



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I455923 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 11 日

(21)申請案號：098120528

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 06 月 19 日

(51)Int. Cl. : C07C68/06 (2006.01)

C07C69/96 (2006.01)

(30)優先權：2008/06/21 德國

10 2008 029 514.0

(71)申請人：拜耳材料科學股份有限公司 (德國) BAYER MATERIALSCIENCE AG (DE)
德國(72)發明人：杜克斯 安哲 DUEX, ANDRE (DE)；奧夫 吉特 OLF, GUENTER (DE)；哈倫伯
格 卡斯伯 HALLENBERGER, KASPAR (DE)；洛根 喬治 RONGE, GEORG
(AT)；利布奇 瑞卡達 LEIBERICH, RICARDA (DE)；梵登 強恩 VANDEN
EYNDE, JOHAN (BE)；巫翠克 維姆 WUYTACK, WIM (BE)；歐姆斯 彼得
OOMS, PIETER (NL)；瑞奇爾 強安 RECHNER, JOHANN (DE)

(74)代理人：林秋琴；何愛文

(56)參考文獻：

TW 200716540A

WO 2008/065874A1

Rakesh Agrawal, et al., "On the Use of Intermediate Reboilers in
the Rectifying Section and Condensers in the Stripping Section of
a Distillation Column" Ind. Eng. Chem. Res., 1996, 35, 2801-2807

審查人員：林美君

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：15 共 0 頁

(54)名稱

自二烷基碳酸酯類製備二芳基碳酸酯類之方法

PROCESS FOR PREPARING DIARYL CARBONATES FROM DIALKYL CARBONATES

(57)摘要

本發明提供一種從碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物製備碳酸二芳基酯的方法，所述方法採用至少兩個反應塔，用於回收在所述反應中採用的碳酸二烷基酯和用於除去反應的醇的方法段，用於除去在所述方法中獲得的具有沸點在碳酸二烷基酯的沸點與在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的副產物的一個或多個方法步驟，以及用於進一步純化從反應塔獲得的碳酸二芳基酯的方法步驟。

The invention provides a process for preparing diaryl carbonates from dialkyl carbonates and aromatic hydroxyl compounds using at least two reaction columns, a process section for recovering the dialkyl carbonate used in the reaction and for removing the alcohol of reaction, one or more process steps for removing the by-products obtained in the process which have a boiling point between that of the dialkyl carbonate and that of the alkyl aryl carbonate formed during the preparation of the diaryl carbonate, and a process step for further purification of the diaryl carbonate obtained from the reaction columns.

$K_2 C_{N+1}$. . . 用於
來自 $K_2 C_{1-N}$ 的包含
中沸點次級化合物的
殘餘蒸氣物流的冷凝
器
 $K_2 E_{1-N}$. . . K_2 的
一個或多個蒸發器 1
至 N
 $K_2 VT$. . . K_2 的精
餾段
 $K_2 AT$. . . K_2 的汽
提段和反應區
 $K_2 E_{AT1-N}$. . . 在
 K_2 的汽提段中的一個
或多個中間蒸發器 1
至 N
 K_3 . . . 碳酸二芳基
酯精餾塔(第一碳酸二
芳基酯蒸餾塔)
 $K_3 C_{1-N}$. . . K_3 的
視情況的一個或多個
多級頂部冷凝器 1 至
N
 $K_3 E_{1-N}$. . . K_3 的
視情況的一個或多個
多級蒸發器 1 至 N
 $K_3 E_{N+1}$. . . 用於濃
縮來自塔 K_3 的底部
和/或一個或多個塔蒸
發器 $K_3 E_{1-N}$ 的不再循
環到方法中的底部產
物物流的另外的蒸發
器
 $K_3 SC_{1-N}$. . . 用於
 K_3 的蒸氣側線物流的
視情況的一個或多個
多階段冷凝器 1 至 N
 $K_3 VT_1$. . . K_3 的上
精餾段

K₃ VT₂ . . . K₃ 的下
精餾段

K₃ AT₁ . . . K₃ 的上
汽提段

K₃ AT₂ . . . K₃ 的下
汽提段

K₃ T . . . K₃ 的分隔
壁

K₃ TLO . . . 在 K₃
的分隔壁的進料側的
精餾段

K₃ TLU . . . 在 K₃
的分隔壁的進料側的
汽提段

K₃ TRU . . . 在 K₃
的分隔壁的出料側的
精餾段

K₃ TRO . . . 在 K₃
的分隔壁的出料側的
汽提段

K₄ . . . 碳酸二芳基
酯側線物流塔(第二碳
酸二芳基酯蒸餾塔)

K₄ C_{1-N} . . . K₄ 的
視情況的一個或多個
多級頂部冷凝器 1 至
N

K₄ VT . . . K₄ 的精
餾段

K₄ AT . . . K₄ 的汽
提段

K₄ E_{1-N} . . . K₄ 的
視情況的一個或多個
多級蒸發器 1 至 N

K₅ . . . 碳酸二烷基
酯蒸餾塔

K₅ VT . . . K₅ 的精
餾段

K₅ AT . . . K₅ 的汽提段

K₅ W₁ . . . 用於包含反應的醇和碳酸二烷基酯的物流的 K₅ 的預熱器/蒸發器

K₅ C_{1-N} . . . K₅ 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N

K₅ E_{1-N} . . . K₅ 的一個或多個蒸發器 1 至 N

K₅ E_AT_{1-N} . . . 在 K₅ 的汽提段中的一個或多個中間蒸發器 1 至 N

K₆ . . . 反應的醇蒸餾塔

K₆ C_{1-N} . . . K₆ 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N

K₆ E_{1-N} . . . K₆ 的一個或多個蒸發器 1 至 N

K₆ VT . . . K₆ 的精餾段

K₆ AT . . . K₆ 的汽提段

M . . . 膜分離(蒸氣滲透或全蒸發)

MRC . . . 在膜分離之後用於保留物的冷凝器

MPC . . . 在膜分離之後用於透過物的冷凝器

K₇ . . . 烷基芳基醚預濃縮塔(第一中間沸點化合物塔)

$K_7 C_{1-N} \cdots K_7$ 的
視情況的一個或多個
多級頂部冷凝器 1 至
N

$K_7 E_{1-N} \cdots K_7$ 的
視情況的一個或多個
多級蒸發器 1 至 N

$K_7 VT \cdots K_7$ 的精
餾段

$K_7 AT \cdots K_7$ 的汽
提段

$K_8 \cdots$ 烷基芳基醚
塔(第二中間沸點化合
物塔)

$K_8 C_{1-N} \cdots K_8$ 的
視情況的一個或多個
多級頂部冷凝器 1 至
N

$K_8 SC_{1-N} \cdots$ 用於
 K_8 的蒸氣側線物流的
視情況的一個或多個
多級冷凝器 1 至 N

$K_8 E_{1-N} \cdots K_8$ 的
視情況的一個或多個
多級蒸發器 1 至 N

$K_8 VT \cdots K_8$ 的精
餾段

$K_8 AT_1 \cdots K_8$ 的上
汽提段

$K_8 AT_2 \cdots K_8$ 的下
汽提段

$K_8 T \cdots K_8$ 的分隔
壁

$K_8 TLO \cdots$ 在 K_8
的分隔壁的進料側的
精餾段

$K_8 TLU \cdots$ 在 K_8
的分隔壁的進料側的
汽提段

K_8 TRU . . . 在 K_8 的分隔壁的出料側的精餾段

K_8 TRO . . . 在 K_8 的分隔壁的出料側的汽提段

K_N . . . 反應或蒸餾塔 K_1 至 K_8 中之一者

$K_N C_{1-N}$. . . K_N 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至 N

$K_N VT$. . . K_N 的精餾段

$K_N CS_{1-N}$. . . 直接冷凝的 K_N 的一個或多個塔段 1 至 N

$K_N W_{1-N}$. . . 用於冷卻循環物流的一個或多個熱交換器 1 至 N，所述循環物流用於在 K_N 的 $K_N CS_{1-N}$ 中的冷凝

1 . . . 包含碳酸二烷基酯的反應物進料物流

2 . . . 包含芳香族羥基化合物的反應物進料物流

3 . . . K_2 的餾出物

4 . . . K_1 的餾出物

5 . . . 包括碳酸二烷基酯和反應的醇的物流

6 . . . K_1 的底部產物

7 . . . 中間沸點化合物吹掃流(Intermediate boiler purge)

- 8 . . . K_2 的底部產物
- 9 . . . 包含碳酸烷基芳基酯和芳香族羥基化合物的物流
- 10 . . . 從 K_6 的反應的醇的排出
- 11 . . . 來自 K_5 的包含碳酸二烷基酯的物流
- 12 . . . K_6 的餾出物
- 13 . . . K_5 的餾出物
- 14 . . . 包含碳酸二烷基酯和反應的醇的物流
- 15 . . . 到 K_1 的包含碳酸二烷基酯的物流
- 16 . . . 到 K_1 的包含芳香族羥基化合物的物流
- 17 . . . 蒸發之後的包含碳酸二烷基酯的物流
- 18 . . . 加熱之後的包含芳香族羥基化合物的物流
- 19 . . . 在 K_1 的頂部的蒸氣物流
- 20 . . . 來自 K_1 的汽提段的液體流出物
- 21 . . . 來自 K_1 的底部蒸發器的蒸氣-液體混合物
- 22 . . . 來自 K_1 的下精餾段的蒸氣混合物
- 23 . . . K_1 的一個或多個中間冷凝器的冷凝物

24 . . . 來自 K_1 的上
精餾段的液體混合物的
流出物

25 . . . K_1 的回流

26 . . . 來自 K_1 的冷
凝的剩餘的蒸氣混合
物

27 . . . 在 K_1 的頂部
的蒸氣物流

28 . . . 來自反應區
或者如果合適的話來
自 K_2 的汽提段的液體
混合物的流出物

29 . . . 來自 K_2 的底
部蒸發器的蒸氣-液體
混合物

30 . . . K_2 的回流

31 . . . 在 K_5 的頂部
的蒸氣物流

32 . . . K_5 的回流

33 . . . 到 K_5 的進料
混合物

34 . . . K_5 到膜分離
(M)的餾出物

35 . . . 到冷凝器
(MRC)的膜分離(M)保
留物

36 . . . 到 K_5 的液體
保留物

37 . . . 到冷凝器
(MPC)的膜分離(M)透
過物

38 . . . 包含中沸點
次級化合物的物流

39 . . . 來自 K_8 的包
含芳香族羥基化合物的
物流

- 40 . . . 包含中間沸點化合物的餾出物物流
- 41 . . . 待處理的包含中間沸點化合物的底部產物
- 42 . . . K_8 到 K_1 或 K_2 的底部產物
- 43 . . . 包含芳香族羥基化合物和中沸點次級化合物的底部產物
- 44 . . . 在 K_7 的頂部的蒸氣物流
- 45 . . . K_7 的回流
- 46 . . . 在 K_7 C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 47 . . . 在 K_8 的頂部的蒸氣物流
- 48 . . . K_8 的回流
- 49 . . . 在 K_8 C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 50 . . . 包含芳香族羥基化合物和催化劑的物流
- 51 . . . 包含高純度的碳酸二芳基酯的物流
- 52 . . . 包含高沸點次級化合物和催化劑的物流
- 53 . . . 包含中沸點次級化合物的物流
- 54 . . . 待處理的包含高沸點次級化合物和催化劑的物流

- 55 . . . 包含高沸點次級化合物和催化劑的物流
- 56 . . . 到 K₃ 的包含碳酸二芳基酯的蒸氣物流
- 57 . . . 到 K₄ 的包含碳酸二芳基酯的蒸氣物流
- 58 . . . K₃ 的蒸氣物流
- 59 . . . 在 K₃ C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 60 . . . K₃ 的回流
- 61 . . . K₄ 的底部產物
- 62 . . . K₄ 的蒸氣物流
- 63 . . . K₄ 的回流
- 64 . . . 來自 K₃ 的下汽提段的液體的流出物
- 65 . . . K₈ 的底部產物
- 66 . . . 在 K₄ C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 67 . . . 來自 K₄ 的底部產物的吹掃物流 (purge stream)
- 68 . . . 來自 K₈ 的包含芳香族羥基化合物的側線物流
- 69 . . . 從 K₃ 的汽提段至進料側的蒸氣物流(作為分隔壁塔的具體實施例)

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98120528

C07C 68/06 (2006.01)

※申請日：98.6.19

※IPC 分類：

C07C 69/46 (2006.01)

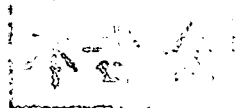
一、發明名稱：(中文/英文)

自二烷基碳酸酯類製備二芳基碳酸酯類之方法

PROCESS FOR PREPARING DIARYL CARBONATES
FROM DIALKYL CARBONATES

二、中文發明摘要：

本發明提供一種從碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物製備碳酸二芳基酯的方法，所述方法採用至少兩個反應塔，用於回收在所述反應中採用的碳酸二烷基酯和用於除去反應的醇的方法段，用於除去在所述方法中獲得的具有沸點在碳酸二烷基酯的沸點與在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的副產物的一個或多個方法步驟，以及用於進一步純化從反應塔獲得的碳酸二芳基酯的方法步驟。



三、英文發明摘要：

The invention provides a process for preparing diaryl carbonates from dialkyl carbonates and aromatic hydroxyl compounds using at least two reaction columns, a process section for recovering the dialkyl carbonate used in the reaction and for removing the alcohol of reaction, one or more process steps for removing the by-products obtained in the process which have a boiling point between that of the dialkyl carbonate and that of the alkyl aryl carbonate formed during the preparation of the diaryl carbonate, and a process step for further purification of the diaryl carbonate obtained from the reaction columns.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (14) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

K_1 碳酸烷基芳基酯反應塔(第一反應塔)	的包含中沸點次級化合物的殘餘蒸氣物流的冷凝器
K_1C_{1-N} K_1 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N	K_2E_{1-N} K_2 的一個或多個蒸發器 1 至 N
K_1E_{1-N} K_1 的一個或多個蒸發器 1 至 N	K_2VT K_2 的精餾段
● K_1IC_{1-N} K_1 的一個或多個中間冷凝器 1 至 N	K_2AT K_2 的汽提段和反應區
K_1VT_1 K_1 的下精餾段	$K_2E_AT_{1-N}$ 在 K_2 的汽提段中的一個或多個中間蒸發器 1 至 N
K_1VT_N K_1 的上精餾段	K_3 碳酸二芳基酯精餾塔(第一碳酸二芳基酯蒸餾塔)
K_1W_1 用於包含碳酸二烷基酯的物流的 K_1 的預熱器/蒸發器/過熱器	K_3C_{1-N} K_3 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至 N
K_1W_2 用於包含芳香族羥基化合物的反應物物流的 K_1 的預熱器/蒸發器	K_3E_{1-N} K_3 的視情況的一個或多個多級蒸發器 1 至 N
● K_1RZ K_1 的反應區	K_3E_{N+1} 用於濃縮來自塔 K_3 的底部和/或一個或多個塔蒸發器 K_3E_{1-N} 的不再循環到方法中的底部產物物流的另外的蒸發器
K_1AT K_1 的汽提段	K_3SC_{1-N} 用於 K_3 的蒸氣側線物流的視情況的一個或多個多階段冷凝器 1 至 N
$K_1E_RZ_{1-N}$ 在 K_1 的反應區部分中的一個或多個中間蒸發器 1 至 N	K_3VT_1 K_3 的上精餾段
K_2 碳酸二芳基酯反應塔(第二反應塔)	K_3VT_2 K_3 的下精餾段
K_2C_{1-N} K_2 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N	
K_2C_{N+1} 用於來自 K_2C_{1-N}	

K_3AT_1	K_3 的上汽提段	K_5E_{1-N}	K_5 的一個或多個蒸發器 1 至 N
K_3AT_2	K_3 的下汽提段	$K_5E_AT_{1-N}$	在 K_5 的汽提段中的一個或多個中間蒸發器 1 至 N
K_3T	K_3 的分隔壁	K_6	反應的醇蒸餾塔
K_3TLO	在 K_3 的分隔壁的進料側的精餾段	K_6C_{1-N}	K_6 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N
K_3TLU	在 K_3 的分隔壁的進料側的汽提段	K_6E_{1-N}	K_6 的一個或多個蒸發器 1 至 N
K_3TRU	在 K_3 的分隔壁的出料側的精餾段	K_6VT	K_6 的精餾段
K_3TRO	在 K_3 的分隔壁的出料側的汽提段	K_6AT	K_6 的汽提段
K_4	碳酸二芳基酯側線物流塔 (第二碳酸二芳基酯蒸餾塔)	M	膜分離 (蒸氣滲透或全蒸發)
K_4C_{1-N}	K_4 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至 N	MRC	在膜分離之後用於保留物的冷凝器
K_4VT	K_4 的精餾段	MPC	在膜分離之後用於透過物的冷凝器
K_4AT	K_4 的汽提段	K_7	烷基芳基醚預濃縮塔 (第一中間沸點化合物塔)
K_4E_{1-N}	K_4 的視情況的一個或多個多級蒸發器 1 至 N	K_7C_{1-N}	K_7 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至 N
K_5	碳酸二烷基酯蒸餾塔	K_7E_{1-N}	K_7 的視情況的一個或多個多級蒸發器 1 至 N
K_5VT	K_5 的精餾段	K_7VT	K_7 的精餾段
K_5AT	K_5 的汽提段	K_7AT	K_7 的汽提段
K_5W_1	用於包含反應的醇和碳酸二烷基酯的物流的 K_5 的預熱器/蒸發器	K_8	烷基芳基醚塔 (第二中間沸點化合物塔)
K_5C_{1-N}	K_5 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N	K_8C_{1-N}	K_8 的視情況的一個

或多個多級頂部冷凝器 1 至 N
 K_8SC_{1-N} 用於 K_8 的蒸氣側線
 物流的視情況的一個或多個多
 級冷凝器 1 至 N

K_8E_{1-N} K_8 的視情況的一個
 或多個多級蒸發器 1 至 N

K_8VT K_8 的精餾段

K_8AT_1 K_8 的上汽提段

K_8AT_2 K_8 的下汽提段

K_8T K_8 的分隔壁

K_8TLO 在 K_8 的分隔壁的進
 料側的精餾段

K_8TLU 在 K_8 的分隔壁的進
 料側的汽提段

K_8TRU 在 K_8 的分隔壁的出
 料側的精餾段

K_8TRO 在 K_8 的分隔壁的出
 料側的汽提段

K_N 反應或蒸餾塔 K_1 至

K_8 中之一者

K_NC_{1-N} K_N 的視情況的一個
 或多個多級頂部冷凝器 1 至 N

K_NVT K_N 的精餾段

K_NCS_{1-N} 直接冷凝的 K_N 的
 一個或多個塔段 1 至 N

K_NW_{1-N} 用於冷卻循環物流
 的一個或多個熱交換器 1 至
 N，所述循環物流用於在 K_N 的
 K_NCS_{1-N} 中的冷凝

1 包含碳酸二烷基酯的反應
 物進料物流

2 包含芳香族羥基化合物的
 反應物進料物流

3 K_2 的餾出物

4 K_1 的餾出物

5 包括碳酸二烷基酯和反應
 的醇的物流

6 K_1 的底部產物

7 中間沸點化合物吹掃流
 (Intermediate boiler purge)

8 K_2 的底部產物

9 包含碳酸烷基芳基酯和芳
 香族羥基化合物的物流

10 從 K_6 的反應的醇的排出

11 來自 K_5 的包含碳酸二烷
 基酯的物流

12 K_6 的餾出物

13 K_5 的餾出物

14 包含碳酸二烷基酯和反應
 的醇的物流

15 到 K_1 的包含碳酸二烷基
 酯的物流

16 到 K_1 的包含芳香族羥基
 化合物的物流

17 蒸發之後的包含碳酸二烷
 基酯的物流

18 加熱之後的包含芳香族羥
 基化合物的物流

- 19 在 K_1 的頂部的蒸氣物流
- 20 來自 K_1 的汽提段的液體流出物
- 21 來自 K_1 的底部蒸發器的蒸氣-液體混合物
- 22 來自 K_1 的下精餾段的蒸氣混合物
- 23 K_1 的一個或多個中間冷凝器的冷凝物
- 24 來自 K_1 的上精餾段的液體混合物的流出物
- 25 K_1 的回流
- 26 來自 K_1 的冷凝的剩餘的蒸氣混合物
- 27 在 K_1 的頂部的蒸氣物流
- 28 來自反應區或者如果合適的話來自 K_2 的汽提段的液體混合物的流出物
- 29 來自 K_2 的底部蒸發器的蒸氣-液體混合物
- 30 K_2 的回流
- 31 在 K_5 的頂部的蒸氣物流
- 32 K_5 的回流
- 33 到 K_5 的進料混合物
- 34 K_5 到膜分離(M)的餾出物
- 35 到冷凝器 (MRC)的膜分離(M)保留物
- 36 到 K_5 的液體保留物
- 37 到冷凝器 (MPC)的膜分離(M)透過物
- 38 包含中沸點次級化合物的物流
- 39 來自 K_8 的包含芳香族羥基化合物的物流
- 40 包含中間沸點化合物的餾出物物流
- 41 待處理的包含中間沸點化合物的底部產物
- 42 K_8 到 K_1 或 K_2 的底部產物
- 43 包含芳香族羥基化合物和中沸點次級化合物的底部產物
- 44 在 K_7 的頂部的蒸氣物流
- 45 K_7 的回流
- 46 在 K_7C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 47 在 K_8 的頂部的蒸氣物流
- 48 K_8 的回流
- 49 在 K_8C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 50 包含芳香族羥基化合物和催化劑的物流
- 51 包含高純度的碳酸二芳基酯的物流
- 52 包含高沸點次級化合物和催化劑的物流
- 53 包含中沸點次級化合物的物流
- 54 待處理的包含高沸點次級

