量光气水解. 在氯化氢流中仍然存在的羟基化合物的量对应于前者在脱气装置的温度下的蒸汽压；它通过在冷冻阱中冷冻而除去并且可以送入反应器中. 通过恒沸蒸馏在随后的氯化氢在水中的绝热吸附将任何残留的，回收后可以通入反应器中或者用于其它目的，例如酚醛树脂的生产.

仍然存在于氯化氢中的残留量的光气也可以在用水绝热吸附后(其中它们用由羟基化合物和水组成的恒沸物排出)与来自流出物流的微量的残留惰性气体有利地通入活性碳塔中并在其中水解.

在将反应混合物脱气后，得到的初级粗产物的主要成分一般是碳酸二芳基酯和/或芳族羟基化合物和仍然包含的一定量的氯甲酸酯，其含量通常<50%(重量)，优选<30%(重量)，最优选<15%(重量).

该混合物可以直接供给蒸馏处理，被分成由氯甲酸酯和羟基化合物组成的物料流，由碳酸二芳基酯和少量高沸点成分组成的物料流. 然而，为简化和获得更经济的蒸馏过程，不含或仅含少量氯甲酸酯更为适宜.

因此，在脱气后将初级粗产物引入装有多相催化剂的第二反应器中更为有利的，在第二反应器中使仍然存在的氯甲酸酯与仍然存在于

混合物中的或加入的羟基化合物在与第一反应器相似的条件下反应.

在该方法中，压力可以在 0.6-6 巴、优选 0.8-4 巴的较窄的范围内，温度可以稍高，即 120-250 ℃，优选 140-240 ℃，特别优选 160-230 ℃.

反应器的负荷比用每小时每升催化剂体积流出物混合物的公斤数来量度，它取决于反应温度、催化剂的活性和所需的转化率. 负荷比为 0.01-20kg/l h，优选 0.02-10kg/l h，特别优选 0.05-4kg/l h，最优选 0.1-3kg/l h.

离开第二反应器的气体也被脱气，废气流的也一样通入废气反应器中. 脱气的混合物仅含有少量(<3%(重量)，优选<2%(重量)，特别优选<1%(重量))氯甲酸酯，将其在第一蒸馏塔中从过量的羟基化合物中作为塔顶产物游离出来，并根据需要通入反应器、第二反应器或废气反应器中进一步反应.

从该塔底流出的混合物在第二塔中被分离成残余的低沸点成分，将其返回到第一塔的上部变为纯的碳酸二芳基酯，随后被从该第二塔的蒸气流中除去，成为碳酸二芳基酯与高沸点成分的混合物，该混合物作为塔底物料离开塔.

在第三塔中将微量的高沸点成分分离(塔底)，使碳酸二苯酯的得到最大程度的纯化，它作为塔顶产物被从该第三塔中取出.

在连续或分批操作的第四蒸馏装置中，将来自第二和第三塔的合并的物料分离成含有高沸点成分的塔底物料和碳酸二芳基酯，将后者送入第二塔的下部并在该处进一步纯化.

将占反应产物<3%、优选<2%、特别优选<1%的相对少量的塔底物料可以方便地燃烧或用于酚醛树脂的生产.

实施例

通过在 γ-氧化铝存在下将苯酚光气化并将废气返回到附加的反应器中来连续生产碳酸二苯酯的方法

实施例 1

实施本发明方法所用的装置和物料流动如图 1 所示. 图中:

I	苯酚储罐	X, XI, XII, XIII	蒸馏塔
II	光气储罐	XIV	产品容器(DPC)
III/IV	热交换器	XVI	冷冻阱
V, VII, VIII	反应器	XVII	HCl 吸收器
VI, IX, XV	脱气器		

使 28.0 重量份/小时来自加热的槽 I 的苯酚 12 通过热交换器 III(60 ℃), 与从蒸馏塔 X 顶部取出的苯酚 14 和从冷冻阱 XVI 返回的苯酚 18 一起在标准压力下从上部送入废气反应器 VII 中, 该反应器装有 150 体积份 γ-氧化铝并被预热至 170 ℃. 将来自脱气装置 VI 和 IX 的废气流 15(苯酚/光气/氯化氢/二氧化碳重量比为 2.9/8.9/87.6/0.6)并流送入反应器 VII 中.