- 化合物和催化劑的物流
- 55 包含高沸點次級化合物和催化劑的物流
- 56 到 K_3 的包含碳酸二芳基酯的蒸氣物流
- 57 到 K_4 的包含碳酸二芳基酯的蒸氣物流
- 58 K_3 的蒸氣物流
- 59 在 K_3C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 60 K_3 的回流
- 61 K_4 的底部產物
- 62 K_4 的蒸氣物流
- 63 K_4 的回流
- 64 來自 K_3 的下汽提段的液體的流出物
- 65 K_8 的底部產物
- 66 在 K_4C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 67 來自 K_4 的底部產物的吹掃物流(purge stream)
- 68 來自 K_8 的包含芳香族羥基化合物的側線物流
- 69 從 K_3 的汽提段至進料側的蒸氣物流(作為分隔壁塔的具體實施例)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提供一種從碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物製備碳酸二芳基酯的方法，所述方法採用至少兩個反應塔，用於回收在所述反應中採用的碳酸二烷基酯和用於除去反應的醇的方法段(process section)，用於除去在所述方法中獲得的具有沸點在碳酸二烷基酯的沸點和在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的副產物的一個或多個方法步驟，以及用於進一步純化從所述反應塔獲得的碳酸二芳基酯的方法步驟。

【先前技術】

從脂肪族碳酸酯和芳香族羥基化合物開始藉由轉酯化製備芳香族和脂肪族-芳香族碳酸的酯(碳酸酯)是理論上已知的。這是一個平衡反應，其中平衡位置幾乎完全向脂肪族取代的碳酸酯方向移動。因此，從芳香族碳酸酯和醇製備脂肪族碳酸酯相對簡單。然而，為了在相反方向，向著芳香族碳酸酯實施反應，有效地移動非常不利的平衡至芳香族碳酸酯一側是必需的，為此不僅必須使用極高活性的催化劑，而且必須使用適當的方法方式。

可以在塔中進行這樣的平衡反應是已知的並且以這種方式有利地可使它們移向形成期望產物的方向(例如 U. Block, Chem.-Ing. Techn. 49, 151(1977); DE-A 38 09 417; B. Schleper, B. Gutsche, J. Wnuck 和 L. Jeromin, Chem.-Ing.-Techn. 62, 226(1990); Ullmanns Encyclopädie der techn. Chemie, 第 4

版，第3卷，第375頁及以後，1973)。

因此，在已知的方法中，轉酯化也較佳地在一個或多個反應塔中以逆流(countercurrent)轉酯化形式連續地進行。

然而，文獻中已知的方法，例如 EP-A 461 274、DE-A 42 26 755、DE-A 42 26 756，一般僅描述了其中藉由轉酯化和/或歧化來發生得到碳酸二芳基酯的反應的那些方法步驟。WO-A 2006/033291、EP-A 1 775 280、EP-A 1 767 516、EP-A 1 767 517、EP-A 1 767 518、EP-A 1 762 559 和 EP-A 1 762 560 還給出了關於用於製備碳酸二芳基酯的反應塔的裝置構造的暗示。然而，方法的經濟可行性不僅與反應區中的方法段有關，而且在有些情況下，與隨後的後處理(workup)步驟的相關程度要高得多。到目前為止，文獻中包含的關於這一主題的資訊非常少。

由於如經驗所顯示的那樣，藉由芳香族羥基化合物與碳酸二烷基酯的反應來製備碳酸二芳基酯是能量需求非常高的，因此，降低能耗的措施同樣起到重要的作用。目前可得的文獻中給出的關於這一主題的資訊也非常少。

EP-A 781760 描述了一種製備芳香族碳酸酯的連續的方法，其藉由將碳酸二烷基酯與芳香族羥基化合物在催化劑存在下進行反應，並連續地除去在該反應中形成的芳香族碳酸酯、醇副產物、碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物、碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物而進行，該碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物被再循環回到所述反應中。然而，沒有描述如何將反應中所用的碳酸二烷基酯從醇副產物（反應的醇）分

離。然而，經驗已經顯示，該步驟是能量非常密集和對能量需求非常高的，特別是當難以將碳酸二烷基酯和反應的醇彼此分離時更是如此。此外，也沒有描述在反應之後分離碳酸二芳基酯，但是，由於對它的高純度要求，所述分離非常複雜。此外，沒有關於可能的能量節省的描述。

EP-A 1 638 917 描述了藉由與烷基醇接觸來從廢物物流回收產物的方法，回收的產物包括碳酸二芳基酯，芳香族醇，水楊酸烷基酯和烷基醇。所述方法的一個缺點是以三個階段進行反應，這使其非常複雜。另一個缺點是在兩個點獲得高沸點廢物物流。在分離碳酸二芳基酯之前除去催化劑引起第一廢物物流的產生，隨後的由兩個蒸餾塔組成的後處理引起第二廢物物流的產生。用於分離碳酸二芳基酯的所述後處理在裝置和能量方面因此都是高需求的。另外，如此以 99.5 重量%製得的碳酸二芳基酯的品質非常差，並且用於製備聚碳酸酯的適用性存在問題。也沒有描述對反應的醇和反應中獲得的碳酸二烷基酯的混合物的分離。

WO-A 2005/000776 描述了在碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物的反應中形成的烷基芳基醚的製備方法。在該方法中，另外也獲得了碳酸二芳基酯。所述方法結構包含三個反應塔和兩個用於分離烷基芳基醚的另外的蒸餾塔。對烷基芳基醚的控制純化是這裏所述的方法的目標，這一事實得出結論：反應中形成的量很高。然而，在製備碳酸二芳基酯的過程中，回收高純度的烷基芳基醚並不是最重要的，該目的反而是使得轉酯化中獲得的該副產物的形成最小化。此外，包

括三個反應階段的反應方式非常複雜，並且關於碳酸二芳基酯的處理以及分離在反應中獲得並且包含碳酸二烷基酯和反應的醇的混合物沒有進行描述。EP-A 1 237 842 也描述了類似的方法，因此，已經提及的缺點同樣也適用於此。

WO-A 2004/016577 描述一種從碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物在催化劑存在下在多個獨立的並且串聯的反應器裝置的反應區中製備芳香族碳酸酯的方法，其中在最後的反應區的蒸氣物流的冷凝中所獲得的冷凝熱量被用來加熱引入到第一反應區中的液體物流。但是，這種方法的一個缺點是反應器裝置複雜。另外，該方法的能量整合需要改良，並且僅限於反應的方法段。沒有描述用於後處理的隨後步驟。

JP-A 2002-020351 描述了一種批式製備碳酸二芳基酯的方法，來自其的熱量可以被用於產生蒸汽(steam)。但是，該方法的缺點是批式性能和用於所述反應的反應器裝置，其具有附接的蒸餾塔。沒有描述用於後處理的隨後步驟。

因此，仍需要提供用於製備芳香族碳酸酯，較佳碳酸二芳基酯的方法，所述方法包括產物和廢物物流的後處理，其不具有上述缺點，並且與上文提及的已知方法相比，其中的能量整合能以有效的方式進行並且可以獲得改善的能量整合。

【發明內容】

因此，本發明所基於其上的目的在於提供用於製備芳香族碳酸酯，較佳碳酸二芳基酯的方法，所述方法包括產品和廢物物流的後處理(workup)，並且與已知的方法相比，其中能量整合能以有效的方式進行並且可以獲得改善的能量整合。

已經驚奇地發現了一種從至少一種碳酸二烷基酯和至少一種芳香族羥基化合物製備至少一種碳酸二芳基酯的方法，所述方法藉由以下步驟進行：

(a) 在至少一種轉酯化催化劑的存在下，使一種或多種所述碳酸二烷基酯與一種或多種所述芳香族羥基化合物在第一反應塔內反應，所述第一反應塔包括在塔上部中的至少一個精餾段和在所述精餾段下面的至少一個反應區，其具有至少兩個工段，

(b) 將第一反應塔的底部產物供給到至少一個另外的反應塔中並在其中對其進行進一步轉化，所述至少一個另外的反應塔包括在塔上部中的至少一個精餾段和在所述精餾段下面的至少一個反應區，

(c) 在包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，完全或部分地將步驟(a)和/或(b)的反應塔中未轉化的或在反應過程中形成的碳酸二烷基酯從在反應過程中形成的烷基醇分離，

(d) 將從(b)的至少一個反應塔的頂部取出的包含一種或多種芳香族羥基化合物的蒸氣，視情況在至少一個冷凝器中冷凝之後，全部或部分地供給到包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，以除去沸點在所述碳酸二烷基酯的沸點和在製備所述碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物，以及

(e) 將包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物供給到至少一個另外的

方法步驟中以在至少一個蒸餾塔中進行純化，所述至少一個蒸餾塔包括在塔上部中的至少一個精餾段和在塔下部中的至少一個汽提段，

其中，選自所述第一反應塔或所述另外的一個或多個反應塔的至少一個反應塔裝配有一個或多個冷凝器，並且藉由在這些冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量被直接或間接地再循環回到所述方法中，使得實現產品和廢物物流的後處理，以及有效的能量整合。

因此，本發明提供了一種從至少一種碳酸二烷基酯和至少一種芳香族羥基化合物製備至少一種碳酸二芳基酯的方法，所述方法藉由以下步驟進行：

(a)在至少一種轉酯化催化劑的存在下，使一種或多種所述碳酸二烷基酯與一種或多種所述芳香族羥基化合物在第一反應塔內反應，所述第一反應塔包括在塔上部中的至少一個精餾段和在所述精餾段下面的至少一個反應區，其具有至少兩個工段，

(b)將第一反應塔的底部產物供給到至少一個另外的反應塔中並在其中對其進行進一步轉化，所述至少一個另外的反應塔包括在塔上部中的至少一個精餾段和在所述精餾段下面的至少一個反應區，

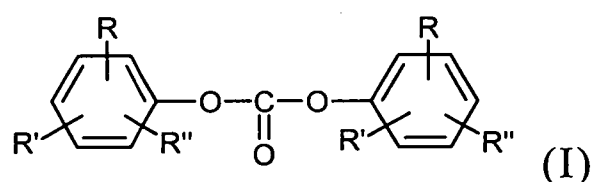
(c)在包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，完全或部分地將步驟(a)和/或(b)的反應塔中未轉化的或在反應過程中形成的碳酸二烷基酯從在反應過程中形成的烷基醇分離，

(d) 將從(b)的至少一個反應塔的頂部取出的包含一種或多種芳香族羥基化合物的蒸氣，視情況在至少一個冷凝器中冷凝之後，全部或部分地供給到包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，以除去沸點在所述碳酸二烷基酯的沸點和在製備所述碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物，以及

(e) 將包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物供給到至少一個另外的方法步驟中，以在至少一個蒸餾塔中進行純化，所述至少一個蒸餾塔包括在塔上部中的至少一個精餾段和在塔下部中的至少一個汽提段，

其特徵在於，選自所述第一反應塔或所述另外的一個或多個反應塔的至少一個反應塔裝配有一個或多個冷凝器，並且藉由在這些冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量被直接或間接地再循環回到所述方法中。

在本發明的上下文中製備的碳酸二芳基酯較佳是通式(I)的那些



其中 R、R'和 R''彼此獨立地是 H，直鏈或者支化的、視情況取代的 C₁-C₃₄-烷基，較佳 C₁-C₆-烷基，更佳 C₁-C₄-烷基，C₁-C₃₄-烷氧基，較佳 C₁-C₆-烷氧基，更佳 C₁-C₄-烷氧基，C₅-C₃₄-環烷基，C₇-C₃₄-烷基芳基，C₆-C₃₄-芳基或者鹵素基團，較佳氯基團，並且在式(I)兩邊的 R、R'和 R''可以相同或不同。R

還可以是 $-\text{COO}-\text{R}'''$ ，其中 R''' 是 H ，支化或非支化的 C_1-C_{34} -烷基，較佳 C_1-C_6 -烷基，更佳 C_1-C_4 -烷基， C_1-C_{34} -烷氧基，較佳 C_1-C_6 -烷氧基，更佳 C_1-C_4 -烷氧基， C_5-C_{34} -環烷基， C_7-C_{34} -烷基芳基或者 C_6-C_{34} -芳基。較佳地，在式(I)兩邊的 R 、 R' 和 R'' 是相同的。最佳地， R 、 R' 和 R'' 分別為 H 。

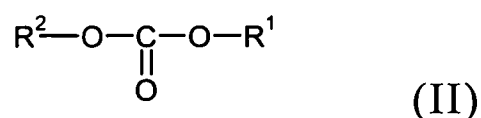
通式(I)的碳酸二芳基酯為例如：碳酸二苯酯、碳酸甲基苯基-苯基酯和碳酸二(甲基苯基)酯，以及混合物的形式，其中甲基在苯基環上的位置可以是任意的，以及，碳酸二甲基苯基-苯基酯和碳酸二-(二甲基苯基)酯，以及混合物形式，其中甲基在苯基環上的位置可以是任意的；碳酸氯苯基-苯基酯和碳酸二(氯苯基)酯，其中甲基在苯環上的位置可以是任意的；碳酸4-乙基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-乙基苯基)酯、碳酸4-正丙基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-正丙基苯基)酯、碳酸4-異丙基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-異丙基苯基)酯、碳酸4-正丁基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-正丁基苯基)酯、碳酸4-異丁基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-異丁基苯基)酯、碳酸4-三級丁基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-三級丁基苯基)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-異辛基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-異辛基苯基)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-環己基苯基-苯基酯、碳酸二-(4-環己基苯基)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、碳酸聯苯-4-基苯基酯、碳酸二-(聯苯-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(水楊酸甲酯)-
 苯基酯、碳酸二-(水楊酸甲酯)酯、碳酸(水楊酸乙酯)-苯基
 酯、碳酸二-(水楊酸乙酯)酯、碳酸(水楊酸正丙酯)-苯基酯、
 碳酸二-(水楊酸正丙酯)酯、碳酸(水楊酸異丙酯)-苯基酯、
 碳酸二-(水楊酸異丙酯)酯、碳酸(水楊酸正丁酯)-苯基酯、
 碳酸二-(水楊酸正丁酯)酯、碳酸(水楊酸異丁酯)-苯基酯、
 碳酸二-(水楊酸異丁酯)酯、碳酸(水楊酸叔丁酯)-苯基酯、
 碳酸二-(水楊酸叔丁酯)酯、碳酸二-(水楊酸苯酯)酯和碳酸二
 -(水楊酸苄酯)酯。

較佳的碳酸二芳基酯是：碳酸二苯基酯，碳酸 4-三級丁
 基苯基-苯基酯，碳酸二-(4-三級丁基苯基)酯，碳酸聯苯-4-
 基-苯基酯，碳酸二-(聯苯-4-基)酯，碳酸 4-(1-甲基-1-苯基乙
 基)苯基-苯基酯和碳酸二-[4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯基]酯。

特佳碳酸二苯基酯。

在本發明的上下文中，較佳使用的碳酸二烷基酯是式(II)
 的那些



其中 R^1 和 R^2 彼此獨立地是直鏈或者支化的、視情況取代的

C₁-C₃₄-烷基，較佳 C₁-C₆-烷基，更佳 C₁-C₄-烷基。R¹ 和 R² 可以相同或不同。R¹ 和 R² 較佳是相同的。

在本發明的上下文中，C₁-C₄-烷基是例如甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、二級丁基、三級丁基；C₁-C₆-烷基另外是例如正戊基、1-甲基丁基、2-甲基丁基、3-甲基丁基、新戊基、1-乙基丙基、環己基、環戊基、正己基、1,1-二甲基丙基、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1-乙基-2-甲基丙基；C₁-C₃₄-烷基另外是例如正庚基和正辛基、頻那基 (pinacyl)、金剛烷基、異構的蓋基、正壬基、正癸基、正十二烷基、正十三烷基、正十四烷基、正十六烷基或正十八烷基。這也適用於在例如芳烷基或烷基芳基中的相應烷基基團。在相應羧烷基或芳烷基或烷基芳基中的伸烷基基團是例如與上述烷基相應的伸烷基。

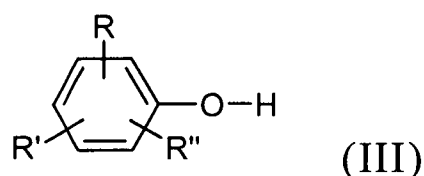
芳基是具有6至34個骨架碳原子的碳環芳香基團。這同樣適用於也稱為芳烷基基團的芳基烷基基團的芳香部分和更複雜基團例如芳基羰基基團的芳基成分。

在各種情況下，芳基烷基或芳烷基獨立地是上述定義的直鏈的、環狀的、支化或非支化的烷基，其可以被上述定義的芳基單取代、多取代或全取代。

上述列表是用於解釋說明，不應理解成是用於限制。

較佳的碳酸二烷基酯為碳酸二甲基酯、碳酸二乙基酯、碳酸二(正丙基)酯、碳酸二(異丙基)酯、碳酸二(正丁基)酯、碳酸二(二級丁基)酯、碳酸二(三級丁基)酯或碳酸二己基酯。碳酸二甲基酯或碳酸二乙基酯是特佳的。碳酸二甲基酯為非常特佳的。

在本發明的上下文中，適合的芳香族羥基化合物較佳通式(III)的那些



其中，R、R'和 R''可以彼此獨立地具有通式(I)中給出的含義。

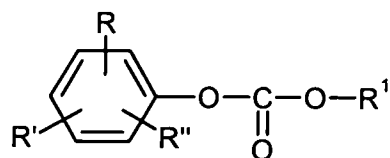
這類芳香族羥基化合物是，例如苯酚、鄰-、間或對甲酚，也可以是甲酚的混合物；二甲基苯酚、也可以是混合物形式，其中，甲基在苯酚環上的位置可以是任意的，例如 2,4-、2,6-或 3,4-二甲基苯酚，鄰-、間-或對-氯苯酚，鄰-、間-或對-乙基苯酚，鄰-、間-或對-正丙基苯酚，4-異丙基苯酚，4-正丁基苯酚，4-異丁基-苯酚，4-三級丁基苯酚，4-正戊基苯酚，4-正己基苯酚，4-異辛基苯酚，4-正壬基苯酚，鄰-、間-或對-甲氧基苯酚，4-環己基苯酚，4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯酚，聯苯-4-酚，1-萘酚，2-1-萘酚，4-(1-萘基)-苯酚，4-(2-萘基)苯酚，4-苯氧基苯酚，3-十五烷基苯酚，4-三苯甲基苯酚，甲基水楊酸、乙基水楊酸、正丙基水楊酸、異丙基水楊酸、正丁基水楊酸、異丁基水楊酸、三級丁基水楊酸、苯基水楊酸和苄基水楊酸。

較佳的二芳基化合物是苯酚，4-三級丁基苯酚，聯苯-4-

酚和 4-(1-甲基-1-苯基乙基)-苯酚。

特佳苯酚。

在本發明的上下文中作為中間體獲得的碳酸烷基芳基酯較佳通式(IV)的那些



其中，R、R'和 R''可以分別具有通式(I)中給出的含義，和 R¹可以具有通式(II)中給出的含義。

較佳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-(鄰甲苯基)酯、碳酸甲基-(對甲苯基)酯、碳酸乙基-(鄰甲苯基)酯、碳酸乙基-(對甲苯基)酯、碳酸甲基-或者乙基-(對氯苯基)酯。特佳的碳酸烷基芳基酯是碳酸甲基-苯基酯和碳酸乙基-苯基酯。非常特佳碳酸甲基-苯基酯。

適於根據本發明方法的碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物對於本發明所屬技術領域中具有通常知識者來說都是已知的並且是市售的，或者可以藉由本發明所屬技術領域中具有通常知識者同樣已知的方法來製備。

在根據本發明的方法中，在第一反應塔中較佳以 1:0.1 至 1:10，更佳 1:0.2 至 1:5，最佳 1:0.5 至 1:3 的莫耳比使用所述一種或多種芳香族羥基化合物和一種或多種碳酸二烷基酯。這裏指出的莫耳比不考慮經由可能存在的一個或多個頂部冷凝器或者一個或多個底部蒸發器而再循環到反應塔中的芳香族羥基化合物或者碳酸二烷基酯。

根據本發明的方法是在至少兩個反應塔中進行的。

有用的第一和第二反應塔或任意的第三或一個或多個另外的塔包括本發明所屬技術領域中具有通常知識者已知的塔。這些是，例如，蒸餾塔和精餾塔，較佳反應性蒸餾塔和反應性精餾塔。

第一反應塔包含在塔上部中的至少一個精餾段和在所述精餾段下面的至少一個反應區，其具有至少兩個工段。所述兩個工段各自彼此獨立地較佳具有 0 至 20，更佳 0.1 至 20 理論塔板。在較佳的具體實施例中，第一反應塔的至少一個精餾段裝配有至少一個中間冷凝器。該中間冷凝器較佳設置在該精餾段的兩個工段之間。在這種情況下，將精餾段分成上精餾段和下精餾段。在本發明的上下文中，“工段(sector)”值得注意的地方是進料點和/或出料點存在於在該工段之下和/或之上。

較佳逆流操作第一反應塔，在這種情況下，較佳以液體形式將芳香族羥基化合物在該塔的至少一個反應區中從頂部引導至底部，並且以氣態形式與該液體物流逆流引導碳酸二烷基酯。第一反應塔較佳以這樣的方式運行：一種或多種物流計量加入至少一個反應區中，較佳加入所述反應區的上三分之一中，較佳具有所述塔中該點處存在的溫度，所述物流包含芳香族羥基化合物和視情況溶解的轉酯化催化劑，處於液體形式或者僅僅具有低氣體含量，所述氣體含量較佳地為低於 20 重量%。另外，將一種或多種包含碳酸二烷基酯的物流通入到所述反應區，較佳在所述反應區的下三分之一中，所

述計量添加較佳地以氣態或過熱形式進行。在較佳的具體實施例中，蒸氣物流過熱可以是0至50°C。而且，露點溫度較佳由反應區中在包含碳酸二烷基酯的特定物流的計量點處存在的壓力支配。

在穿過一個或多個反應區之後，在第一反應塔頂部取出在所述反應過程中形成、穿過一個或多個精餾段之後的烷基醇。在本發明的上下文中，反應過程中所形成的烷基醇（也稱作反應的醇）為在轉酯化的過程中釋放的醇，較佳是 R^1 -OH 和/或 R^2 -OH，其中 R^1 和 R^2 分別具有在通式(II)中給出的含義。除了在所述反應過程中形成的烷基醇之外，在第一反應塔的頂部取出的物流通常還包含過量或未轉化的碳酸二烷基酯和低沸點的次級化合物，例如二氧化碳或二烷基醚。由於一個或多個精餾段的存在，該物流僅包含少量的高沸點組分，例如芳香族羥基化合物。精餾段用於從反應的低沸點的醇或者碳酸二烷基酯中除去高沸點組分（其也在反應區中被蒸發），例如芳香族羥基化合物或碳酸烷基芳基酯。這具有優點即：在反應過程中形成的烷基醇與碳酸二烷基酯的分離可以在低溫度水平進行。

在較佳的具體實施例中，在回流條件下操作第一反應塔。“回流條件”理解為是指一種方法，在其中蒸氣物流在精餾段的上端被全部或部分冷凝，並且獲得的冷凝物部分或全部被作為回流再循環到精餾段的上端。回流比較佳為 0.1 至 20，更佳 0.1 至 10，最佳 0.1 至 3，在本發明上下文中，回流比對應於再循環到塔中的冷凝物與在塔頂部取出的蒸氣（不含再

循環的冷凝物)的重量比。

在較佳的具體實施例中，第一反應塔具有在反應區下面的至少一個汽提段。

第一反應塔可以另外較佳裝配有一個或多個底部蒸發器。當第一反應塔設計成具有汽提段時，較佳額外使用底部蒸發器，所述底部蒸發器全部或部分地將從汽提段流出的液體蒸發。這種全部或部分蒸發的液體物流被全部或部分再循環回到第一反應塔中。在不具有汽提段的具體實施例的情況中，在任何所用的底部蒸發器中，從反應區流出的液體被全部或部分地蒸發，並且其全部或部分被再循環回到第一反應塔中。

也較佳地，第一反應塔可以在汽提段和/或反應區部分(region)中具有一個或多個中間加熱器或中間蒸發器。

在其中第一反應塔的至少一個精餾段裝配有至少一個中間冷凝器的較佳具體實施例中，將裝配有至少一個中間冷凝器的第一反應塔的精餾段分成下精餾段和上精餾段(兩個工段)，其中，下精餾段位於中間冷凝器之下，並且上精餾段位於中間冷凝器之上。

在較佳的具體實施例中，具有至少一個中間冷凝器的一個或多個精餾段可以在反應塔中與一個或多個反應段和視情況地至少一個汽提段一起提供。在這種情況下，將來自一個或多個反應區的蒸氣混合物從下面導入精餾段的下工段和/或如果合適的話，導入下精餾段，其耗盡芳香族羥基化合物。將來自該下工段或如果合適的話，來自下精餾段的蒸氣混合

物導入中間冷凝器，在這裏它部分冷凝，並且將獲得的冷凝物在精餾段的下工段的上端處送入或如果合適的話，送到下精餾段。

在根據本發明方法的一個進一步的較佳具體實施例中，中間冷凝器不整合到第一反應塔中，而是設置成處於第一反應塔之外的單獨的中間冷凝器。

在根據本發明方法的一個進一步的較佳具體實施例中，中間冷凝器和精餾段的上部工段不整合到反應塔中，但是分別提供在第一反應塔之外。

在反應區和存在的任意汽提段的下方，得到包含碳酸烷基芳基酯、過量的或未轉化的苯酚、碳酸二芳基酯、轉酯化催化劑、碳酸二烷基酯、反應的醇和在該反應中形成的或早已存在於反應物中的高沸點化合物的混合物。當使用汽提段時，減少了低沸點化合物例如碳酸二烷基酯和反應的醇的含量，在轉酯化催化劑的存在下，在某些環境下，進一步形成碳酸烷基芳基酯和/或碳酸二芳基酯。較佳地由一個或多個蒸發器提供為此所需的能量。

在第一反應塔和後面描述的塔的所有段中，即在精餾段和/或汽提段和/或在反應區中，可以使用無規或者結構化填充物以實現所討論的分離性能。使用的無規填充物或結構化填充物為常規用於蒸餾的那些，如在例如 Ullmann's Encyclopädie der Technischen Chemie，第4版，第2卷，第528頁及以後中描述的。無規填充物的實例包括 Raschig 或 Pall 和 Novalox 環、Berl、Intalex 或 Torus 鞍狀物、Interpack 體，並

且結構化填充物的實例包括片金屬和多種材料製成的紡織填充物(例如 BX 填充物、Montz Pak、Mellapak、Melladur、Kerapak 和 CY 填充物),所述多種材料比如玻璃、stoneware、瓷、不銹鋼、塑膠。較佳具有大的表面積,良好的潤濕性和足夠的液相停留時間的無規和結構化填充物。這些為例如 Pall 和 Novalax 環、Berl 鞍狀物、BX 填充物、Montz Pak、Mellapak、Melladur、Kerapak 和 CY 填充物。

在採用無規填充物和/或結構化填充物的情況下,當工段具有大於 4,較佳大於 10,更佳大於 15 個理論塔板時,可以將工段分成許多部分。

可選擇地,還適合的是塔板(column trays),例如篩板、泡罩塔板、浮閥塔板(valve tray)、長方形泡罩塔板(tunnel-cap tray)。在反應塔的一個或多個反應區中,特佳的是具有高停留時間以及良好的質傳的塔板,例如具有高溢流堰的泡罩塔板、浮閥塔板或者長方形泡罩塔板。

第一反應塔的反應區的理論塔板數較佳是 3 至 50,更佳是 10 至 50,最佳是 10 至 40。液體滯留(holdup)較佳是反應區的內部塔體積的 1 至 80%,更佳 5 至 70%,最佳 7 至 60%。本發明所屬技術領域中具有通常知識者可以對一個或多個反應區、要採用的汽提段和一個或多個精餾段進行更精確的設計。

在第一反應塔中,反應區部分的塔直徑由氣體通過量支配,但僅是限制。其也受到待達到的滯留的影響。

在採用滯留塔板的情況下,塔板上的液體水平應較佳為

50 至 1000，更佳 100 至 500，最佳 100 至 250 mm，以將塔的壓降限制到合理的程度。塔的壓降應該較佳小於頂部壓力 (top pressure) 的 50%，更佳小於 30%，最佳小於 25%。

在這些邊界條件下，塔中的F因數較佳在0.05至2.5，較佳在0.05至1.5，更佳在0.08至1 Pa^{0.5}之間。塔板間隔可以較佳是250至1500 mm，更佳300至1000，最佳500至1000 mm。F因數是塔的氣態水力負荷的量度並且如下計算：

$$F \text{ 因數} = \text{氣體密度}^{1/2} \cdot \text{氣體速度}$$

所述方法中採用的蒸餾和/或反應塔的其餘部分的適合的塔設計，其包括塔高度和塔直徑的設計，塔內部構件的選擇和進料和取出管線的尺寸選定，是本發明所屬技術領域中具有通常知識者已知的並且可以從相關文獻中得到(例如 Distillation Design, Henry Z. Kister, McGraw Hill; Distillation Operation, Henry Z. Kister, McGraw Hill; Perry's Chemical Engineering Handbook; Perry & Green)。

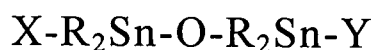
一個或多個反應區的溫度較佳是 100 至 300°C，更佳是 120 至 250°C，最佳 150 至 240°C。在較佳的具體實施例中，反應區中的最佳反應溫度是首先通過選擇操作條件，並且其次通過在一個或多個反應塔板的部分中另外的熱供給來建立的。可以藉由熱交換器或者經由具有熱導入手段的反應塔板來向反應塔板供給熱。有利的是不但在大氣壓力下進行本發明的轉酯化，而且在升高或降低的壓力下進行本發明的轉酯化。因此，反應區中的壓力較佳為 0.5 至 20 bar (絕對)，更佳 0.8 至 15 bar (絕對)，最佳 0.9 至 10 bar (絕對)。

對於在第一反應塔中發生的反應步驟，可以採用文獻中已知的轉酯化催化劑。對於碳酸二烷基酯-苯酚轉酯化，這些為文獻中已知的轉酯化催化劑，例如金屬化合物例如 AlX_3 、 TiX_3 、 UX_4 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 PbX_2 和 SnX_4 ，其中，X 表示鹵素、乙醯氧基、烷氧基或芳氧基基團(DE-A 2 58 412)。根據本發明可以使用的特佳的催化劑是金屬化合物例如 AlX_3 、 TiX_4 、 PbX_2 和 SnX_4 ，例如四氯化鈦、四甲氧基鈦、四苯氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四(十二烷氧基)鈦(titanium tetradecoxide)、四異辛氧基錫(tin tetraisoctoxide)和三異丙氧基鋁(aluminium triisopropoxide)。非常特佳金屬化合物 TiX_4 。提及的金屬化合物的用量較佳為 0.001 至 5 重量%，較佳 0.005 至 5 重量%，更佳 0.01 至 5 重量%，以待轉化的反應混合物的重量為基礎。

在本發明的上下文中，鹵素是氟、氯或溴，較佳氟或氯，更佳氯。

根據本發明可以使用的其他催化劑為通式 $(R^{11})_{4-x}-Sn(Y)_x$ 的有機錫化合物，其中 Y 是 $OCOR^{12}$ 、OH 或 OR 基團，其中 R^{12} 是 C_1 - C_{12} -烷基、 C_6 - C_{12} -芳基或 C_7 - C_{13} -烷基芳基、與 R^{12} 無關的 R^{11} 具有對 R^{12} 給出的含義，並且 x 是 1 至 3 的整數，在烷基中具有 1 至 12 個碳原子的二烷基錫化合物，或雙-(三烷基錫)化合物，例如乙酸三甲基錫、苯甲酸三乙基錫、乙酸三丁基錫、乙酸三苯基錫、二乙酸二丁基錫、二月桂酸二丁基錫、二月桂酸二辛基錫、己二酸二丁基錫、二丁基二甲氧基錫、甘醇酸二甲基錫、二丁基二乙氧基錫、三乙基錫氫氧化物、六乙

基錫氧烷(hexaethylstannoxane)、六丁基錫氧烷(hexabutylstannoxane)、二丁基錫氧化物、二辛基錫氧化物、三異辛氧化丁基錫(butyltin triisooctoxide)、三異辛氧化辛基錫(octyltin triisooctoxide)、丁基錫酸和辛基錫酸，用量為0.001至20重量%(參見EP 879, EP 880、EP 39 452、DE-A 34 45 555、JP 79/63023)，式 $[-RR^{11}Sn-O-]$ 的聚合錫化合物，其中R和 R^{11} 彼此獨立地具有上述對於 R^{12} 給出的含義，例如聚[氧(二丁基甲錫亞烷基)](poly[oxy(dibutylstannylene)])、聚[氧(二辛基甲錫亞烷基)]、聚[氧(丁基苯基甲錫亞烷基)]和聚[氧(二苯基甲錫亞烷基)](DE-A 34 45 552)，式 $[-RSn(OH)-O-]$ 的聚合羥基錫氧烷(hydroxystannoxane)，例如聚(乙基羥基錫氧烷)、聚(丁基羥基錫氧烷)、聚(辛基羥基錫氧烷)、聚(十一烷基羥基錫氧烷)和聚(十二烷基羥基錫氧烷)，用量為0.001至20重量%，較佳0.005至5重量%，以碳酸二烷基酯為基礎(DE-A 40 06 520)。根據本發明可以使用的其他錫化合物為下述通式的Sn(II)氧化物，



其中，X和Y彼此獨立地是OH、SCN、 OR^{13} 、 $OCOR^{13}$ 或鹵素，並且R是烷基、芳基，其中 R^{13} 具有上述對於 R^{12} 給出的含義(EP 0 338 760)。

根據本發明可以使用的其他催化劑為適合的鉛化合物，視情況地和三有機基磷、螯合物或鹼金屬鹵化物一起，例如 $Pb(OH)_2$ 、 $2PbCO_3$ 、 $Pb(OCO-CH_3)_2$ 、 $Pb(OCO-CH_3)_2 \cdot 2LiCl$ 、 $Pb(OCO-CH_3)_2 \cdot 2PPh_3$ ，用量為0.001至1mol，較佳0.005至0.25

mol/每莫耳碳酸二烷基酯(JP 57/176932, JP 01/093580), 以及其他的鉛(II)和鉛(IV)化合物, 例如PbO、PbO₂、鉛丹、亞鉛酸鹽(plumbite)和鉛酸鹽(plumbate)(JP 01/093560)、乙酸鐵(III)(JP 61/1 72 852), 以及銅鹽和/或金屬錯合物, 例如鹼金屬、鋅、鈦和鐵的錯合物(JP 89/005588)。

此外, 在根據本發明方法中可以使用非均相催化劑系統。這些是, 例如藉由矽和鈦鹵化物的聯合水解可獲得的矽和鈦的混合氧化物(JP 54/125617), 或具有 $> 20 \text{ m}^2/\text{g}$ 的高 BET 表面積的二氧化鈦(DE-A 40 36 594)。

用於本發明方法的較佳催化劑為上面說明的金屬化合物AlX₃、TiX₃、UX₄、TiX₄、VOX₃、VX₅、ZnX₂、FeX₃、PbX₂和SnX₄。特佳AlX₃、TiX₄、PbX₂和SnX₄, 其中, 例如可提及四氯化鈦、四甲氧基鈦、四苯氧基鈦、四乙氧基鈦、四異丙氧基鈦、四(十二烷氧基)鈦、四異辛氧基錫和三異丙氧基鋁。非常特佳金屬化合物TiX₄。特佳四甲氧基鈦、四苯氧基鈦和四乙氧基鈦。

較佳將催化劑以溶解的或懸浮的形式與包含一種或多種芳香族羥基化合物的物流一起引入第一反應塔。可選地, 催化劑還可以單獨地例如在對應於反應的醇的醇中或者在合適的惰性溶劑中進行計量加入。當使用非均相催化劑時, 它們催化劑可以以與提到的無規填充物的混合物的形式來使用, 以代替無規填充物的合適的形狀, 或者作為在安裝的任何塔板上的床來使用。

第一反應塔中的反應所需的能量首先可以藉由內部或外

部裝置例如熱交換器、蒸發器和/或可加熱的塔板來產生，和/或其次可以用包含一種或多種芳香族羥基化合物的液體物流或用以氣態形式計量加入的包含碳酸二烷基酯的物流來引入。可以按這種方式特別是在一個或多個反應區部分中供應熱量。較佳在一個或多個反應區部分中完全或部分地利用蒸發器或可加熱的塔板來供應該熱量。特別有利的是，至少部分地用包含一種或多種芳香族羥基化合物的液體物流或以氣態形式計量加入的包含碳酸二烷基酯的物流，以及另外利用內部和/或外換熱器，將第一反應塔中的反應所需的能量引入該第一反應塔中。

在本發明的方法中，將第一反應塔的底部產物供給到第二反應塔。

第二反應塔包含在塔上部中的至少一個精餾段和在所述精餾段下面的至少一個反應區。精餾段較佳具有 1 至 50，更佳 1 至 25 個理論塔板。

在第二反應塔中，將已經包含形成的碳酸烷基芳基酯和碳酸二芳基酯的第一反應塔的底部產物，以液體形式或作為汽-液混合物，較佳供給到所述反應區，更佳供給到反應區的上部，最佳供給到反應區的上三分之一。在這種情況下，較佳操作第二反應塔從而例如藉由進一步的轉酯化或歧化，較佳藉由歧化，將碳酸烷基芳基酯部分或全部地轉化成碳酸二芳基酯。除了第一反應塔的底部產物之外，可以將包含碳酸烷基芳基酯的一種或多種物流以液體形式或作為汽-液混合物計量加入到反應區部分。這種包含碳酸烷基芳基酯的另外的

物流可以源自，例如進一步的後處理，並且由此再循環到所述方法中。

在第二反應塔的頂部，除去未轉化的芳香族羥基化合物、碳酸二烷基酯、反應的醇、中沸點次級化合物—例如烷基芳基醚—以及較少量(minor degree)的低沸點次級化合物。在本發明的上下文中，中沸點次級化合物理解為是指具有沸點低於碳酸烷基芳基酯的沸點並高於碳酸二烷基酯的沸點的那些。這種中沸點次級化合物是，例如，烷基芳基醚，例如苯甲醚或者苯乙醚。在第二反應塔中除去的中沸點次級化合物可以在第一和/或第二反應塔中的反應中形成，或者通過反應物已經被引入到所述方法中。

第二反應塔的精餾段用來除去也在反應區中蒸發的高沸點組分，例如碳酸烷基芳基酯。

在較佳的具體實施例中，在對第一反應塔所描述的那些回流條件下，同樣地操作第二反應塔。

第二反應塔可以具有在反應區下面的至少一個汽提段。然而，在較佳的具體實施例中，第二反應塔的反应區可以同時充當汽提段。在這種情況下，藉由所釋放的反應的醇與未轉化的芳香族羥基化合物的轉酯化反應，除去歧化反應中所釋放的碳酸二烷基酯，並且在同時，碳酸二芳基酯和通過歧化反應而基本上耗盡的碳酸烷基芳基酯被濃縮。

第二反應塔可以進一步較佳裝配有一個或多個底部蒸發器。

另外較佳地，第二反應塔可以在汽提段和/或反應區部分

中具有一個或多個中間加熱器或中間蒸發器。

原則上，第二反應塔的精餾段同樣可以裝配有一個或多個中間冷凝器。這將精餾段分為下和上精餾段(兩個工段)，其中下精餾段位於中間冷凝器下面，並且上精餾段位於中間冷凝器上面。在一種較佳的具體實施例中，第二反應塔不具有中間冷凝器。

第二反應塔裝配有一個或多個冷凝器。這些較佳是位於第二反應塔頂部的一個或多個冷凝器(一個或多個頂部冷凝器)。特佳採用級聯的頂部冷凝器。

在位於第二反應塔頂上的一個或多個冷凝器中的冷凝過程中，蒸氣中的相對高沸點組分例如芳香族羥基化合物變得耗盡。為了能夠特別有效地利用所獲得的冷凝熱量，為熱整合目的，所述的冷凝因此較佳以數個階段來進行，特佳以至少兩個階段來進行，且在較佳的具體實施例中以兩個或三個階段來進行。

在特佳的兩個或三個階段冷凝的具體實施例中，第一冷凝階段或者第一和第二冷凝階段的冷凝熱量被直接或間接地用來加熱所述方法中的物流或者塔，而在第二或第三冷凝階段獲得的冷凝熱量藉由冷卻水或空氣冷卻來除去。

在另外的較佳具體實施例中，在第二反應塔頂部的冷凝可以另外地以這樣的方式進行：即不冷凝一部分在第二反應塔頂部取出的蒸氣，目的是能夠選擇性排出中沸點次級化合物。

在反應區和存在的任意汽提段的下面獲得混合物，其含有碳酸烷基芳基酯、過量的或者未轉化的芳香族羥基化合物、

碳酸二芳基酯、一種或多種轉酯化催化劑、碳酸二烷基酯、反應的醇、和在反應中形成的或者已經存在於反應物中的中沸點或高沸點次級化合物。在本發明的上下文中，高沸點次級化合物被理解為是指具有沸點高於碳酸烷基芳基酯的沸點的那些。這種高沸點的次級化合物可以分成沸點在碳酸烷基芳基的沸點與碳酸二芳基酯的沸點之間的那些(高沸點化合物)，和沸點高於碳酸二芳基酯的沸點的那些(非常高沸點的化合物)。

在第二反應塔的所有段中，也就是說，在精餾段和任意的汽提段中，以及在反應區中，可以使用前面對於第一反應塔已經提到的無規填充物或結構化填充物。

本發明所屬技術領域中具有通常知識者可以對一個或多個反應區、要採用的任意汽提段、和一個或多個精餾段進行更精確的設計。

一個或多個反應區的溫度較佳為 100 至 300°C，更佳 120 至 250°C，最佳 180 至 250°C。

在特別的具體實施例中，反應區中的最佳反應溫度是首先通過選擇操作條件，其次通過在一個或多個反應塔板部分中另外供給熱量來建立的。可以藉由熱交換器或者經由具有熱導入手段的反應塔板來向反應塔板供給所述熱量。有利的是不但在標準壓力下進行本發明的轉酯化，而且在升高或降低的壓力下進行本發明的轉酯化，較佳在降低的壓力下進行。因此，第二反應塔的壓力較佳為 0.05 至 20 bar (絕對)，更佳 0.1 至 10 bar (絕對)，最佳 0.1 至 2 bar (絕對)。

對於第二反應塔中發生的反應步驟，可以使用前面對於第一反應塔的轉酯化已經提到的轉酯化催化劑。在一個較佳的具體實施例中，在第一和第二反應塔中使用相同的催化劑。

較佳將催化劑以溶解的或懸浮的形式與第一反應塔的底部產物一起引入第二反應塔。可選地，催化劑還可以單獨地例如在對應於反應的醇的醇中或者在合適的惰性溶劑中進行計量加入。當使用非均相催化劑時，這些可以以與提到的無規填充物的混合物的形式來使用，以代替無規填充物的合適的形狀，或者作為在安裝的任何塔板上的床來使用。

第二反應塔中的反應所需的能量首先可以藉由內部或外部裝置例如熱交換器、蒸發器和/或可加熱的塔板來產生，和/或其次可以用包含一種或多種芳香族羥基化合物的液體物流來引入。較佳完全或部分地利用一個或多個反應區部分中的蒸發器來供應該熱量。

第二反應塔的下游可以後續有一個或多個另外的反應塔。對於這樣的另外的反應塔，上文說明的第二反應塔的條件和參數範圍是適用的，雖然，所述的另外的反應塔的條件和參數並不必須等同於第二反應塔的條件和參數，但是較佳的是在上文提及的條件範圍和參數範圍內，其不同於第二反應塔中的條件和參數。較佳，例如，在比第二反應塔低的壓力下，操作除了第二反應塔之外的反應塔；與第二反應塔相比，回流比和底部溫度也可以變化。在一種較佳的具體實施例中，在根據本發明方法中第一反應塔的下游僅僅後續有一個另外的反應塔，也就是上文所述的第二反應塔。但是，所

述反應塔下游可以後續有用於純化和分離被取出的物流的組分的另外的塔。在本發明的上下文中，這樣的用於純化和分離組分的塔不被理解為反應塔，而將其稱為蒸餾塔。

選自第一反應塔或所述另外的一個或多個反應塔中的至少一個反應塔裝配的，以及從其獲得的冷凝熱量可以被直接或間接地再循環到所述方法的冷凝器，可以是在塔的頂部的冷凝器—本文後面也稱作在頂部冷凝器—或在塔的精餾中的冷凝器—本文後面也稱作中間冷凝器。