从反应器底下流出的产物 11'含有苯酚、氯甲酸苯酯、碳酸二苯酯和副产物(重量比为 95.6/0.01/4.3/0.08)被脱气器 XV 分离成废气 16(苯酚/光气/氯化氢/二氧化碳重量比: 3.7/1.3/94.4/0.6)和塔底物料 11(苯酚/氯甲酸苯酯/碳酸二苯酯/副产物重量比为 95.6/0.01/4.4/0.08).

被热交换器 IV(170 ℃)预热的光气 3 以 15.05 重量份/小时的速率与 11 一起并流通入装有 150 体积份 γ-氧化铝并预热至 170 ℃的反应器 V. 离开反应器底部的产物含有苯酚、氯甲酸苯酯、碳酸二苯酯和副产物(重量比为 34.3/0.2/65.1/0.4)被脱气器 VI 分离成废气 6(苯酚/光气/氯化氢/二氧化碳重量比: 1.5/9.0/88.9/0.6)和塔底物料 7(苯酚/氯甲酸苯酯/碳酸二苯酯/副产物重量比为 34.0/0.2/65.4/0.4).

存在于塔底物料 7 中的氯甲酸苯酯通过随后在类似地也装有 γ-氧化铝(150 体积份)的第二反应器 VIII 中与存在的苯酚(必要时在再次加入苯酚(1'或 14')之后)反应, 在 180 ℃下转化为碳酸二苯酯.

从反应器底部取出的产物 8(苯酚、碳酸二苯酯和副产物的重量比为 33.9/65.7/0.4)被脱气器 IX 分离成废气 9(苯酚/氯化氢)和塔底物料

10(苯酚、碳酸二苯酯和副产物的重量比为 33.7/65.9/0.4).

将废气流 6 和 9 合并形成流体 15，如上述那样与苯酚(12, 14 和 18)呈逆流地通入废气反应器 VII 中.

将离开脱气器 XV 的废气 16 送到冷冻阱 XVI 中，除去其中所含的苯酚 18(0.43 重量份)并将其返回到废气反应器 VII 中.

从冷冻阱 XVI 中出来的废气供给到氯化氢吸收装置 XVII 中.

通过以 64.2 重量份/小时的速率投入 18%盐酸 19，可以以 75.1 重量份/小时的速率获得 30%盐酸，可以将其送去电解. 从电解获得的氯可以再次用来生产光气.

微量的夹带的苯酚可以作为与水 29 的共沸物除去.

可以接上一个破坏装置(含有水的活性碳塔)来分解仍然存在于废气 30 中的微量光气.

塔底物料 10 被送入第一蒸馏塔 X，在大约 80 ℃/12mm 下分离成 16.1 重量份/小时苯酚和塔底物料 22(苯酚、碳酸二苯酯和副产物的重量比为 0.3/99.1/0.6).

塔底物料 22被送入第二蒸馏塔 XI，其中仍然存在的苯酚 21(0.1 重量比/小时)在塔顶取出，返回到第一蒸馏塔 X 上部.

通过一个侧面的出口，从第二塔 XI 的气体空间获得 31.7 重量份/小时产物 23(碳酸二苯酯/副产物的重量比为 99.9/0.1)，它随后在第三蒸馏塔 XII 中分离成为塔顶产物 28(31.7 重量份/小时碳酸二苯酯)和塔底物料 27，相应的对苯酚的选择性为 99.6%.

从蒸馏塔 XI 底部抽出的产物 25(碳酸二苯酯/副产物重量比: 91.1/8.9)与 27 一道在第四蒸馏塔 XIII 中于 170 ℃/12mm 被分离成为塔顶产物 24(1.4 重量份/小时碳酸二苯酯)和塔底物料 26(高沸点副产物)，其中塔顶产物被返回到第二塔 XI 的下部.

实施例 2

象实施例 1 那样实施本发明的方法，使 20.10 重量份/小时苯酚 12

通过热交换器III进入废气反应器VII中并以10.69重量份/小时的速率使预热的光气3通过热交换器IV进入反应器V，得到不含光气的废气流16，对于碳酸二苯酯的选择性仍然不变。可以提及下述的对上述方法的又一些改变，它们取决于流出物和产物的组成、催化剂的负荷比和温度:

a) 在过程的开始时，将苯酚4直接送入反应器V中，而不通过废气反应器VII.

b) 当氯甲酸苯酯浓度较高时，加入苯酚(1'或14')作为后续反应的附加的反应物.

c) 在反应器VIII中进行不带后续反应的操作，从而将仍然存在的氯甲酸苯酯在第一蒸馏塔X中作为低沸点成分14与苯酚一起蒸出并送到废气反应器VII中，或者在不用废气反应器的操作中，返回到第一反应器V(13)中.

d) 使液相和光气逆流通过反应器V．在该方法中，来自贮罐II的光气通过热交换器IV从下部进入反应器V中，液相从上部进入．对于废气的排出，反应器V的上部还连接有一个废气反应器VII.