在根據本發明的方法中，較佳第一反應塔的至少一個精餾段裝配有至少一個中間冷凝器，並且藉由在該中間冷凝器中的冷凝獲得的冷凝熱量被直接或間接地再循環回到所述方法中。

另外也較佳地，在根據本發明的方法中，所述反應塔或至少一個所述另外的一個或多個反應塔在反應塔的頂部裝配有一個或多個冷凝器，並且藉由在這些冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量被直接或間接地再循環回到所述方法中。

根據本發明，在第二反應塔或者另外的一個或多個反應塔，較佳第二反應塔的一個或多個冷凝器，較佳一個或多個頂部冷凝器中藉由冷凝獲得的冷凝熱量被直接或間接地全部或部分地再循環回到所述的方法中。根據本發明，在第一反應塔裝配有一個或多個中間冷凝器的情況下，同樣地，藉由在一個或多個中間冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量被直接或間接的全部或部分的再循環回到所述的方法中。在本發明的上下文中，直接將冷凝熱量再循環到所述方法中被理解為是指

該冷凝熱量被再循環所述方法中而沒有使用中間加熱介質，例如用於加熱一個或多個物流或者用於加熱一個或多個所述方法中的塔段。這可以發生於例如熱交換器中。在這種情況下，較佳將任一個這樣的熱交換器與一個或多個冷凝器相結合。在本發明的上下文中，間接將冷凝熱量再循環到所述方法中被理解為是指所獲得的冷凝熱量首先用來產生加熱介質，該加熱介質被用來將冷凝熱量再循環到所述方法中。該加熱介質可以用於例如加熱一個或多個物流或者所述方法中的一個或多個塔段。有用的加熱介質包括氣體、蒸氣或者液體，較佳蒸氣或者液體技術熱載體介質例如水、以礦物油為主的熱載體、或者合成的熱載體（例如 Diphyl™，Marlotherm®）。特佳的加熱介質是水或者水蒸氣。

特佳，藉由在所述另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中，較佳一個或多個頂部冷凝器中，和/或存在於第一反應塔中的任意一個或多個中間冷凝器中冷凝所獲得的冷凝熱量被直接或者間接地全部或部分地用於將碳酸二烷基酯從反應過程中所形成的烷基醇中分離，和/或用於蒸發引入到第一反應塔中的碳酸二烷基酯。非常特佳，藉由在所述另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中，較佳一個或多個頂部冷凝器中，和/或存在於第一反應塔中的任意一個或多個中間冷凝器中冷凝所獲得的冷凝熱量，被直接或者間接地，部分地被用於將碳酸二烷基酯從反應過程中所形成的烷基醇中分離，並且部分被用於蒸發引入到第一反應塔中的碳酸二烷基酯。在根據本發明方法的較佳具體實施例中，藉由在所

述另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中冷凝所獲得的冷凝熱量被直接或者間接地全部或部分的用於將碳酸二烷基酯從反應過程中所形成的烷基醇中分離，並且藉由在第一反應塔中的一個或多個中間冷凝器中冷凝所獲得的冷凝熱量被直接或者間接地全部或部分的用於蒸發引入到第一反應塔中的碳酸二烷基酯。

在根據本發明的方法中，在第一反應塔和/或另外的一個或多個反應塔中的轉酯化和/或歧化反應過程中，獲得包括在反應過程中形成的烷基醇(反應的醇)和未轉化的碳酸二烷基酯或者在反應過程中所形成的碳酸二烷基酯的物流，並且較佳在一個或多個物流中以混合物的形式取出。根據本發明，該碳酸二烷基酯(在反應塔中未轉化或者在反應過程中形成)在包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中從在反應過程中所形成的烷基醇(反應的醇)被全部或部分分離。較佳地，在第一反應塔的頂部取出至少一個含有未轉化的碳酸二烷基酯或者在反應過程中所形成的碳酸二烷基酯和在反應過程中所形成的烷基醇的物流，並藉由將其供給到包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中來對其進行分離。

較佳地，在第一反應塔頂部取出的蒸氣混合物(該蒸氣混合物包含碳酸二烷基酯和在反應過程中所形成的烷基醇)在第一反應塔頂部冷凝之後，全部或部分的被供給到包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，來分離碳酸二烷基酯和烷基醇-本文後面稱為一個或多個分離蒸餾塔。特佳地，除去的碳酸二烷基酯被視情況在進一步純化之後，再供

給回到第一反應塔中。

所述碳酸二烷基酯和反應的醇較佳藉由在一個或多個分離蒸餾塔中或者在蒸餾和膜分離的組合中-此後稱作複合(hybrid)方法-藉由蒸餾被分離。

當反應的醇和碳酸二烷基酯形成共沸混合物(例如甲醇和碳酸二甲基酯)時，較佳使用至少兩個階段的方法，例如雙壓力方法、萃取蒸餾、具有低沸點共沸劑的非均相共沸混合物蒸餾、或者複合方法。特佳使用雙壓力方法或者複合方法。非常特佳使用雙壓力方法。這樣的方法原則上是本發明所屬技術領域中具有通常知識者已知的(參見例如 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2007, 第 7 卷, 第 6.4. 和 6.5. 章; Chemie Ingenieur Technik(67)11 /95)。

當反應的醇和碳酸二烷基酯不形成共沸混合物(例如乙醇和碳酸二乙酯)時，分離較佳是在單個分離蒸餾塔中進行。

當反應的醇和碳酸二烷基酯形成共沸混合物時，用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇(反應的醇)的方法步驟的第一分離蒸餾塔的餾出物較佳具有基本上共沸的組成。在這種情況中，其較佳在雙壓力方法供給到至少一個另外的分離蒸餾塔，以低於第一分離蒸餾塔的操作壓力來操作該另外的分離蒸餾塔。由於不同的操作壓力，共沸混合物的位置移向較低比例的反應的醇。從該第二分離蒸餾塔或這些另外的一個或多個分離蒸餾塔獲得的底部產物是反應的醇(以被分離的底部產物總重量為基礎，具有 90 至 100 重量%的純度)，並且獲得的餾出物為基本上共沸的混合物。在非常特佳的具體實施例

中，在較低的操作壓力下運轉的第二分離蒸餾塔或者另外的一個或多個分離蒸餾塔較佳是用第一分離蒸餾塔的一個或多個頂部冷凝器的冷凝熱量來操作的。

所述雙壓力方法，利用雙物質混合物的共沸組成的壓力依賴性。在反應的醇(烷基醇)和碳酸二烷基酯的混合物例如諸如甲醇和碳酸二甲基酯的情況下，隨著壓力的增加，共沸組合物移向更高的反應的醇含量。當這兩種組分的混合物被供給到第一分離蒸餾塔(碳酸二烷基酯塔)時，對於該塔的操作壓力，反應的醇含量低於相應的共沸組合物，獲得的餾出物是具有基本上共沸組成的混合物和並且底部產物是基本上純的碳酸二烷基酯。將如此獲得的共沸混合物供給到另外的分離蒸餾塔(烷基醇塔)。這在比碳酸二烷基酯塔更低的操作壓力下操作。作為結果，共沸混合物的位置移向更低的反應的醇含量。這使得可以，將在碳酸二烷基酯塔中獲得的共沸混合物分離成具有基本上共沸組成的餾出物和基本上純的反應的醇。將烷基醇塔的餾出物在合適的點再供給回到碳酸二烷基酯塔。

烷基醇塔的操作壓力較佳是這樣選擇的：即，可以用碳酸二烷基酯塔的廢熱來操作該塔。操作壓力在 0.1 至 2 bar，較佳在 0.3 和 1 bar 之間。碳酸二烷基酯塔的操作壓力為 1 至 50 bar，較佳在 2 和 20 bar 之間。

圖 1 顯示了藉由雙壓力方法來分離碳酸二烷基酯和反應的醇的說明性反應方式。

一種另外較佳的用於分離反應的醇和碳酸二烷基酯的共

沸混合物的方法是所述複合方法。在複合方法中，雙物質混合物藉由蒸餾和膜方法的組合來進行分離。這利用的是這樣的事實：即，組分由於它們的極性性質和它們不同的分子量可以依靠膜彼此至少部分分離。在反應的醇和碳酸二烷基酯例如甲醇和碳酸二甲基酯的混合物的情況中，當使用合適的膜時，藉由全蒸發或者蒸氣滲透，獲得作為透過物的富含反應的醇的混合物和作為保留物的反應的醇耗盡的混合物。當這些雙組分的混合物被供給到分離蒸餾塔(碳酸二烷基酯塔)時，對於該塔的運行壓力，反應的醇含量低於相應的共沸組合物，與進料相比，獲得的餾出物是具有顯著增加的反應的醇含量的混合物，並且底部產物是基本上純的碳酸二烷基酯。

在由蒸餾和蒸氣滲透組成的複合方法的情況下，餾出物以蒸氣形式從塔中取出。在過熱之後如此獲得的蒸氣混合物視情況供給到蒸氣滲透。該蒸氣滲透是這樣進行的：大致地在保留物側設置塔操作壓力，並在透過物側設置較低的壓力。塔操作壓力是1至50bar，較佳1和20bar之間並更佳2和10bar之間。透過物側的壓力是0.05和2bar之間。這在透過物側提供了富含反應的醇的級分(fraction)，具有以該級分總重量為基礎的至少70重量%，較佳至少90重量%的反應的醇含量。保留物(與塔的餾出物相比，其含有降低的反應的醇含量)視情況被冷凝並再供給到蒸餾塔。

在由蒸餾和全蒸發組成的複合方法的情況下，餾出物以液體形式從塔中取出。將如此獲得的混合物視情況在加熱之後，供給以進行全蒸發。其是這樣進行的：在保留物側設置

的操作壓力等於或高於塔，並在透過物側設置較低的壓力。塔中的操作壓力是 1 至 50bar，較佳 1 和 20bar 之間，更佳 2 和 10bar 之間。透過物側的壓力是 0.05 和 2bar 之間。這在透過物側提供了富含反應的醇的蒸氣級分，其具有以該級分總重量為基礎的至少 70 重量%，較佳至少 90 重量%的反應的醇含量。液體保留物(與塔的餾出物相比，其得到降低的反應的醇含量)被再供給到分離蒸餾塔。透過物的蒸發需要熱量，該熱量可能以不足的程度存在於進行全蒸發的進料流中。因此，依靠全蒸發的膜分離可以視情況地藉由另外的熱交換器進行加熱，這些熱交換器被整合或者視情況地插入多個串聯連接的全蒸發步驟之間。

在複合方法的情況中，碳酸二烷基酯和反應的醇更佳是藉由蒸餾和蒸氣滲透的組合來分離的。

圖 3 顯示了依靠蒸氣滲透藉由複合方法來分離碳酸二烷基酯和反應的醇的說明性的具體實施例。

不考慮所選擇的用於分離碳酸二烷基酯和反應的醇的方法，方法條件（例如壓力和溫度）有利地被選擇使得可以有效地利用冷凝熱量，該冷凝熱量是藉由在另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中和/或在第一反應塔中存在的任意一個或多個中間冷凝器中冷凝來獲得的。

為此目的，在用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的方法步驟中的一個或多個分離蒸餾塔中的操作壓力和因此操作溫度被調整使得所述一個或多個分離蒸餾塔可以全部或者部分地用冷凝熱量來操作，該冷凝熱量是另外的一個或多個反應塔的

一個或多個冷凝器中的和/或在第一反應塔中存在的任意一個或多個中間冷凝器中的冷凝熱量。為此目的，在用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的方法步驟中的一個或多個分離蒸餾塔中的操作壓力較佳被調整使得用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的方法步驟的一個或多個分離蒸餾塔底部中的蒸發溫度低於另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中的和/或在第一反應塔中存在的任意的一個或多個中間冷凝器中的冷凝溫度。

分離反應的醇和碳酸二烷基酯所需的熱量是在 100 和 300°C 之間，較佳 100 和 230°C 之間和更佳 120 和 200°C 之間的溫度進行供應的。為了有效地與第一反應塔的中間冷凝器或者第二反應塔的冷凝器進行熱整合，在另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中的和/或在第一反應塔中存在的任意的一個或多個中間冷凝器中的冷凝在升高 1 至 100°C，較佳 2 至 50°C，更佳 5 至 40°C 的溫度進行。

來自另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器和/或來自第一反應塔中存在的任意的一個或多個中間冷凝器的冷凝熱量可以例如被全部或部分用於預熱供給到一個或多個分離蒸餾塔的進料物流和/或用於加熱一個或多個塔段。在較佳的具體實施例中，來自另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器和/或來自第一反應塔中存在的任意的一個或多個中間冷凝器的冷凝熱量被部分地用於預熱供給到用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的方法步驟的一個或多個分離蒸餾塔的進料物流（一個或多個），並且部分地用於該一個或多個分離

蒸餾塔中底部的蒸發。在根據本發明方法的一個非常較佳的具體實施例中，其中級聯的至少兩個，較佳三個頂部冷凝器被用在第二反應塔的頂部，來自該級聯的第一冷凝器的冷凝熱量被用於蒸發分離碳酸二烷基酯和烷基醇的方法步驟的分離蒸餾塔或第一分離蒸餾塔的底部產物，並且來自該級聯的第二冷凝器的冷凝熱量被用來預熱供給到用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的方法步驟的分離蒸餾塔或第一分離蒸餾塔的進料物流。

所述一個或多個分離蒸餾塔較佳具有用於濃縮反應的醇的精餾段（其具有 5 至 40 個理論塔板），和用於濃縮碳酸二烷基酯的汽提段（其具有 5 至 40 個理論塔板）。

使用來自另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器和如果合適的話來自第一反應塔的一個或多個中間冷凝器的冷凝熱量，使得從過量的碳酸二烷基酯中分離反應的醇可以以顯著降低的能耗來進行。轉酯化步驟中的冷卻性能可以降低到相同的程度。因此，與先前技術的方法相比，根據本發明方法的一種顯著優點是製備碳酸二芳基酯和/或碳酸烷基芳基酯中能耗的顯著降低。同時，該方法可以以簡單的設備來進行，這是因為由於使用塔裝置，因此不需要複雜的具有多個分開的串聯反應區的反應器佈置。

根據本發明，將包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物供給到的至少一個另外的方法步驟中用於在至少一個蒸餾塔中純化，在本文後面也將所述蒸餾塔稱為第一碳酸二芳基酯蒸餾塔，包括在

塔上部中的至少一個精餾段和在塔下部中的至少一個汽提段。較佳從該第一碳酸二芳基酯蒸餾塔取出包含碳酸二芳基酯的側線物流。另外較佳地，包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物包含具有沸點在碳酸二芳基酯的沸點與在製備碳酸二芳基酯的過程中作為中間體形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物作為雜質，其在另外的側線物流中從所述碳酸二芳基酯蒸餾塔中取出並且視情況地被再循環到所述反應塔中或步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔之一中。

較佳地，從步驟(b)在所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物—也稱作粗碳酸二芳基酯—包含 10 至 90 重量%，更佳 20 至 80 重量%，最佳 40 至 80 重量%的碳酸二芳基酯，和 5 至 90 重量%，更佳 5 至 60 重量%，最佳 5 至 40 重量%的碳酸烷基芳基酯，1 至 90 重量%，更佳 1 至 50 重量%，最佳 1 至 30 重量%的芳香族羥基化合物，0 至 5 重量%，更佳 0 至 2 重量%，最佳 0 至 0.5 重量%的高沸點次級組分，0 至 5 重量%，更佳 0.0001 至 2 重量%，最佳 0.0001 至 1 重量%的中沸點次級組分，以及 0.01 至 10 重量%，更佳 0.1 至 5 重量%，最佳 1 至 5 重量%的催化劑，其中，在待純化的碳酸二芳基酯中所有上述組分的總和合計為 100 重量%。所述重量百分比分別以基於待純化的粗碳酸二芳基酯的總重量為基礎。

藉由根據本發明的方法，較佳可以獲得這樣的碳酸二芳基酯，以純化後的碳酸二芳基酯的總重量為基礎，其純度，也

就是說，純碳酸二芳基酯的含量為 99 至 100 重量%，更佳 99.5 至 100 重量%，最佳 99.9 至 100 重量%。

在第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的側線物流中取出的碳酸二芳基酯可以以液體或蒸氣的形式取出。在第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的側線物流中取出的碳酸二芳基酯較佳以蒸氣形式取出。然而，在較佳的具體實施例中，可以較佳在側線物流中以液體形式取出碳酸二芳基酯，更具體地是由於結構的原因。

第一碳酸二芳基酯蒸餾塔具有至少兩個工段，也就是說，在塔上部中的精餾段和在塔下部中的汽提段。第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的精餾段可以較佳分成下精餾段和上精餾段。另外較佳地，第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的汽提段可以分成下汽提段和上汽提段。

在根據本發明方法的一個較佳具體實施例中，在具有至少三個工段的至少一個碳酸二芳基酯蒸餾塔中，進行包含碳酸二芳基酯並且在所述反應塔中或者在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物的純化。這些至少三個工段是至少一個精餾段和至少一個汽提段，所述汽提段分成下汽提段和上汽提段。更佳地，具有精餾段和汽提段（汽提段分成下汽提段和上汽提段）的第一碳酸二芳基酯蒸餾塔具有四個工段，該精餾段也分成下精餾段和上精餾段。

總的來說，較佳第一碳酸二芳基酯蒸餾塔具有的總的分離性能為 3 至 160，更佳 10 至 90，最佳 13 至 50 個理論塔板。較佳上精餾段具有的分離性能為 0 至 40，更佳 1 至 20，最佳 1 至 10 個理論塔板，下精餾段較佳 1 至 40，更佳 5 至 20，

最佳 5 至 15 個理論塔板，上汽提段較佳 1 至 40，更佳 2 至 30，最佳 5 至 20 個理論塔板，並且下汽提段較佳 1 至 40，更佳 2 至 20，最佳 2 至 15 個理論塔板。

在塔底部較佳在 100 至 300°C，較佳 150 至 240°C，更佳 180 至 230°C 的溫度範圍內進行蒸發。在塔頂部蒸氣冷凝可以在一個或多個階段中，較佳在一個或兩個階段中，較佳在 40 至 250°C，較佳 50 至 200°C，更佳 60 至 180°C 的溫度範圍內進行。

較佳在 1 至 1000 mbar (絕對)，更佳 1 至 100 mbar (絕對)，最佳 5 至 50 mbar (絕對) 的頂部壓力下操作第一碳酸二芳基酯蒸餾塔。回流比較佳為 0.1 至 10，更佳 0.5 至 5，最佳 0.5 至 2。

在根據本發明方法的較佳具體實施例中，第一碳酸二芳基酯蒸餾塔可以為分隔壁塔。

分隔壁塔同樣適用於將混合物分離成三個級分，也就是說，頂部產物、底部產物和高純度的側線物流。分隔壁塔具有通常垂直的分隔壁，其對於側線物流將進料側與出料側分離。較佳分隔壁在塔的整個長度上是不連續的。通常，在分隔壁上面也有精餾段，在分隔壁下面也有汽提段。在分隔壁部分中，在用於側線物流的進料側和出料側，均較佳有至少兩個工段。在進料側，上工段用來減少進料中存在的高沸點化合物，並且下工段用來減少進料中存在的低沸點化合物。在側線物流的出料側，同樣存在高於出料點的上工段，其用來從精餾段減少低沸點化合物。設置在出料點下面的下工段

用來減少來自分隔壁下面的汽提段的高沸點化合物。

從精餾段流出的液體的分配由具體分離任務的要求支配，並且可以被結構和控制技術手段兩者影響。這同樣適用於來自汽提段的蒸氣物流。

分隔壁塔是本發明所屬技術領域中具有通常知識者已知的，並且在例如 DE-A 33 02 525 或 DE-A 199 14 966 中有描述。

除了在塔上部中的至少一個精餾段和在塔下部中的至少一個汽提段之外，較佳分隔壁塔在每種情況下在分隔壁的進料側和在分隔壁的出料側具有上和下工段，進料和出料各自在上與下工段之間進行。

在根據本發明方法的特佳的具體實施例中，分隔壁塔的精餾段具有兩個工段，也就是說，下精餾段和上精餾段。

在根據本發明方法的非常特佳的具體實施例中，分隔壁塔具有至少七個工段，包括在塔下部中的至少一個汽提段，在每種情況下在分隔壁的進料側和在分隔壁的出料側的上和下工段，和在塔上部中的上和下精餾段。

在這種分隔壁塔中較佳在塔的縱向設置分隔壁。其阻止在進料側與出料側之間的蒸氣和液體質傳。

可以在分隔壁的出料側以液體或蒸氣的形式取出純化後的碳酸二芳基酯。在塔設計中，在一些情況下，出料的類型可以顯著影響塔中分隔壁的設置。在每種情況下，可以在塔中將分隔壁設置為移向出料側或移向進料側，從而與另一側相比，減小或增加特定側的橫截面。在分隔壁出料側以蒸氣的形式取出純化後的碳酸二芳基酯的情況下，塔的出料側的

橫截面較佳大於進料側的橫截面，也就是說，更多蒸氣從汽提段進入出料側。在分隔壁出料側以液體的形式取出純化後的碳酸二芳基酯的情況下，塔的進料側的橫截面較佳等於出料側的橫截面。

這種分隔壁塔的上精餾段較佳具有的分離性能為 0 至 40，更佳 1 至 20，最佳 1 至 10 個理論塔板，下精餾段為較佳 1 至 40，更佳 5 至 20，最佳 5 至 15 個理論塔板，汽提段較佳 1 至 40，更佳 2 至 20，最佳 2 至 15 個理論塔板。在分隔壁進料側的上工段和下工段以及在分隔壁出料側的上工段和下工段較佳各自具有的分離性能為 1 至 40，更佳 2 至 20，最佳 5 至 20 個理論塔板。

第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物具有的碳酸二芳基酯殘餘含量小於 95 重量%，較佳小於 90 重量%，更較佳小於 75 重量%。

為了防止催化劑損失，第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物可以被全部或部分地，較佳到至少 50 重量%的程度，更佳到至少 80 重量%的程度，最佳到至少 90 重量%的程度，再循環回到從至少一種碳酸二烷基酯和至少一種芳香族羥基化合物的轉酯化反應。第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物的剩餘部分可以供給到後處理階段，在本文後面稱為殘餘物濃縮，用於濃縮殘餘物和部分地回收仍存在於第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物中的碳酸二芳基酯。在所述方法的一個具體實施例中，可以將在殘餘物濃縮中回收的碳酸二芳基酯以液體或蒸氣的形式，較佳以蒸氣的形式，再供給回到第一

碳酸二芳基酯蒸餾塔。來自殘餘物濃縮的經濃縮的殘餘物可以從該方法中排出或送至用於回收催化劑另外的後處理階段。因此，從方法階段 (e) 的至少一個碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物，可以較佳獲得包含催化劑的物流，該物流全部或部分地視情況地在進一步的純化之後再循環回到該方法中，較佳再循環回到方法步驟(a)中。這可以避免昂貴催化劑的損失和期望的碳酸二芳基酯的損失，因此，額外地可以將根據本發明的方法設置得更加經濟可行。

在根據本發明方法的一個較佳具體實施例中，

(f) 從方法步驟(e)的至少一個碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物獲得包含催化劑的物流，並將其全部或部分地視情況在進一步的純化之後，再循環回到該方法中，較佳再循環回到方法步驟(a)中，

(g) 從方法步驟(e)的至少一個碳酸二芳基酯蒸餾塔獲得包括芳香族羥基化合物和碳酸烷基芳基酯之物流，並將其全部或部分地再循環回到該方法中，較佳再循環回到方法步驟(a)或(b)中，以及

(h) 將具有沸點高於碳酸二芳基酯的沸點的化合物和沸點在碳酸二烷基酯的沸點與在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物，全部或部分地從所述方法中、一起或彼此獨立地從方法步驟(e)的至少一個碳酸二芳基酯蒸餾塔中排出。

在(h)下面描述的排出可以較佳作為從至少一個碳酸二芳基酯蒸餾塔精餾段的液體側線物流和/或該塔的餾出物的子

物流進行。

根據本發明，包含一種或多種芳香族羥基化合物並且從(b)的至少一個反應塔的頂部取出的蒸氣，如果合適的話在至少一個冷凝器中冷凝之後，全部或部分地供給包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟，其除去沸點在碳酸二烷基酯的沸點與在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物—在本文後面也稱為中沸點次級化合物。在用於除去沸點在碳酸二烷基酯的沸點與在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物的這種方法步驟中採用的一個或多個蒸餾塔在本文後面也稱為中間沸點化合物蒸餾塔。

在根據本發明方法的一個較佳具體實施例中，包含一種或多種芳香族羥基化合物並且從(b)的至少一個反應塔的頂部取出的蒸氣，如果合適的話在至少一個冷凝器中冷凝之後，供給到包括至少兩個中間沸點化合物蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，第一中間沸點化合物蒸餾塔的底部產物供給到第二中間沸點化合物蒸餾塔中。

較佳地，將從用於除去沸點在碳酸二烷基酯的沸點和在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物的一個或多個方法步驟，從包含一種或多種芳香族羥基化合物並且全部或部分地在(b)的至少一個反應塔的頂部取出的蒸氣，視情況地在至少一個冷凝器中冷凝之後，獲得的一種或多種芳香族羥基化合物，再供給回到第一反應塔。在所述除去之後獲得的所述一種或多種芳香族羥基化合物較

佳作為底部產物從第一並且唯一的中間沸點化合物蒸餾塔取出，或作為側線物流或底部產物從第二或另外的中間沸點化合物蒸餾塔取出。

較佳，在第一中間沸點化合物蒸餾塔的頂部取出的產物包含碳酸二烷基酯，並且被全部或部分地供給到用於除去烷基醇的包括至少一個分離蒸餾塔的方法步驟(c)中。

在一個較佳的具體實施例中，在一個或多個第一中間沸點化合物蒸餾塔中，將反應的醇、碳酸二烷基酯和視情況地一部分所述中沸點次級組分作為頂部產物除去(參見，例如，圖6)。在這種情況下，該塔較佳具有這樣的精餾段和汽提段，其中，精餾段具有5至40個理論塔板並且用於濃縮反應的醇和碳酸二烷基酯，汽提段具有5至40個理論塔板並且用於濃縮中沸點次級化合物。操作壓力較佳在0.05和3 bar(絕對)之間，更佳在0.1和2 bar(絕對)之間，最佳在0.5和1.5 bar(絕對)之間。回流比較佳為0.1至10，更佳0.5至5，最佳0.5至2。

在第一中間沸點化合物蒸餾塔的上述較佳具體實施例的情況下，芳香族羥基化合物作為底部產物或側線物流取出，更佳作為側線物流，具有沸點高於芳香族羥基化合物的中沸點次級化合物在底部，並且具有沸點低於芳香族羥基化合物的中沸點次級化合物作為餾出物取出。在該較佳具體實施例的情況下，該塔較佳具有這樣的精餾段和汽提段，其中，精餾段具有至少一個工段並且其分離性能為5至40個理論塔板，汽提段較佳具有至少一個工段，更佳具有至少兩個工段，

其分離性能為 5 至 60 個理論塔板。操作壓力較佳在 0.05 和 3 bar(絕對)之間，更佳在 0.1 和 2 bar(絕對)之間，最佳在 0.5 和 1.5 bar(絕對)之間。回流比較佳為 1 至 1000，更佳 10 至 500，最佳 50 至 200。

在第二中間沸點化合物蒸餾塔的一個特佳具體實施例的情況下，將芳香族羥基化合物作為蒸氣側線物流取出。在該蒸氣側線物流的冷凝中獲得的熱量可以用於產生熱載體介質或直接用於加熱用於製備碳酸二芳基酯的其他方法步驟。

在一個進一步的較佳具體實施例中，在具有分隔壁塔的第二中間沸點化合物蒸餾塔中除去芳香族羥基化合物（參見，例如，圖 12）。在根據本發明方法的這樣的具體實施例的情況下，該分隔壁塔較佳具有至少 6 個工段，包括在塔下部中的至少一個汽提段，在每種情況下在分隔壁的進料側和在分隔壁的出料側的上和下工段，和在塔上部中的精餾段。較佳所述工段具有的分離性能為 5 至 40 個塔板，並且所述工段在它們的分離性能方面可以彼此不同。

在這種分隔壁塔中較佳在塔的縱向設置分隔壁。其阻止在進料側與出料側之間的蒸氣和液體質傳。

當碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物形成最高共沸混合物時，不同的分離順序對除去中沸點次級化合物可能是有利的。在第一中間沸點化合物蒸餾塔的這樣一個進一步的具體實施例中，將反應的醇、碳酸二烷基酯和中沸點次級化合物作為餾出物取出，並且將碳酸二烷基酯和芳香族羥基化合物的共沸混合物作為底部產物取出。

在該具體實施例的情況下，第一中間沸點化合物蒸餾塔較佳具有這樣的精餾段和汽提段，精餾段具有至少一個工段並且分離性能為 5 至 40 個理論塔板，汽提段具有至少一個工段並且分離性能為 5 至 40 個理論塔板。操作壓力較佳在 0.05 和 3 bar(絕對)之間，更佳在 0.1 和 2bar(絕對)之間，最佳在 0.1 和 1.5bar(絕對)之間。較佳回流比為 0.1 至 10，較佳 0.2 至 5，更佳在 0.4 至 2。

在將碳酸二烷基酯、反應的醇和中沸點次級化合物作為第一中間沸點化合物蒸餾塔的餾出物除去的情況下，較佳將該中沸點次級化合物作為底部產物在第二中間沸點化合物蒸餾塔中除去。在這種情況下，從該第二中間沸點化合物蒸餾塔獲得的餾出物是反應的醇和碳酸二烷基酯的混合物。在該具體實施例的情況下，該第二中間沸點化合物蒸餾塔較佳同樣具有這樣的精餾段和汽提段，精餾段具有至少一個工段並且分離性能為 5 至 40 個理論塔板，汽提段具有至少一個工段並且分離性能為 5 至 40 個理論塔板。操作壓力較佳在 0.05 和 10bar(絕對)之間，更佳在 0.05 和 2bar(絕對)之間，最佳在 0.08 和 1 bar(絕對)之間。較佳回流比為 0.1 至 10，更佳 0.2 至 5，更佳在 0.4 至 2。

在根據本發明方法的較佳具體實施例中，在該方法中採用的至少一個反應塔和/或在該方法中採用的至少一個蒸餾塔可以具有一個或多個整合到塔中的頂部冷凝器，其中，從塔至一個或多個頂部冷凝器的蒸氣管線的直徑 (d)與所述塔的塔直徑 (D)的 d/D 比在 0.2 至 1 的範圍內，較佳在 0.5 至 1

的範圍內。在一個特佳的具體實施例中，可以將頂部冷凝器整合到蒸餾塔中，從而在蒸餾塔與頂部冷凝器之間不需要蒸氣管線。在這種情況下 d/D 比為 1。在這種情況下，在進入頂部冷凝器之後，在一些情況下也可以將塔橫截面根據冷凝的進展調整。這種較佳具體實施例分段並且以說明碳酸二芳基酯蒸餾塔的方式示於圖 5a 和 5b 中。相應的設置也可以用於該方法採用中的其他蒸餾塔和/或反應塔。較佳地，所述方法中採用的多個反應塔和/或蒸餾塔具有上述頂部冷凝器之一。

在圖 5a 所示的具體實施例中，塔直徑在冷凝部分保持不變。從精餾段上升排出的蒸氣(70)，如果存在的話較佳上精餾段 K_NVT ，在整合的一個或多個頂部冷凝器 K_NC_{1-N} 中冷凝。一部分冷凝物作為回流(71)引回到上部塔工段。剩餘部分的冷凝物作為餾出物(72)從塔排出。在塔頂部取出惰性和/或未冷凝的蒸氣(73)。

在一些冷凝器類型中，可變地構建塔橫截面可能是有利的。當例如，從下往上引導待冷凝的蒸氣時，蒸氣量在向上的方向降低。在塔頂部方向的塔直徑的減小允許蒸氣可用的塔橫截面調節為適應在向上的方向減小的蒸氣量。這樣的具體實施例藉由實例示於圖 5b 中。在這種情況下，不是必需要在頂部取出未冷凝的蒸氣。例如，當選擇其中從頂部將板束(plate bundle)或管束(tube bundle)插入塔的結構時，未冷凝的蒸氣的出料點可以也可以在側面。

在根據本發明方法的較佳具體實施例中，處理熔點高於

30°C，較佳高於 40°C 的混合物的管線和單元可以被加熱到高於該熔點的溫度，較佳加熱到比該熔點高大於 1°C 的溫度，更較佳加熱到比該熔點高大於 5°C 的溫度。這防止固體在這些管線和單元中沉澱，並且極大地簡化了相應的系統在停車之後的重啟。

根據本發明的方法較佳連續進行。

圖 1 尤其顯示了第一反應塔 K_1 ，其中兩種反應物物流，即包含芳香族羥基化合物的物流 16 和包含碳酸二烷基酯的物流 15 以逆流轉酯化的方式彼此逆流地被引入到反應區 RZ 的部分中，並且轉化成碳酸烷基芳基酯和少量的碳酸二芳基酯。

特別是在連續方法的情況下，除了碳酸二烷基酯，含有碳酸二烷基酯的物流 15 還可以包含部分的芳香族羥基化合物、在反應中獲得的脂肪族羥基化合物 R^1 -OH 和/或 R^2 -OH(反應的醇)、非常少量的在轉酯化中獲得的碳酸烷基芳基酯和/或碳酸二芳基酯、和在反應中形成的不期望的次級組分。含有碳酸二烷基酯的物流 15 可以包含例如 0 至 5 重量%、較佳 0.05 至 3 重量%和更佳 0.05 至 2 重量%的反應的醇，0 至 40 重量%、較佳 0 至 10 重量%、更佳 0 至 5 重量%的芳香族羥基化合物，0 至 5 重量%碳酸烷基芳基酯，0 至 5 重量%碳酸二芳基酯和 0 至 5 重量%的在反應中得到的其他次級化合物(例如烷基芳基醚)或者已經存在於反應物中的雜質，每種情況下都是以含有碳酸二烷基酯的物流的總重量為基礎。含有碳酸二烷基酯的物流 15 較佳以含有碳酸二烷基酯的物流總重

量為基礎包含 50 至 100 重量%的碳酸二烷基酯，其中上述單個組分的比例的總和是 100 重量%。特別是在連續方法中，除了芳香族羥基化合物，含有芳香族羥基化合物的物流 16 還可以包含部分的碳酸二烷基酯、在轉酯化中獲得的碳酸烷基芳基酯和/或碳酸二芳基酯、以及非常少量的反應的醇和在反應中形成的不期望的副產物。例如，碳酸二烷基酯的含量可以是 0 至 50 重量%，反應的醇的含量是 0 至 10 重量%，較佳 0 至 5 重量%，碳酸烷基芳基酯的含量和碳酸二芳基酯的含量在各種情況下是 0 至 10 重量%，較佳 0 至 5 重量%，和不期望的副產物的含量是 0 至 5 重量%，較佳 0 至 1 重量%，每種情況下都是以含有芳香族羥基化合物的物流的總重量為基礎。催化劑可以另外地和含有芳香族羥基化合物的物流 16 一起供給到反應塔。在這種情況中，催化劑的含量以含有芳香族羥基化合物的物流總重量為基礎較佳是 0 至 5 重量%。較佳，含有芳香族羥基化合物的物流 16 以該含有芳香族羥基化合物的物流的總重量為基礎包含 50 至 100 重量%芳香族羥基化合物，其中上述單個組分的比例的總和是 100 重量%。

在其被引入到塔 K_1 中之前，含有碳酸二烷基酯的物流 15 被部分或者完全蒸發並視情況過熱。含有芳香族羥基化合物的物流 16 在它被引入到塔 K_1 之前被加熱並視情況同時部分蒸氣化。在每種情況下，在蒸發和視情況過熱之後或加熱之後，反應物物流 17 和 18 被彼此逆流地導入到反應區 K_1RZ 中，也就是說，含有芳香族羥基化合物的物流 18 以經加熱的、主要為液體的形式在反應區 K_1RZ 的上端送入，而含有

碳酸二烷基酯的物流 17 主要以氣態或者視情況輕微過熱的形式在反應區 K_1RZ 的下端送入。在反應中獲得的脂肪族羥基化合物 R^1-OH 和/或 R^2-OH 以蒸氣形式(19)在塔的頂部與未轉化的碳酸二烷基酯一起被抽出，並且較不易揮發的碳酸烷基芳基酯與未轉化量的芳香族羥基化合物、碳酸二芳基酯和任意的其他非揮發性的化合物一起作為 K_1 的液體底部產物(6)被除去。建立期望的溫度分佈(temperature profile)所需的能量尤其可以藉由一個或多個蒸發器 K_1E_{1-N} 在塔底部完成。為此目的，從汽提段 K_1AT 流出的（或者不存在汽提段時，從反應區 K_1RZ 流出的）液體混合物(20)是被部分蒸氣化的。取決於蒸發器的構造，在該蒸發器的出口僅獲得蒸氣或者蒸氣—液體混合物(物流 21)。存在於物流 21 中的蒸氣被從下面供給到汽提段(K_1AT)，或者如果不存在汽提段，則其被從下面供給到反應區 K_1RZ 。在反應區部分中熱量可以藉由另外的中間蒸發器 $K_1E_{RZ_{1-N}}$ 提供。在位於反應區 K_1RZ 和蒸發器 K_1E_{1-N} 之間的汽提段 K_1AT 中，濃縮所形成的碳酸烷基芳基酯和碳酸二芳基酯，在該過程中，由於碳酸二烷基酯的耗盡，早在塔 K_1 的這個部分中，碳酸烷基芳基酯到碳酸二芳基酯的歧化反應已經開始達到提高的程度。

在一個或多個精餾段中，所述精餾段存在於一個或多個冷凝器 K_1C_{1-N} 與反應區 K_1RZ 之間，將在反應中所形成的脂肪族羥基化合物(反應的醇)和過量的碳酸二烷基酯濃縮。這應該在餾出物 4 中建立 0-40 重量%，較佳 0-10 重量%，更佳 0-5 重量%的一種或多種芳香族羥基化合物的含量，以餾出物 4

的總重量為基礎。所述精餾段被分為至少兩個工段，上和下精餾段，在這種情況下，一個或多個中間冷凝器 K_1IC_{1-N} ，較佳至少一個中間冷凝器 K_1IC_1 存在於上精餾段 K_1VT_N 與下精餾段 K_1VT_1 之間。這個或這些中間冷凝器 K_1IC_{1-N} 或者該中間冷凝器 K_1IC_1 冷凝從下精餾段 K_1VT_1 上升出來的蒸氣 22 的一部分。進入到一個或多個中間冷凝器 K_1IC_{1-N} ，較佳進入到至少一個中間冷凝器 K_1IC_1 的蒸氣混合物 22 較佳含有 10-80 重量%芳香族羥基化合物。由於比較大量的芳香族羥基化合物，因此一個或多個中間冷凝器 K_1IC_{1-N} 中的冷凝溫度顯著高於頂部冷凝器 K_1C_{1-N} 中的冷凝溫度(N: 冷凝器視情況是多級的)。根據操作壓力和濃度分佈的位置，一個或多個中間冷凝器中的冷凝溫度可以較佳是 100 至 300°C，更佳 120 至 250°C，最佳 150 至 240°C，並且在頂部冷凝器中較佳是 0 至 250°C，更佳 40 至 200°C。在一個或多個中間冷凝器 K_1IC_{1-N} 中獲得的冷凝物 23 和從位於中間冷凝器上方的上精餾段 K_1VT_N 流出的液體 24 被導入下精餾段 K_1VT_1 。所述一個或多個中間冷凝器下游的蒸氣混合物進入上精餾段 K_1VT_N 。來自上精餾段 K_1VT_N 的蒸氣 19 在一個或多個冷凝器 K_1C_{1-N} 中被非常充分地冷凝，以及冷凝物部分作為回流(25)被再供給到上精餾段 K_1VT_N ，並且部分作為餾出物物流 4 被除去。餾出物物流 4 基本上包含過量使用的碳酸二烷基酯和相應的在反應中形成的烷基醇(反應的醇) R^1-OH 和/或 R^2-OH ，以及視情況的少量的芳香族羥基化合物。來自一個或多個冷凝器 K_1C_{1-N} 的殘餘蒸氣混合物被作為蒸氣物流 26 取出。

如上面對根據本發明方法所描述的(圖 1 和 14 中未示出), 在一個或多個中間冷凝器 K_1IC_{1-N} , 較佳在至少中間冷凝器 K_1IC_1 中釋放的冷凝熱量可以直接或者間接再循環回到所述方法中。

在根據本發明方法的一個較佳具體實施例中, 在一個或多個中間冷凝器 K_1IC_{1-N} , 較佳至少中間冷凝器 K_1IC_1 中獲得的冷凝熱量被用於加熱熱載體介質。該熱載體介質接下來用於蒸發和過熱在反應塔 K_1 的逆流轉酯化中所用的含有碳酸二烷基酯的物流 15。該較佳的具體實施例是間接使用冷凝熱量。

圖 2 顯示了在至少一個中間冷凝器的存在下在第一反應塔中轉酯化的另一個較佳具體實施例。在該情況下, 將一個或多個中間冷凝器構建在第一反應塔外面。含有碳酸二烷基酯的物流 15 的加熱、蒸發和視情況的過熱同樣發生在所述中間冷凝器中。在該情況下, 下精餾段 K_1VT_1 的蒸氣混合物 22 被導入一個或多個中間冷凝器 K_1IC_{1-N} , 較佳被導入到至少一個中間冷凝器 K_1IC_1 , 在這裏它部分地冷凝。獲得的冷凝物 23 再供給回到下精餾段 K_1VT_1 , 並將未冷凝的蒸氣導入上精餾段 K_1VT_N 。圖 2 所示的方法的其他部分對應於圖 1 所示的方法。因此上文中給出的對圖 1 的解釋類似地適用於圖 2。

根據圖 1, 第一反應塔 K_1 的底部產物 6 被供給到第二反應塔 K_2 。這可以包含 0-60 重量%碳酸二芳基酯、5-80 重量%碳酸烷基芳基酯、5-95 重量%的芳香族羥基化合物、1-80 重量%碳酸二烷基酯、0-5 重量%催化劑和 0-5 重量%在反應中獲得的其他次級化合物(例如烷基芳基醚)或者已經存在於反

應物中的雜質，每種情況下都以底部產物物流 6 的總重量為基礎。所述百分比係以底部產物物流 6 的總重量為基礎，上述的單個組分的比例的總和為 100 重量%。

除了第一反應塔的底部產物之外，至少一種另外的含碳酸烷基芳基酯的物流 9 也可以額外被供給到第二反應塔。這種物流 9 可以源自例如用於純化碳酸二芳基酯的後處理步驟，例如碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_3 。

它可以包含 0-10 重量%碳酸二芳基酯、10-100 重量%碳酸烷基芳基酯、0-90 重量%芳香族羥基化合物、0-20 重量%碳酸二烷基酯和 0-20 重量%在反應中得到的其他次級化合物(例如烷基芳基醚)或者已經存在於反應物中的雜質，在每種情況下都以該含有碳酸二烷基酯的物流的總重量為基礎。所述百分比係以物流 9 的總重量為基礎，上述的單個組分的比例的總和為 100 重量%。

物流 6 和 9 被供給到第二反應塔的反應區 K_2AT 。

在轉酯化中所獲得的反應的醇 R^1-OH 和/或 R^2-OH 以蒸氣形式(27)在塔頂部 K_2 與未轉化的碳酸二烷基酯或者歧化反應中所釋放的碳酸二烷基酯，以及未轉化的芳香族羥基化合物一起被取出，並且較不易揮發的碳酸二芳基酯在第二反應塔 K_2 底部作為液流(8)與未轉化的一定量的芳香族羥基化合物、碳酸烷基芳基酯和可能存在的其他非揮發性的化合物一起被取出。

建立期望的溫度分佈所需的能量尤其可以藉由一個或多個蒸發器 K_2E_{1-N} 在塔底部提供。為此目的，由反應區流出的

液體混合物(28)被部分蒸發。根據蒸發器的構造，在該蒸發器的出口僅僅獲得蒸氣或者蒸氣—液體混合物(物流 29)。存在於物流 29 中的蒸氣被從底部供給到汽提段(K_2AT)，其同時也充當反應區並由多個工段組成。在反應區部分中另外的中間蒸發器 $K_2E_AT_{1-N}$ 可供給熱量。在反應區 K_2AT 中和在蒸發器 K_2E_{1-N} 中，反應(轉酯化和/或較佳地歧化反應)以及所形成的低沸點反應產物(反應的醇和碳酸二烷基酯)和芳香族羥基化合物的除去都得以發生。