说 明 书 附 图

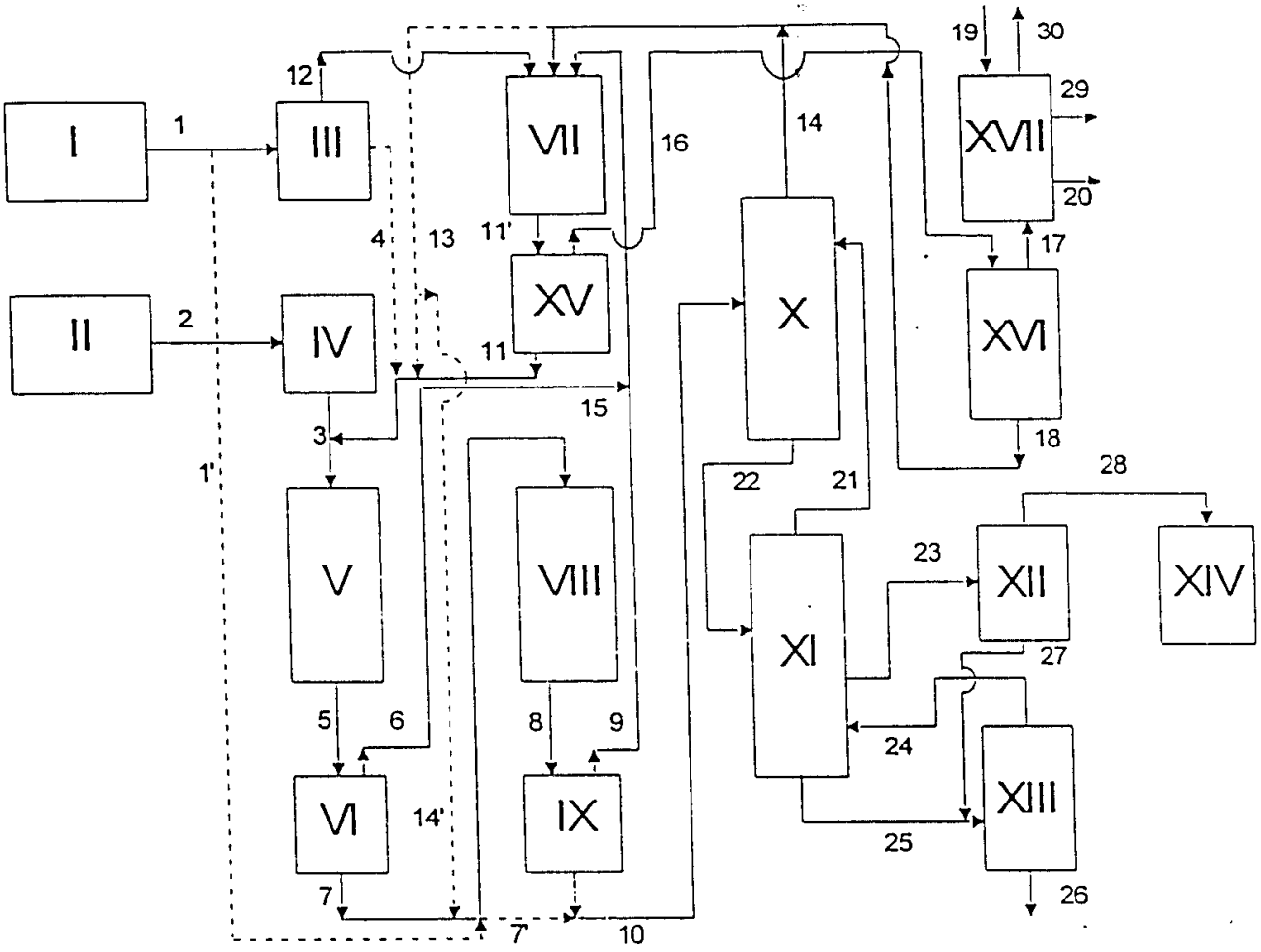

I
II
III
IV
V
VI
VII
VIII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV
XV
XVI
XVII
1
1'
2
3
4
5
6
7
7'
8
9
10
11
11'
12
13
14
14'
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30

图 1