在存在於一個或多個冷凝器 K_2C_{1-N} 與反應區 K_2AT 之間的精餾段 K_2VT 中，高沸點化合物例如碳酸烷基芳基酯或者碳酸二芳基酯的含量被減少。這較佳在餾出物 3 中以餾出物 3 總重量為基礎建立 0 至 20 重量%，較佳 0 至 5 重量%，更佳 0 至 2 重量%的碳酸烷基芳基酯含量。所述精餾段可以類似於第一反應塔構造有一個或多個中間冷凝器。但是，在圖 1 和 14 中所示的較佳具體實施例中， K_2 的精餾段被構造成不具有一個或多個中間冷凝器。

在一種非常特佳的具體實施例中，位於 K_2 頂部的一個或多個冷凝器 K_2C_{1-N} (級聯的冷凝器)冷凝從精餾段 K_2VT 上升排出的蒸氣 27 的一部分。進入一個或多個冷凝器 K_2C_{1-N} 的蒸氣混合物 27 較佳包含 10 至 90 重量%芳香族羥基化合物。由於比較大量的芳香族羥基化合物，因此一個或多個冷凝器 K_2C_{1-N} 中的冷凝溫度高。根據操作壓力和蒸氣混合物 27 的組成物，一個或多個冷凝器中的冷凝溫度較佳可以在 100 至 300°C，更佳 120 至 250°C，最佳 150 至 240°C 的範圍中。將

冷凝物部分地作為回流 30 再供給回到精餾段 K_2VT 並部分地作為餾出物物流 3 而取出。

餾出物物流 3 基本上包含芳香族羥基化合物和少量反應的醇，該反應的醇較佳是 0 至 5 重量%，並且餾出物物流 3 可以再供給回到第一反應塔的反應物物流中。

第一反應塔的餾出物(4)，視情況與含有反應的醇和碳酸二烷基酯的另外的物流(5 和/或 12)，視情況在加熱和/或部分蒸發之後，一起被供給到蒸餾塔 K_5 (碳酸二烷基酯蒸餾塔)來分離碳酸二烷基酯和形成的反應的醇，所形成的含有碳酸二烷基酯的物流 11 被再供給回到送至第一反應塔的含有碳酸二烷基酯的進料物流 15 中，並將除去的反應的醇(10)從該方法中排出。物流 5 可以源自例如進一步的純化或者副產物除去步驟，例如 K_7 中的中沸點次級化合物的除去。

如果反應的醇和碳酸二烷基酯形成共沸混合物，則從蒸餾塔 K_5 獲得的餾出物(13)較佳是近似共沸的混合物。因此需要至少一個另外的分離步驟來完全分離反應的醇與碳酸二烷基酯。

如果反應的醇和碳酸二烷基酯不形成共沸混合物，則所獲得的餾出物較佳是含量是 95 至 100 重量%的反應的醇。

從蒸餾塔 K_5 取出的底部產物是含有碳酸二烷基酯的混合物（具有小於 5 重量%的反應的醇）。

碳酸二烷基酯蒸餾塔 K_5 具有用於濃縮反應的醇的較佳具有 5 至 40 個理論塔板的精餾段，和用於濃縮碳酸二烷基酯的較佳具有 5 至 40 個理論塔板的汽提段。

碳酸二烷基酯蒸餾塔中的蒸餾所需的能量尤其可以藉由一個或多個蒸發器 K_5E_{1-N} 在該塔底部提供。在汽提段 K_5AT 部分中熱量可以藉由另外的中間蒸發器 K_5E_{AT1-N} 供給。

一個或多個冷凝器 K_5C_{1-N} 冷凝從精餾段 K_5VT 上升排出的蒸氣 31。冷凝物部分地作為回流 32 被再供給回到精餾段 K_5VT ，並且部分地作為餾出物物流 13 而取出。

餾出物物流 13 包含基本上共沸組成物的反應的醇和碳酸二烷基酯。當反應的醇和碳酸二烷基酯不形成共沸混合物時，獲得的餾出物為基本上純的反應的醇。

碳酸二烷基酯蒸餾塔(K_5)中的操作壓力被調整使得該塔可以用來自轉酯化方法的廢熱來操作。為此目的較佳使用來自第一反應塔的中間冷凝器和/或來自第二反應塔的一個或多個冷凝器的冷凝熱量。較佳調整塔 K_5 中的操作壓力使得塔 K_5 底部的蒸發溫度低於第一反應塔的中間冷凝器中的冷凝溫度和/或第二反應塔的一個或多個冷凝器中的冷凝溫度。

如果反應的醇和碳酸二烷基酯在蒸餾塔 K_5 中的條件下形成共沸混合物，則其可以依靠夾帶劑(entraining agent)或者萃取精餾、藉由雙壓力方法或者藉由精餾和膜分離的組合來分離。特佳採用雙壓力方法分離反應的醇與碳酸二烷基酯，這同樣參考圖 1 藉由舉例說明。

如果蒸餾塔 K_5 的餾出物具有共沸組成物，則將它供給到另外的塔(反應的醇蒸餾塔；在圖 1 和 14 中的 K_6)，其在低於蒸餾塔 K_5 的操作壓力下運行。由於不同的操作壓力，共沸混合物的位置移向更低比例的反應的醇。在蒸餾塔 K_6 中獲得

的底部產物 10 是具有 90-100 重量%純度的反應的醇，從塔 K_6 獲得的餾出物是一種基本上共沸的混合物。在一種特佳的具體實施例中，塔 K_6 (其在更低的操作壓力下運行) 是用塔 K_5 的一個或多個頂部冷凝器的冷凝熱量來操作的。

反應的醇蒸餾塔 K_6 具有用於濃縮反應的醇的具有 5-40 個理論塔板的精餾段 K_6VT ，和用於濃縮碳酸二烷基酯的具有 5-40 個理論塔板的汽提段 K_6AT 。

另外較佳地，由反應的醇和碳酸二烷基酯組成的共沸混合物還可以依靠精餾和膜分離相組合形成的複合方法來分離 (參見圖 3)。在這種情況下，將 K_5 的餾出物供給到膜分離 M ，在上文中已經對其不同的具體實施例進行了描述。在這種情況下，在透過物側獲得了級分 37 並在冷凝器 MPC 中進行冷凝，級分 37 富含反應的醇並具有至少 70 重量%，較佳至少 90 重量%的反應的醇含量，以該級分的總重量為基礎。將保留物 35 在冷凝器 MRC 中進行冷凝並較佳再供給回到蒸餾塔 K_5 (36)，該保留物 35 與塔 K_5 的餾出物相比含有降低的反應的醇含量。

圖 7 藉由實例顯示了根據本發明方法的一個特佳的變體，其用於純化包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物。該較佳具體實施例的第一碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_3 具有個四工段，下汽提段 (K_3AT_2) 和上汽提段 (K_3AT_1)，以及下精餾段 (K_3VT_2) 和上精餾段 (K_3VT_1)。第二反應塔的底部產物 (8) 在下部精餾段 K_3VT_2 與上汽提段 K_3AT_1 之間供給到該塔。

第一碳酸二芳基酯蒸餾塔另外具有一級或多級(N-級)頂部冷凝器 K_3C_{1-N} 和用於底部產品的一級或多級(N-級)蒸發器 K_3E_{1-N} 。當在許多設備(冷凝器和/或蒸發器)中冷凝或蒸發的情況下，並聯和/或串聯連接以及並聯和串聯連接的組合都是可以的。

對於在頂部冷凝器中的冷凝，可以想到不同的具體實施例。除了圖 5a 和 5b 中顯示的整合的頂部冷凝器具體實施例之外，圖 13 顯示了頂部冷凝器的一個另外的較佳具體實施例，其同樣也可以用於根據本發明方法的其他方法段。在這種情況下，在一個或多個另外的塔工段(K_NCS_{1-N})中用在外部迴圈中冷卻的冷凝物冷凝從精餾段上升排出的蒸氣(70)。在該塔工段下端離開的液體(71)被部分地取出並且供給到一個或多個外部冷卻器 K_NW_{1-N} ，它們可以串聯或並聯連接，用於除去獲得的冷凝熱量。剩餘液體作為餾出物(72)排出或作為回流(71)引入到精餾段 K_NVT 。在冷卻之後，將液體(75)在所述另外的一個或多個塔工段 K_NCS_{1-N} 之上供回到蒸餾塔。在塔中的冷凝中，可以使用前面已經描述過的塔板、無規填充物或結構化填充物。在一個或多個塔工段 K_NCS_{1-N} 上面取出未冷凝的蒸氣或惰性物質(73)。

在圖 7 的說明性圖中，藉由在一級或多級(N級)蒸發中進行蒸發，將從下汽提段 K_3AT_2 流出的液體 64 濃縮，獲得的蒸氣/液體混合物的蒸氣被再供給回到下汽提段 K_3AT_2 。蒸發較佳在 150 至 300°C 的溫度範圍內，較佳 160 至 240°C，更佳在 180 至 230°C 的溫度範圍內在塔底部進行。塔頂部的溫

度較佳為 40 至 250°C，較佳 50 至 200°C，更佳 60 至 180°C。這提供了底部產物(55)，在該底部產物中，碳酸二芳基酯的殘餘含量低於 95 重量%，較佳低於 90 重量%，更較佳低於 75 重量%。

純化後的碳酸二芳基酯較佳作為下汽提段 K_3AT_2 之上的蒸氣側線物流(57)取出，然後，在一級或多級(N 級)冷凝器 K_3SC_{1-N} 中冷凝並且作為液體(51)除去。

在一個或多個冷凝器 K_3SC_{1-N} 的冷凝中獲得的冷凝熱量可以較佳用於產生蒸汽或加熱其他方法段，例如在碳酸二芳基酯的製備中的那些。

較佳在頂部壓力為 1 至 1000 mbar (絕對)，更佳 1 至 100 mbar (絕對)，最佳 5 至 50 mbar (絕對) 下操作第一碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_3 。較佳這樣調整回流比，使得餾出物 10 中的碳酸二芳基酯含量較佳小於 10 重量%，更佳小於 5 重量%，最佳小於 1 重量%，基於餾出物的總重量。為了此目的，較佳建立的回流比為 0.2 至 5，更佳 0.2 至 2，最佳 0.3 至 1.6。

根據本發明，如果粗碳酸二芳基酯包含具有沸點在碳酸二芳基酯的沸點與在製備碳酸二芳基酯的過程中作為副產物形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物作為雜質，則這些可以從第一蒸餾塔在另外的側線物流(53)中取出。

如圖 7 所示，為了防止催化劑損失，第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物(55)，可以以至少 50%，較佳至少 80%，更較佳至少 90%的程度再循環(52)回到至少一種碳酸二烷基酯與至少一種芳香族羥基化合物的轉酯化中來製備碳酸二芳基

酯。在一個特佳的具體實施例中，底部產物的剩餘部分(55)被供給到串聯或並聯連接的一個或多個蒸發器 K_3E_{N+1} ，用於濃縮殘餘物和部分地回收仍存在於第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物中的碳酸二芳基酯。在殘餘物濃縮中回收的碳酸二芳基酯(56)可以以液體或蒸氣的形式，較佳以蒸氣的形式再供給回到第一蒸餾塔。經濃縮的殘餘物(54)可以從該方法排出或供給到用於回收催化劑的其他的後處理階段。

在排出經濃縮的殘餘物(54)的情況下，碳酸二芳基酯的損失小於 5%，較佳小於 2%，更較佳小於 1%，最較佳小於 0.5%，以經純化的碳酸二芳基酯的量為基礎。

第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的底部產物的上述後處理也可以視情況地在本發明後面介紹的所有其他的具體實施例中進行。

在根據本發明方法的另外的一個特佳具體實施例中，在至少一個碳酸二芳基酯蒸餾塔，較佳在第二碳酸二芳基酯蒸餾塔中純化在第一碳酸二芳基酯蒸餾塔的側線物流中取出的碳酸二芳基酯(57)。在該較佳具體實施例的一個特佳的變體中，將該第二碳酸二芳基酯蒸餾塔構建成不具有汽提段。該較佳具體實施例的這種特佳的變體藉由舉例示於圖 4 中。

在該特佳的變體中，在第一碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_3 中—關於圖 7 已經藉由舉例描述—和另外的側線物流塔 K_4 中純化碳酸二芳基酯。蒸氣側線物流 57 被供給到第二碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_4 ，較佳供給到第二碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_4 的下部。與圖 7 中的構造相比，蒸餾塔 K_3 在下汽提段 K_3AT_2 之上

具有另外的進料 (61)，通過其來自塔 K_4 的液體底部產物可以再循環回到 K_3 。

塔 K_4 較佳具有至少一個工段。更佳地，如圖 4 所示，其作為純精餾段 K_4VT_1 操作並且較佳具有的分離性能為 1 至 50，更佳 2 至 30，最佳 5 至 20 個理論塔板。

在 1 至 1000 mbar (絕對)，更佳 1 至 100 mbar (絕對)，最佳 5 至 50 mbar (絕對) 的頂部壓力下操作第二碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_4 。較佳在 0.1 至 10，更佳 0.2 至 5，最佳 0.2 至 2 的回流比下操作塔 K_4 。

在塔 K_4 頂部蒸氣 (62) 的冷凝可以在頂部冷凝器 K_4C_{1-N} 中在一個或多個階段中進行。較佳在 70 至 250°C，更佳 90 至 230°C，最佳 90 至 210°C 的溫度範圍內在一個或兩個階段中進行。在冷凝中獲得的廢熱可以較佳用於產生蒸汽或加熱其他方法段，例如在碳酸二芳基酯的製備中的那些。在冷凝中獲得的冷凝物被部分地作為回流 (63) 送回到塔 K_4 。冷凝物的剩餘部分被作為餾出物 (51) (經純化的碳酸二芳基酯) 取出。惰性物質和/或未冷凝的蒸氣 (66) 被排出。

對於在冷凝器 K_4C_{1-N} 中的冷凝，和已經描述過的在第一碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_3 的頂部 (K_3C_{1-N}) 的冷凝相同的具體實施例是合適的。

圖 8 中顯示了純化底部產物的另外的一個特佳的具體實施例，該底部產物包含碳酸二芳基酯並且從步驟 (b) 的所述另外的一個或多個反應塔中獲得。在該特佳的變體中，在第二碳酸二芳基酯蒸餾塔被構建成不具有汽提段的情況下，該第

二碳酸二芳基酯蒸餾塔的精餾段可以被整合到第一碳酸二芳基酯蒸餾塔(K_3)中。在這種情況下，來自第一蒸餾塔的下汽提段(K_3AT_2)的蒸氣(57)的一部分引入到整合的精餾段(K_4VT_1)中，以便減小非常高的沸點的化合物的含量。將在該整合側線物流塔的頂部離開的蒸氣(62)在一個或多個外部冷凝器 K_4C_{1-N} 中冷凝，並且部分地作為回流(63)再循環回到第二碳酸二芳基酯蒸餾塔的頂部。冷凝物的剩餘部分被作為餾出物(51)取出(經純化的碳酸二芳基酯)。未冷凝的蒸氣(66)被排出。

在採用第二碳酸二芳基酯蒸餾塔的根據本發明方法的特佳的具體實施例的另外的一個特佳的變體中，將該第二碳酸二芳基酯蒸餾塔構建成具有至少一個精餾段和至少一種汽提段。該較佳具體實施例的這種特佳的變體藉由舉例示於圖 9 中。

圖 9 所示的第二碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_4 具有汽提段 K_4AT_1 和精餾段 K_4AT_2 。可以首先在一級或多級側線物流冷凝器 K_3SC_{1-N} 中冷凝第一碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_3 的蒸氣側線物流 57，然後將其供給到塔 K_4 。較佳在 1 至 1000 mbar (絕對)，較佳 1 至 100 mbar (絕對)，更佳 5 至 50 mbar (絕對)的頂部壓力下操作第二碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_4 。這導致底部溫度為 150 至 300°C，較佳 160 至 240°C，更佳 180 至 230°C。

較佳地，根據圖 9 的第二碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_4 具有的總的分離性能為 5 至 100 個塔板，較佳 10 至 80 個塔板，更佳 30 至 80 個塔板，其精餾段具有的分離性能為 1 至 99，較佳 1 至 79，更佳 2 至 79 個塔板。較佳在 0.5 至 20，較佳 1

至 10，更佳 1 至 5 的回流比下操作側線物流塔 K_4 。

在 K_4 頂部蒸氣(62)的冷凝可以在頂部冷凝器 K_4C_{1-N} 中在一個或多個階段中進行。較佳在 70 至 250°C，更佳 90 至 230°C，最佳 90 至 210°C 的溫度範圍內在一個或兩個階段中進行。在冷凝中獲得的廢熱可以較佳用於產生蒸汽或加熱其他方法段，例如在碳酸二芳基酯的製備中的那些。在冷凝中獲得的冷凝物被部分地作為回流(63)再引入回到第二碳酸二芳基酯蒸餾塔。冷凝物的剩餘部分被作為餾出物(51)(經純化的碳酸二芳基酯)取出。未冷凝的蒸氣(66)被排出。

從第二碳酸二芳基酯蒸餾塔的汽提段 K_4AT_1 流出的液體的蒸發同樣可以在蒸發器 K_4E_{1-N} 中在一個或多個階段中進行。

隨後，可以將第二碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_4 的底部產物(67)全部或部分地從該方法排出和/或將(61)全部或部分地再供給回到第一碳酸二芳基酯蒸餾塔 K_3 。

採用第二碳酸二芳基酯蒸餾塔的根據本發明方法的上述特佳的具體實施例特別適於純化對其品質具有提高的要求的碳酸二芳基酯。這種提高的要求可以是，例如，高沸點次級組分的減小的比例，與僅具有一個蒸餾塔的方法相比，高沸點次級組分在碳酸二芳基酯中的比例可以減小 10 至 100 重量%，較佳 20 至 90 重量%，更佳 25 至 85 重量%。

在根據本發明方法的另外的一個特佳具體實施例中，第一碳酸二芳基酯蒸餾塔可以構建成分隔壁塔。

圖 10 中藉由舉例顯示了第一碳酸二芳基酯蒸餾塔作為具

有七個工段的分隔壁塔的這種具體實施例。圖 10 中的分隔壁塔 K_3 具有在塔 K_3 下部的汽提段 K_3AT_1 ，在每種情況下在分隔壁 T 的進料側的上工段 K_3TLO 和下工段 K_3TLU 以及在分隔壁 T 的出料側的上工段 K_3TRO 和下工段 K_3TRU ，以及在塔上部的上精餾段 K_3VT_1 和下精餾段 K_3VT_2 。粗碳酸二芳基酯(8)被在分隔壁 T 的進料側的上工段 K_3TLO 與下工段 K_3TLU 之間供給到該塔，在塔的分隔壁 T 的出料側的上工段 K_3TRO 與下工段 K_3TRU 之間取出經純化的碳酸二芳基酯(51)。

存在於分隔壁的進料側的上工段 K_3TLO 用於除去存在於進料中的高沸點化合物。分隔壁的進料側的下工段 K_3TLU 用於除去存在於粗碳酸二芳基酯中的或存在於第二反應塔的底部產物(8)中的低沸點化合物。存在於分隔壁的出料側的上工段 K_3TRO 用於除去存在於液體物流(78)中的低沸點化合物，該液體物流(78)離開在塔上部的精餾段 K_3VT_2 。出料側的下工段 K_3TRU 用於除去存在於離開汽提段 K_3AT_1 的蒸氣物流(76)中的高沸點化合物。

可以以液體或蒸氣的形式實施在分隔壁的出料側的經純化的碳酸二芳基酯的取出。在塔的設計中，在一些情況下，除去的方法可以顯著影響塔中分隔壁的設置。在每種情況下，在塔中分隔壁可以設置成移向出料側或進料側，這樣，與另一側相比，減小或增大了特定側的橫截面。在從分隔壁的出料側以蒸氣形式取出經純化的碳酸二芳基酯的情況下，塔的出料側的橫截面較佳大於進料側的橫截面，也就是說，

更多的蒸氣從汽提段進到出料側。在從分隔壁的出料側以液體形式取出經純化的碳酸二芳基酯的情況下，塔的進料側橫截面較佳等於出料側的橫截面。

在以液體形式取出經純化的碳酸二芳基酯的情況下，其在圖 10 中藉由舉例說明，將 10 至 90%，較佳 20 至 90%，更佳 50 至 85% 的從出料側的汽提段 K_3TRO 流出的液體作為側線物流 51 取出。剩餘液體供給到出料側的下工段 K_3TRU 。從精餾段 K_3VT_2 流出的液體以 5 至 50% 的程度，較佳以 10 至 50% 的程度，更佳以 10 至 40% 的程度被引入(77)到分隔壁的進料側，也就是說，在 K_3TLO 之上。在分隔壁的出料側的上端引入剩餘液體(78)，也就是說，引入到 K_3TRO 。上升離開汽提段 K_3AT_1 的蒸氣以 5 至 90% 的程度，較佳以 10 至 80% 的程度，更佳以 20 至 75% 的程度被供給(69)到分隔壁的進料側。

在以蒸氣形式取出經純化的碳酸二芳基酯的情況下，其在圖 11 中藉由舉例說明，將 10 至 90%，較佳 20 至 90%，更佳 50 至 85% 的離開出料側的下部工段 K_3TRU 的蒸氣作為側線物流(57)取出。剩餘蒸氣供給到出料側的上工段 K_3TRO 。從精餾段 K_3VT_2 流出的液體以 5 至 90% 的程度，較佳以 10 至 80% 的程度，更佳以 20 至 60% 的程度被引入(77)到分隔壁的進料側，也就是說，在 K_3TLO 之上。在分隔壁的出料側的上端引入剩餘液體(78)，也就是說，引入到 K_3TRO 。上升離開汽提段 K_3AT_1 的蒸氣以 5 至 90% 的程度，較佳以 10 至 80% 的程度，更佳以 20 至 60% 的程度被供給(69)到分隔壁的進料側。在以蒸氣形式取出的情況下，以蒸氣形式取出的側線物

流(57)較佳在一個或多個側線物流冷凝器 K_3SC_{1-N} 中冷凝，並且作為液體碳酸二芳基酯物流(51)除去。

這種分隔壁塔的上精餾段較佳具有的分離性能為 0 至 40，更佳 1 至 20，最佳 1 至 10 個理論塔板，下精餾段具有的分離性能較佳為 1 至 40，更佳 5 至 20，最佳 5 至 15 個理論塔板，汽提段具有的分離性能較佳為 1 至 40，更佳 2 至 20，最佳 2 至 15 個理論塔板。分隔壁的進料側的上工段 K_3TLO 和下工段 K_3TLU 以及分隔壁的出料側的上工段 K_3TRO 和下工段 K_3TRU 較佳各自具有的分離性能為 1 至 40，更佳 2 至 20，最佳 5 至 20 個理論塔板。

所述分隔壁塔另外包含一級或多級(N 級)頂部冷凝器 K_3C_{1-N} ，和用於底部產物的一級或多級(N 級)蒸發器 K_3E_{1-N} 。

在分隔壁塔頂部，蒸氣的冷凝可以在一個或多個階段中，較佳在一個或兩個階段中，在 40 至 250°C，較佳 50 至 200°C，更佳 60 至 180°C 的溫度範圍內進行。對於頂部冷凝器中的冷凝，上面對於蒸餾塔已經說明冷凝器的不同的具體實施例是可行的。

藉由在一級或多級(N 級)蒸發中蒸發來濃縮從汽提段 K_3AT_1 流出的液體(64)，獲得的蒸氣/液體混合物的蒸氣被再供給回到下汽提段 K_3AT_1 。較佳在 100 至 250°C，較佳 150 至 240°C，更佳 180 至 220°C 的溫度範圍內進行蒸發。

在 1 至 1000 mbar(絕對)，更佳 1 至 100 mbar(絕對)，最佳 5 至 50 mbar(絕對)的頂部壓力下操作分隔壁塔。調整回流比使得餾出物 10 中的碳酸二芳基酯含量較佳小於 10 重量

%，更較佳小於 5 重量%，最較佳小於 1 重量%，以餾出物的總重量為基礎。為此，較佳建立的回流比為 0.2 至 5，更佳 0.2 至 2，最佳 0.3 至 1.6，在本發明上下文中的回流比相應於再循環到塔中的冷凝物與在塔頂部取出的蒸氣（不含有再循環的冷凝物）的重量比。

根據本發明，如果待純化的碳酸二芳基酯包含具有沸點在碳酸二芳基酯的沸點與在製備碳酸二芳基酯的過程中作為中間體形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物作為雜質，則它們可以從分隔壁塔在另外的側線物流(53)中取出。

在根據本發明方法的一個較佳具體實施例中，在兩個蒸餾塔中進行中沸點次級化合物的除去。圖 6 中顯示了這種較佳具體實施例。

圖 6 中顯示的第一中間沸點化合物塔（烷基芳基醚預濃縮塔） K_7 具有汽提段 K_7AT （具有 5 至 40 個理論塔板），和精餾段 K_7VT （具有 5 至 40 個理論塔板）。較佳以液體形式從第二反應塔 K_2 供應(38)的物流 8，被在汽提段上面供給到塔 K_7 。較佳在 50 至 3000 mbar（絕對），較佳 100 至 2000 mbar（絕對），更佳 500 至 1500 mbar（絕對）的頂部壓力下操作第一中間沸點化合物塔 K_7 。

另外較佳在 0.1 至 10，較佳 0.5 至 5，更佳 0.5 至 2 的回流比下操作第一中間沸點化合物塔 K_7 。

在 K_7 頂部蒸氣(44)的冷凝可以在頂部冷凝器 K_7C_{1-N} 中在一個或多個階段中進行。在冷凝中獲得的冷凝物被部分地作為回流(45)再引入回到第一中間沸點化合物塔 K_7 。將冷凝物

的剩餘部分作為包含反應的醇和碳酸二烷基酯的餾出物(5)取出。未冷凝的蒸氣(46)被排出。

從第一中間沸點化合物塔 K_7 的汽提段 K_7AT 流出的液體的蒸發可以在蒸發器 K_7E_{1-N} 中在一個或多個階段中進行。

在圖 6 中所示特別具體實施例的情況下，第一中間沸點化合物塔 K_7 的底部產物(43)被供給到第二中間沸點化合物塔 K_8 (烷基芳基醚塔)，所述底部產物(43)包含芳香族羥基化合物和中沸點次級化合物。

第二中間沸點化合物塔 K_8 具有含有兩個工段 (K_8AT_1 和 K_8AT_2) 的汽提段，這兩個工段各自具有的分離性能為 5-40 個理論塔板；和精餾段 K_8VT ，精餾段具有的分離性能為 5-40 個理論塔板。第一中間沸點化合物塔 K_7 的底部產物在上汽提段 K_8AT_1 上面被供給到第二中間沸點化合物塔 K_8 。較佳在 50 至 3000 mbar (絕對)，較佳 100 至 2000 mbar (絕對)，更佳 500 至 1500 mbar (絕對) 的頂部壓力下操作第二中間沸點化合物塔 K_8 。

另外較佳在 1 至 1000，較佳 10 至 500，更佳 50 至 200 的回流比下操作第二中間沸點化合物塔 K_8 。

在 K_8 頂部蒸氣(47)的冷凝可以在一個或多個階段中在頂部冷凝器 K_8C_{1-N} 中進行。在冷凝中獲得的冷凝物被部分地作為回流(48)再引入回到第二中間沸點化合物塔 K_8 。冷凝物的剩餘部分作為餾出物(40)取出，其包含沸點低於芳香族羥基化合物的沸點的中沸點次級化合物。未冷凝的蒸氣(49)被排出。

從第二中間沸點化合物塔 K_8 的汽提段 K_8AT 流出的液體

的蒸發可以在蒸發器 K_8E_{1-N} 中在一個或多個階段中進行。

第二中間沸點化合物塔 K_8 的底部產物(65)，包含芳香族中沸點次級化合物和碳酸烷基芳基酯，根據具有沸點高於芳香族羥基化合物的沸點之中沸點次級化合物的含量，被從該方法中排出(41)或再循環(42)。

芳香族羥基化合物較佳作為側線物流取出，更佳作為在下汽提段 K_8AT_2 上面的蒸氣側線物流取出。在取出蒸氣側線物流的情況下，將物流(68)在冷凝器 K_8SC_{1-N} 中冷凝，並且再供應(39)回到第一反應塔中的反應。在蒸氣側線物流(68)的冷凝中獲得的冷凝熱量可以用來產生熱載體或用於所述方法中的能量整合。

在進一步的一個較佳具體實施例中，可以在兩個蒸餾塔中進行中沸點次級化合物的除去，在該情況下，將第二中間沸點化合物塔構建成分隔壁塔。圖 12 中顯示了這種具體實施例。

在這種情況下，以蒸氣或液體形式將側線物流(68)取出，更佳以蒸氣的形式取出。

分隔壁塔 K_8 較佳具有至少六個工段，在塔 K_8 下面部分中的汽提段 K_8AT ，在每種情況下在分隔壁 T 的進料側的上工段 K_8TLO 和下工段 K_8TLU 以及分隔壁 T 的出料側的上工段 K_8TRO 和下工段 K_8TRU ，以及在塔上部的精餾段 K_8VT ，在每種情況下具有 5 至 40 個理論塔板。

根據圖 6 中所示的較佳具體實施例對第一中間沸點化合物塔 K_7 和對第二中間沸點化合物塔 K_8 的另外的物流和冷

凝器以及蒸發器的解釋，類似地可應用於根據圖 12 的較佳具體實施例。

隨後的實施例是藉由實例來闡述本發明，而不應該被認為是限制本發明。

【實施方式】

實施例

實施例 1 (本發明)

對於該實施例，可以採用圖 14 所示的整體結構。

將 399.3 kg/h 的具有下述成分的混合物(18) 計量加入到第一反應塔(K_1)的反應區的上端：85.4 重量%的苯酚、9.2 重量%的碳酸二甲基酯、3.2 重量%的碳酸二苯基酯、1.5 重量%的四苯酚鈦 (titanium tetraphenoxide)、0.3 重量%的苯甲醚、0.3 重量%的碳酸甲基苯基酯和 0.1 重量%的甲醇，其中，第一反應塔(K_1) 包括具有 4 個理論塔板的上精餾段(K_1VT_2)、中間冷凝器 (K_1IC_1)、具有 4 個理論塔板的下精餾段(K_1VT_1)、具有 30 個反應板的反應區(K_1RZ) (滯留：12 l)、3 個裝配有加熱元件的板($K_1E_RZ_{1-3}$)、和具有 6 個板的汽提段 K_1AT (滯留：12 l)。在反應區(K_1RZ)的下端，供應 539.6 kg/h 的過熱 5°C 的蒸氣混合物(17)，其包含 98.8 重量%的碳酸二甲基酯、0.9 重量%的苯酚、0.2 重量%的苯甲醚和 0.1 重量%的甲醇。

這在塔底部提供 452.4 kg/h 產物混合物(6)，其包含 49.8 重量%的苯酚、28.2 重量%的碳酸甲基苯基酯、12.3 重量%的碳酸二苯基酯、8.1 重量%的碳酸二甲基酯、0.2 重量%的苯甲

醚和 1.4 重量%的四苯酚鈦。

K_1 是在 3.6bar 的頂部壓力(K_1VT_2 之上)和 1.15 的回流比操作的。在塔底部建立了 230°C 的溫度，並在反應區(K_1RZ)中建立了 215°C 的平均反應溫度。底部蒸發器 K_1E_1 和反應區中的三個中間蒸發器($K_1E_RZ_{1-3}$)用 35bar 蒸氣壓力的蒸汽來操作，所用的底部蒸發器(K_1E_1)是自然循環蒸發器，並且整合到反應板上的加熱裝置(registers)被用作中間蒸發器。進入中間冷凝器(高於 K_1IC_1)的入口溫度是 205°C ，出口溫度是 193°C ，冷卻輸出是 57kW。在中間冷凝中所獲得的冷凝熱量可以被用於產生蒸汽，具有 8bar 的蒸汽壓力(露點： 170.4°C)。蒸發含碳酸二甲基酯的物流(15)所需的加熱輸出是 52kW。碳酸二甲基酯的蒸發和過熱是在 135 至 152°C 的溫度進行的，對此可以使用在中間冷凝器中所用的蒸氣而沒有任何問題。

將第一反應塔(K_1)的底部產物(6)供給到第二反應塔(K_2)，其包括具有 10 個理論塔板的精餾段(K_2VT)和具有 22 個理論塔板的汽提段(K_2AT)。

另外，將 81.9 kg/h 的下述成分的混合物(9)計量加入到汽提段(K_2AT)部分中：69.9 重量%的碳酸甲基苯基酯、28.3 重量%的苯酚、1.2 重量%的碳酸二甲酯、0.5 重量%的二苯醚和 0.1 重量%的碳酸二苯基酯(來自碳酸二苯基酯精餾(K_3))。

這在第二反應塔(K_2)的底部提供以下成分的 236.6 kg/h 的產物混合物(8)：62.8 重量%的碳酸二苯基酯、24.2 重量%的碳酸甲基苯基酯、9.8 重量%的苯酚、0.4 重量%的碳酸二甲基酯、2.6 重量%的四苯酚鈦和 0.2 重量%的二苯醚。

另外取出的是 238.2 kg/h 的液體餾出物(3)，其包含 83.5 重量%的苯酚、15.5 重量%的碳酸二甲酯、0.6 重量%的碳酸甲基苯基酯、0.3 重量%的苯甲醚和 0.1 重量%的甲醇。

來自第二反應塔(K_2)的蒸氣混合物僅被部分地冷凝，從而在冷凝(K_2C_{1-3})之後還取出 60 kg/h 的蒸氣產物物流(7)，其目的是排出中沸點次級化合物，特別是苯甲醚。該蒸氣產物物流包含 59.8 重量%的碳酸二甲酯、38.2 重量%的苯酚、1.6 重量%的甲醇、0.3 重量%的苯甲醚和 0.1 重量%的碳酸甲基苯基酯。

在 1 bar 的頂部壓力(K_2VT 之上)和 0.65 的回流比下操作第二反應塔(K_2)。由於在精餾和汽提段中使用了結構化填充物，因此塔中的壓降小於 50 mbar。從汽提段(K_2AT)流出的混合物的溫度為 198°C，並且將其供給到兩階段蒸發。第一蒸發階段 (K_2E_1)下游的出口溫度是 209°C 並且，第二蒸發器階段 (K_2E_2)下游的出口溫度是 230°C。第一階段所用的蒸發器是自然循環蒸發器，並且第二階段所用的蒸發器是釜型 (kettle-type) 蒸發器。總的蒸發器輸出是 66.4kW。由於催化劑是非揮發性的，所以反應限於汽提段，塔底部和蒸發器。由於汽提段中相對較低的溫度(188 至 198°C)，所以反應主要發生在塔底部和蒸發器中。

在第二反應塔頂部取出的蒸氣混合物(27)的冷凝以 3 個階段進行，特別是在第一階段中在 174 – 165°C (45 kW)，第二階段中在 165 – 155°C (17 kW)，以及第三階段中在 155 – 154°C (1 kW)。第一和第二階段的冷凝熱量被用於分離

碳酸二甲基酯和甲醇的混合物。

總量為 486.6 kg/h 的第一反應塔 K_1 的餾出物(4)包含 90.6 重量%的碳酸二甲基酯、8.2 重量%的甲醇、1 重量%的苯酚和 0.2 重量%的苯甲醚，並且與 36.6 kg/h 的另外的物流(5)一起供給到在兩個蒸餾塔 K_5 和 K_6 中的處理步驟中，其目的是除去甲醇和回收碳酸二甲基酯，所述另外的物流(5)包含 97.3 重量%的碳酸二甲基酯和 2.7 重量%的甲醇。

這提供了 482 kg/h 的碳酸二甲基酯級分 (11)和 41 kg/h 的甲醇級分 (10)，所述碳酸二甲基酯級分 (11)包含 98.75 重量%的碳酸二甲基酯、1 重量%的苯酚、0.2 重量%的苯甲醚和 0.05 重量%的甲醇，所述甲醇級分 (10)包含 99.5 重量%的甲醇和 0.5 重量%的碳酸二甲基酯。

因為甲醇和碳酸二甲基酯形成共沸混合物，因此該混合物的分離使用雙壓力方法來進行。在這種情況下，首先在預熱器中將混合物加熱到 137°C ，並同時還部分地蒸氣化，然後在碳酸二甲基酯蒸餾塔 K_5 中首先分離成作為底部產物(11)的前述碳酸二甲基酯級分和作為餾出物的 113.4 kg/h 的級分，該級分具有基本上共沸的組成物(13)，其包含 76.1 重量%的甲醇和 23.9 重量%的碳酸二甲基酯。

碳酸二甲基酯蒸餾塔(K_5)在 5.5 bar 的頂部壓力和 1.2 的回流比下運作，並且具有有著 16 個理論塔板的精餾段($K_5\text{VT}$)和有著 7 個理論塔板的汽提段($K_5\text{AT}$)。

這在塔底部引起 155.8°C 的溫度。所需的蒸發熱量是 58.2 kW。底部產物在兩個自然循環蒸發器($K_5\text{E}_{1-2}$)中蒸發，大

多數熱量(45 kW)在循環蒸發器中交換，該循環蒸發器同時充當第二反應塔的第一冷凝器。其餘蒸發熱量在第二循環蒸發器中由蒸汽來提供。

用於加熱碳酸二甲基酯蒸餾塔的進料物流的熱交換器(K_5W_1)同時充當第二反應塔的第二冷凝器，傳熱量是 17kW。

在甲醇蒸餾塔(K_6 ，其在 600 mbar 的頂部壓力和 2.3 的回流比下運作)中，甲醇作為底部產物(41 kg/h，甲醇/碳酸二甲基酯 99.5/0.5 重量%)被除去。總量為 72.3 kg/h 的餾出物(12)，62.4 重量%的甲醇和 37.6 重量%的碳酸二甲酯，被再供給到碳酸二甲基酯蒸餾塔。

甲醇蒸餾塔(K_6)具有的分離性能為 30 個理論塔板，其在精餾段與汽提段之間被等分。

甲醇蒸餾塔的蒸發器中所需的熱量(56 kW)藉由來自碳酸二甲基酯蒸餾塔的蒸氣的冷凝來提供。因此，該碳酸二甲基酯蒸餾塔的冷凝器同時充當了甲醇蒸餾塔的蒸發器。

在第二反應塔(K_2)中獲得的底部混合物(6)，包含 62.7/24.2/9.8/0.4/2.6/0.03 重量%的碳酸二苯基酯/碳酸甲基苯基酯/苯酚/碳酸二甲基酯/四苯酚鈦/水楊酸苯酯，並且總量為 236.6 kg/h，供給到蒸餾後處理，其目的是分離碳酸二苯基酯，除去非常高沸點的化合物和催化劑以及低沸點化合物。根據圖 4，這由碳酸二苯基酯精餾塔 K_3 和碳酸二苯基酯側線物流塔 K_4 後處理組成。

碳酸二苯基酯精餾塔(K_3)由四個工段組成：具有 5 個理論塔板的上精餾段(K_3VT_1)、具有 3 個理論塔板的下精餾段

(K_3VT_2)、具有 16 個理論塔板的上汽提段(K_3AT_1)和具有 9 個理論塔板的下汽提段(K_3AT_2)。在塔頂部離開的蒸氣的在頂部冷凝器 (K_3C_1)中的冷凝，和下汽提段(K_3AT_2)流出的液體在用於底部產物的蒸發器(K_3E_1)中的部分蒸發，各自在一個階段中進行。

在 15 mbar 的頂部壓力和 0.7 的回流比下操作碳酸二苯基酯精餾塔(K_3)。

這提供了包含 69.9/28.3/1.2/0.5 重量%的碳酸甲基苯基酯/苯酚/碳酸二甲基酯/DPE 的物流作為餾出物(9)。在上精餾段(K_3VT_1)之下，取出 0.02 kg/h 的液體，其目的是在側線物流(53)中排出中間沸點化合物。另外，在上精餾段(K_3VT_1)之下，取出 201 kg/h 的蒸氣側線物流(57)，該蒸氣側線物流(57)包含 99.9 重量%的碳酸二苯基酯。獲得的底部產物(55)是 20.6 kg/h 的混合物，其包含 70/29.8/0.2 重量%的碳酸二苯基酯/四苯酚鈦/水楊酸苯酯。

將蒸氣側線物流(57)供給到側線物流塔 (K_4)。側線物流塔(K_4) 僅具有有 9 個理論塔板的精餾段(K_4VT)。

在與碳酸二苯基酯精餾塔(K_3)相同的壓力條件和 0.5 的回流比下操作側線物流塔(K_4)。

在冷凝器(K_4C_{1-2})中，在兩個階段的冷凝中將在側線物流塔 (K_4)頂部離開的蒸氣(62)冷凝，冷凝熱量用於生成蒸汽或用於加熱碳酸二苯基酯的製備中的其他方法段。

這提供了包含 99.96 重量%的碳酸二苯基酯和僅 300 ppm 的水楊酸苯酯的餾出物(51)。在側線物流塔底部流出的液體

(61)被在下汽提段(K_3AT_2)之上供給到碳酸二苯基酯精餾塔(K_3)。

在第二反應塔的冷凝(K_2C_{1-3})之後剩下的蒸氣混合物，視情況首先將其冷凝(K_2C_4)，然後將其送至其他的後處理以除去中沸點次級化合物，特別是苯甲醚。

該後處理在兩個蒸餾塔中進行。在苯甲醚預濃縮塔 (K_7) 中，將低沸點化合物級分作為頂部產物取出。其包含 97.3 重量%的碳酸二烷基酯和 2.7 重量%的反應的醇，並且總量為 36.6 kg/h。取出的底部產物是 23 kg/h 的混合物，其包含 99.0/0.1/0.65 重量%的苯酚/碳酸二甲基酯/苯甲醚。

苯甲醚預濃縮塔 (K_7) 具有有著 8 個理論塔板的精餾段 (K_7VT)和有著 14 個理論塔板的汽提段(K_7AT)。在 88 至 80°C 的冷凝溫度，在一個階段中進行在該塔頂部取出的蒸氣(44)的冷凝(K_7C_1)。在 1 bar 的頂部壓力和 0.8 的回流比下操作所述塔。在塔底部依靠自然迴圈蒸發器 (K_7E_1)供應能量。

苯甲醚預濃縮塔 (K_7)的底部產物(43)被供給到苯甲醚塔 (K_8)。從苯甲醚除去(5) 取出的餾出物是 0.2 kg/h 的混合物，其包含 46.4/41.3/9.8/2.5 重量%的苯酚/苯甲醚/碳酸二甲基酯/其他中沸點次級化合物。以蒸氣形式進行側線物流的取出 (68)。該取出的蒸氣物流包含純度為 99.7 重量%的苯酚。將其冷凝，並且在與包含苯酚和視情況存在的催化劑的其他的物流混合之後，再供給到第一反應塔(K_1)。在冷凝(K_8SC_1)中獲得的冷凝熱量被用來生成蒸汽，其蒸汽壓力為 7bar(絕對)。

在苯甲醚除去的底部，取出 0.1 kg/h (41)，並且將其從所

述方法完全排出。

苯甲醚塔 (K_8) 具有有著 14 個理論塔板的精餾段(K_8VT) 和有著 14 個理論塔板的汽提段(K_8AT)，該汽提段由有著 10 個理論塔板的上汽提段(K_8AT_1)和有著 4 個理論塔板的下汽提段(K_8AT_2)組成。在下汽提段(K_8AT_2)之上出料側線物流。在一個階段中進行在塔頂部取出的蒸氣(47)的冷凝(K_8C_1)。在回流比為 84 的回流條件下操作該塔。依靠降膜蒸發器 (K_8E_1) 在塔底部供應能量。塔的頂部壓力為 1 bar(絕對)。

該實施例以深刻的方式顯示了藉由有效的熱整合可以如何顯著降低碳酸二苯基酯製備中的能耗。

例如，在第一反應塔中，採用中間冷凝器使得熱量需求從 183.3 降至 131.3 kW，所述熱量需求包括加熱和蒸發反應物，在塔底部中的蒸發和對反應區的加熱，也就是說，降低了 28.4%。同時，冷卻劑的消耗從 183.2 降至 126.2 kW，也就是說，降低了 31.1%。

第二反應塔與甲醇/碳酸二甲基酯混合物的分離的熱整合，使得用於分離甲醇和碳酸二甲基酯的加熱介質需求從 76 kW 降至 13 kW，也就是說，降低了 83%。同時，第二反應塔的冷卻劑需求從 64 降至 1 kW，也就是說，降低了 98.4%。

【圖式簡單說明】

附圖說明

參考圖 1 至 14 藉由實例描述了本發明的方法。

圖 1 描述了第一轉酯化步驟，藉由通常具有中間冷凝器的

第一反應塔中的反應性精餾進行該第一轉酯化步驟，第二反應步驟，該步驟用於在第二反應塔中的碳酸烷基芳基酯的轉酯化或者歧化反應，和在含有至少一個分離蒸餾塔的另外的方法步驟中分離混合物，該混合物作為第一反應塔的頂部產物而獲得並包含碳酸二烷基酯和反應的醇。

圖 2 描述了第一反應塔(反應性精餾塔) 的一個特佳具體實施例，其具有中間冷凝器的外部設置並結合碳酸二烷基酯的蒸發以再循環所獲得的冷凝熱量。

圖 3 描述了藉由複合方法分離碳酸二烷基酯和反應的醇的一個較佳具體實施例。

圖 4 描述了用於純化在兩階段反應中獲得的碳酸二芳基酯的方法段(e)的一個較佳具體實施例。

圖 5a 描述了在所述方法中使用的反應或蒸餾塔的頂部的冷凝段，塔直徑在冷凝部分保持不變。

圖 5b 描述了在所述方法中使用的反應或蒸餾塔的頂部的冷凝段，在塔頂部的方向塔直徑減小。

圖 6 描述了用於除去中沸點次級化合物的方法段(d)，所述中沸點次級化合物的沸點在所用的碳酸二烷基酯的沸點與在反應中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間。

圖 7 描述了用於純化在至少兩階段反應中獲得的碳酸二芳基酯的方法段(e)的一個較佳具體實施例，方法段(e)僅具有一個單一的蒸餾塔。

圖 8 描述了用於純化在至少兩階段反應中獲得的碳酸二芳基酯的方法段(e)的另外的一個較佳具體實施例，其具有整

合的側線物流塔。

圖 9 描述了用於純化在至少兩階段反應中獲得的碳酸二芳基酯的方法段(e)的另外的一個較佳具體實施例，其具有側線物流塔，所述側線物流塔具有精餾段和汽提段。

圖 10 描述了用於純化在至少兩階段反應中獲得的碳酸二芳基酯的方法段(e)的另外的一個較佳具體實施例，該蒸餾塔設計為具有液體側線物流出料的分隔壁塔。

圖 11 描述了用於純化在至少兩階段反應中獲得的碳酸二芳基酯的方法段(e)的另外的一個較佳具體實施例，該蒸餾塔設計為具有蒸氣側線物流出料的分隔壁塔。

圖 12 描述了用於除去中沸點次級化合物的方法段(d)的一個較佳具體實施例，該中沸點次級化合物的沸點在所用的碳酸二烷基酯的沸點與在反應中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間，其中，將該第二中間沸點化合物蒸餾塔設計為分隔壁塔。

圖 13 描述了在所述方法中使用的反應或蒸餾塔的頂部的冷凝段的一個另外的較佳具體實施例，冷凝在另外的塔工段中進行並且冷凝熱量經由外部熱交換器除去。

圖 14 描述了包括方法步驟(a)至(e)的整個方法的一個較佳具體實施例。

附圖用於藉由實例說明本發明，但是不應該解釋為限制本發明。

【主要元件符號說明】

在圖 1-14 中，含義如下：

K_1	碳酸烷基芳基酯反應塔(第一反應塔)
K_1C_{1-N}	K_1 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N
K_1E_{1-N}	K_1 的一個或多個蒸發器 1 至 N
K_1IC_{1-N}	K_1 的一個或多個中間冷凝器 1 至 N
K_1VT_1	K_1 的下精餾段
K_1VT_N	K_1 的上精餾段
K_1W_1	用於包含碳酸二烷基酯的物流的 K_1 的預熱器/ 蒸發器/過熱器
K_1W_2	用於包含芳香族羥基化合物的反應物物流的 K_1 的預熱器/蒸發器
K_1RZ	K_1 的反應區
K_1AT	K_1 的汽提段
$K_1E_RZ_{1-N}$	在 K_1 的反應區部分中的一個或多個中間蒸發器 1 至 N
K_2	碳酸二芳基酯反應塔(第二反應塔)
K_2C_{1-N}	K_2 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N
K_2C_{N+1}	用於來自 K_2C_{1-N} 的包含中沸點次級化合物的殘 餘蒸氣物流的冷凝器
K_2E_{1-N}	K_2 的一個或多個蒸發器 1 至 N
K_2VT	K_2 的精餾段
K_2AT	K_2 的汽提段和反應區
$K_2E_AT_{1-N}$	在 K_2 的汽提段中的一個或多個中間蒸發器 1 至 N

K_3	碳酸二芳基酯精餾塔(第一碳酸二芳基酯蒸餾塔)
K_3C_{1-N}	K_3 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至 N
K_3E_{1-N}	K_3 的視情況的一個或多個多級蒸發器 1 至 N
K_3E_{N+1}	用於濃縮來自塔 K_3 的底部和/或一個或多個塔蒸發器 K_3E_{1-N} 的不再循環到方法中的底部產物流的另外的蒸發器
K_3SC_{1-N}	用於 K_3 的蒸氣側線物流的視情況的一個或多個多階段冷凝器 1 至 N
K_3VT_1	K_3 的上精餾段
K_3VT_2	K_3 的下精餾段
K_3AT_1	K_3 的上汽提段
K_3AT_2	K_3 的下汽提段
K_3T	K_3 的分隔壁
K_3TLO	在 K_3 的分隔壁的進料側的精餾段
K_3TLU	在 K_3 的分隔壁的進料側的汽提段
K_3TRU	在 K_3 的分隔壁的出料側的精餾段
K_3TRO	在 K_3 的分隔壁的出料側的汽提段
K_4	碳酸二芳基酯側線物流塔 (第二碳酸二芳基酯蒸餾塔)
K_4C_{1-N}	K_4 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至 N
K_4VT	K_4 的精餾段

K_4AT	K_4 的汽提段
K_4E_{1-N}	K_4 的視情況的一個或多個多級蒸發器 1 至 N
K_5	碳酸二烷基酯蒸餾塔
K_5VT	K_5 的精餾段
K_5AT	K_5 的汽提段
K_5W_1	用於包含反應的醇和碳酸二烷基酯的物流的 K_5 的預熱器/蒸發器
K_5C_{1-N}	K_5 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N
K_5E_{1-N}	K_5 的一個或多個蒸發器 1 至 N
$K_5E_AT_{1-N}$	在 K_5 的汽提段中的一個或多個中間蒸發器 1 至 N
K_6	反應的醇蒸餾塔
K_6C_{1-N}	K_6 的一個或多個頂部冷凝器 1 至 N
K_6E_{1-N}	K_6 的一個或多個蒸發器 1 至 N
K_6VT	K_6 的精餾段
K_6AT	K_6 的汽提段
M	膜分離(蒸氣滲透或全蒸發)
MRC	在膜分離之後用於保留物的冷凝器
MPC	在膜分離之後用於透過物的冷凝器
K_7	烷基芳基醚預濃縮塔 (第一中間沸點化合物塔)
K_7C_{1-N}	K_7 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至

	N
K_7E_{1-N}	K_7 的視情況的一個或多個多級蒸發器 1 至 N
K_7VT	K_7 的精餾段
K_7AT	K_7 的汽提段
K_8	烷基芳基醚塔 (第二中間沸點化合物塔)
K_8C_{1-N}	K_8 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至 N
K_8SC_{1-N}	用於 K_8 的蒸氣側線物流的視情況的一個或多個多級冷凝器 1 至 N
K_8E_{1-N}	K_8 的視情況的一個或多個多級蒸發器 1 至 N
K_8VT	K_8 的精餾段
K_8AT_1	K_8 的上汽提段
K_8AT_2	K_8 的下汽提段
K_8T	K_8 的分隔壁
K_8TLO	在 K_8 的分隔壁的進料側的精餾段
K_8TLU	在 K_8 的分隔壁的進料側的汽提段
K_8TRU	在 K_8 的分隔壁的出料側的精餾段
K_8TRO	在 K_8 的分隔壁的出料側的汽提段
K_N	反應或蒸餾塔 K_1 至 K_8 中之一者
K_NC_{1-N}	K_N 的視情況的一個或多個多級頂部冷凝器 1 至 N
K_NVT	K_N 的精餾段

- K_NCS_{1-N} 直接冷凝的 K_N 的一個或多個塔段 1 至 N
- K_NW_{1-N} 用於冷卻循環物流的一個或多個熱交換器 1 至 N ，所述循環物流用於在 K_N 的 K_NCS_{1-N} 中的冷凝

在圖 1-14 中還命名了以下物流：

- 69 包含碳酸二烷基酯的反應物進料物流
- 70 包含芳香族羥基化合物的反應物進料物流
- 71 K_2 的餾出物
- 72 K_1 的餾出物
- 73 包括碳酸二烷基酯和反應的醇的物流
- 74 K_1 的底部產物
- 75 中間沸點化合物吹掃流 (Intermediate boiler purge)
- 76 K_2 的底部產物
- 77 包含碳酸烷基芳基酯和芳香族羥基化合物的物流
- 78 從 K_6 的反應的醇的排出
- 79 來自 K_5 的包含碳酸二烷基酯的物流
- 80 K_6 的餾出物
- 81 K_5 的餾出物
- 82 包含碳酸二烷基酯和反應的醇的物流
- 83 到 K_1 的包含碳酸二烷基酯的物流
- 84 到 K_1 的包含芳香族羥基化合物的物流
- 85 蒸發之後的包含碳酸二烷基酯的物流
- 86 加熱之後的包含芳香族羥基化合物的物流

- 87在 K_1 的頂部的蒸氣物流
- 88來自 K_1 的汽提段的液體流出物
- 89來自 K_1 的底部蒸發器的蒸氣-液體混合物
- 90來自 K_1 的下精餾段的蒸氣混合物
- 91 K_1 的一個或多個中間冷凝器的冷凝物
- 92來自 K_1 的上精餾段的液體混合物的流出物
- 93 K_1 的回流
- 94來自 K_1 的冷凝的剩餘的蒸氣混合物
- 95在 K_1 的頂部的蒸氣物流
- 96 來自反應區或者如果合適的話來自 K_2 的汽提段的液體混合物的流出物
- 97來自 K_2 的底部蒸發器的蒸氣-液體混合物
- 98 K_2 的回流
- 99在 K_5 的頂部的蒸氣物流
- 100 K_5 的回流
- 101 到 K_5 的進料混合物
- 102 K_5 到膜分離(M)的餾出物
- 103 到冷凝器 (MRC)的膜分離(M)保留物
- 104 到 K_5 的液體保留物
- 105 到冷凝器 (MPC)的膜分離(M)透過物
- 106 包含中沸點次級化合物的物流
- 107 來自 K_8 的包含芳香族羥基化合物的物流
- 108 包含中間沸點化合物的餾出物物流
- 109 待處理的包含中間沸點化合物的底部產物

- 110 K_8 到 K_1 或 K_2 的底部產物
- 111 包含芳香族羥基化合物和中沸點次級化合物的底部產物
- 112 在 K_7 的頂部的蒸氣物流
- 113 K_7 的回流
- 114 在 K_7C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 115 在 K_8 的頂部的蒸氣物流
- 116 K_8 的回流
- 117 在 K_8C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 118 包含芳香族羥基化合物和催化劑的物流
- 119 包含高純度的碳酸二芳基酯的物流
- 120 包含高沸點次級化合物和催化劑的物流
- 121 包含中沸點次級化合物的物流
- 122 待處理的包含高沸點次級化合物和催化劑的物流
- 123 包含高沸點次級化合物和催化劑的物流
- 124 到 K_3 的包含碳酸二芳基酯的蒸氣物流
- 125 到 K_4 的包含碳酸二芳基酯的蒸氣物流
- 126 K_3 的蒸氣物流
- 127 在 K_3C_{1-N} 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 128 K_3 的回流
- 129 K_4 的底部產物
- 130 K_4 的蒸氣物流
- 131 K_4 的回流
- 132 來自 K_3 的下汽提段的液體的流出物

- 133 K_8 的底部產物
- 134 在 $K4C1-N$ 中冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 135 來自 $K4$ 的底部產物的吹掃物流(purge stream)
- 136 來自 $K8$ 的包含芳香族羥基化合物的側線物流
- 69 從 K_3 的汽提段至進料側的蒸氣物流(作為分隔壁塔的具體實施例)
- 70 從 K_N 的精餾段到冷凝的蒸氣物流
- 71 到 K_N 的精餾段的回流
- 72 餾出物
- 73 在冷凝之後的殘餘蒸氣物流
- 74 在塔段中冷凝的情況下在冷卻之前的外部循環
- 75 在塔段中冷凝的情況下在冷卻之後的外部循環
- 76 從 K_3 的汽提段到出料側的蒸氣物流 (作為分隔壁塔的具體實施例)
- 77 從 K_3 的精餾段到進料側的液體(作為分隔壁塔的具體實施例)
- 78 從 K_3 的汽提段到出料側的液體 (作為分隔壁塔的具體實施例)

七、申請專利範圍：

1. 一種從至少一種碳酸二烷基酯和至少一種芳香族羥基化合物製備至少一種碳酸二芳基酯的方法，所述方法藉由以下步驟進行：

(a) 在至少一種轉酯化催化劑的存在下，使一種或多種所述碳酸二烷基酯與一種或多種所述芳香族羥基化合物在第一反應塔內反應，所述第一反應塔包括在塔上部的至少一個精餾段和在所述精餾段下面的至少一個反應區，其具有至少兩個工段，

(b) 將第一反應塔的底部產物供給到至少一個另外的反應塔中並在其中對其進行進一步轉化，所述至少一個另外的反應塔包括在塔上部的至少一個精餾段和在所述精餾段下面的至少一個反應區，

(c) 在包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，全部或部分地將未轉化的碳酸二烷基酯從在反應過程中形成的烷基醇分離，所述未轉化的碳酸二烷基酯來自步驟(a)和/或(b)的反應塔或是在反應過程中形成的，

(d) 將從(b)的至少一個反應塔的頂部取出的包含一種或多種芳香族羥基化合物的蒸氣，全部或部分地供給到包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，以除去沸點在所述碳酸二烷基酯的沸點和在製備所述碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物，以及

(e) 將包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物供給到至少一個另外的方

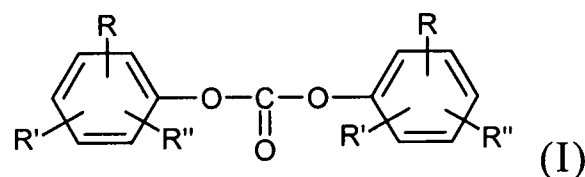
法步驟中以在至少一個蒸餾塔中進行純化，所述至少一個蒸餾塔包括在塔上部的至少一個精餾段和在塔下部的至少一個汽提段，

其特徵在於，選自所述第一反應塔或所述另外的一個或多個反應塔的至少一個反應塔裝配有一個或多個冷凝器，並且藉由在這些冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量被直接或間接地再循環回到所述方法中；

- 用於分離碳酸二烷基酯和烷基醇的方法步驟的一個或多個分離蒸餾塔底部中的蒸發溫度低於另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中的和/或在第一反應塔中存在的任意的一個或多個中間冷凝器中的冷凝溫度，且

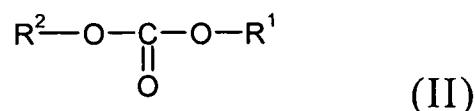
- 該一個或多個分離蒸餾塔可以全部或者部分地用該冷凝器中的冷凝熱量來操作；

其中該碳酸二芳基酯是式(I)的碳酸二芳基酯

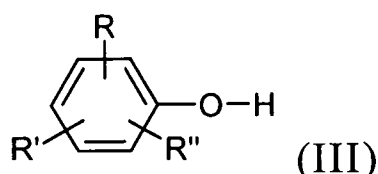


其中 R、R'和 R''彼此獨立地是 H，直鏈或者支化的 C₁-C₃₄-烷基，C₁-C₃₄-烷氧基，C₅-C₃₄-環烷基，C₇-C₃₄-烷基芳基，C₆-C₃₄-芳基或者鹵素基團，R 亦可為-COO-R'''，其中 R'''是 H，支化或非支化的 C₁-C₃₄-烷基，C₁-C₃₄-烷氧基，C₅-C₃₄-環烷基，C₇-C₃₄-烷基芳基或者 C₆-C₃₄-芳基，

其中該碳酸二烷基酯是式(II)之碳酸二烷基酯



其中 R^1 和 R^2 彼此獨立地是直鏈或者支化的 C_1 - C_{34} -烷基，其中該芳香族羥基化合物為通式(III)的芳香族羥基化合物



其中 R 、 R' 和 R'' 彼此獨立地是 H ，直鏈或者支化的 C_1 - C_{34} -烷基， C_1 - C_{34} -烷氧基， C_5 - C_{34} -環烷基， C_7 - C_{34} -烷基芳基， C_6 - C_{34} -芳基或者鹵素基團， R 亦可為 $-\text{COO}-R'''$ ，其中 R''' 是 H ，支化或非支化的 C_1 - C_{34} -烷基， C_1 - C_{34} -烷氧基， C_5 - C_{34} -環烷基， C_7 - C_{34} -烷基芳基或者 C_6 - C_{34} -芳基。

2. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中(d)係將從(b)的至少一個反應塔的頂部取出的包含一種或多種芳香族羥基化合物的蒸氣，在至少一個冷凝器中冷凝之後，全部或部分地供給到包括至少一個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，以除去沸點在所述碳酸二烷基酯的沸點和在製備所述碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物。

3. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中第一反應塔的至少一個精餾段裝配有至少一個中間冷凝器，並且藉由在該中間冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量被直接或間接地再循環回到所述方法中。

4. 根據申請專利範圍第 1 或 3 項的方法，其中所述另外的一個或多個反應塔在所述另外的一個或多個反應塔的頂部裝配有一個或多個冷凝器，並且藉由在這些冷凝器中冷凝獲

得的冷凝熱量被直接或間接地再循環回到所述方法中。

5. 根據申請專利範圍第 4 項的方法，其中藉由在所述另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中和/或存在於第一反應塔中的任何中間冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量，直接或間接地，全部或部分地，被用來將碳酸二烷基酯與在反應過程中形成的烷基醇分離，和/或將引入到第一反應塔中的碳酸二烷基酯蒸發。

6. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中藉由在所述另外的一個或多個反應塔的一個或多個冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量，直接或間接地，全部或部分地，被用來將碳酸二烷基酯與在反應過程中形成的烷基醇分離，並且藉由在第一反應塔的一個或多個中間冷凝器中冷凝獲得的冷凝熱量，直接或間接地，全部或部分地，被用來蒸發引入到第一反應塔中的碳酸二烷基酯。

7. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物包含來自碳酸二芳基酯的製備的轉酯化催化劑。

8. 根據申請專利範圍第 7 項的方法，其中將包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的底部產物供給到用於純化的至少一個另外的方法步驟中，其具有至少一個蒸餾塔，從該蒸餾塔取出包含碳酸二芳基酯的側線物流。

9. 根據申請專利範圍第 8 項的方法，其中包含碳酸二芳基酯並且在步驟(b)的所述另外的一個或多個反應塔中獲得的

底部產物包含沸點在碳酸二芳基酯的沸點和在製備碳酸二芳基酯的過程中作為副產物形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物作為雜質，其在另外的側線物流中從所述蒸餾塔中取出。

10. 根據申請專利範圍第 8 項的方法，其中所述蒸餾塔是分隔壁塔。

11. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中將在(c)中除去的碳酸二烷基酯再供給回到第一反應塔。

12. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中將在用於除去沸點在碳酸二烷基酯的沸點和在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物的一個或多個方法步驟中，從包含一種或多種芳香族羥基化合物並且全部或部分地在(b)的至少一個反應塔的頂部取出的蒸氣，獲得的一種或多種芳香族羥基化合物，供給到第一反應塔。

13. 根據申請專利範圍第 12 項的方法，其中將包含一種或多種芳香族羥基化合物並且在(b)的至少一個反應塔的頂部取出的蒸氣，供給到包括至少兩個蒸餾塔的至少一個另外的方法步驟中，第一蒸餾塔的底部產物被供給到第二蒸餾塔。

14. 根據申請專利範圍第 12 項的方法，其中在用於除去沸點在碳酸二烷基酯的沸點和在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物的一個或多個方法步驟中獲得的一種或多種芳香族羥基化合物作為底部產品從第一並且唯一的蒸餾塔取出，或作為側線物流從第二或另外的蒸餾塔取出。

15. 根據申請專利範圍第 12 項的方法，其中在第一蒸餾塔的頂部取出的產品包含碳酸二烷基酯並且全部或部分地被供給到用於除去烷基醇的包括至少一個蒸餾塔的所述另外的方法步驟(c)中。

16. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中在所述方法中採用的至少一個反應塔和/或在所述方法中採用的至少一個蒸餾塔具有一個或多個整合到塔中的頂部冷凝器，其中，從塔至一個或多個頂部冷凝器的蒸氣管線的直徑 (d)與所述塔的塔直徑 (D)的 d/D 比在 0.2 至 1 的範圍內。

17. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其特徵在於，將傳送具有熔點高於 30°C 的混合物的管線和單元加熱到高於該熔點的溫度。

18. 根據申請專利範圍第 1 項的方法，其中

a. 從方法步驟(e)的至少一個蒸餾塔的底部產物獲得包含催化劑的物流，並且將其全部或部分地再循環回到所述方法中，

b. 從方法步驟(e)的至少一個蒸餾塔獲得包含一種或多種芳香族羥基化合物和碳酸烷基芳基酯的物流，並且全部或部分地再循環回到所述方法中，以及

c. 將具有沸點高於碳酸二芳基酯的沸點的化合物和沸點在碳酸二烷基酯的沸點和在製備碳酸二芳基酯的過程中形成的碳酸烷基芳基酯的沸點之間的化合物，全部或部分地，一起或彼此獨立地從方法步驟(e)的至少一個蒸餾塔中從所述方法排出。

八、圖式：

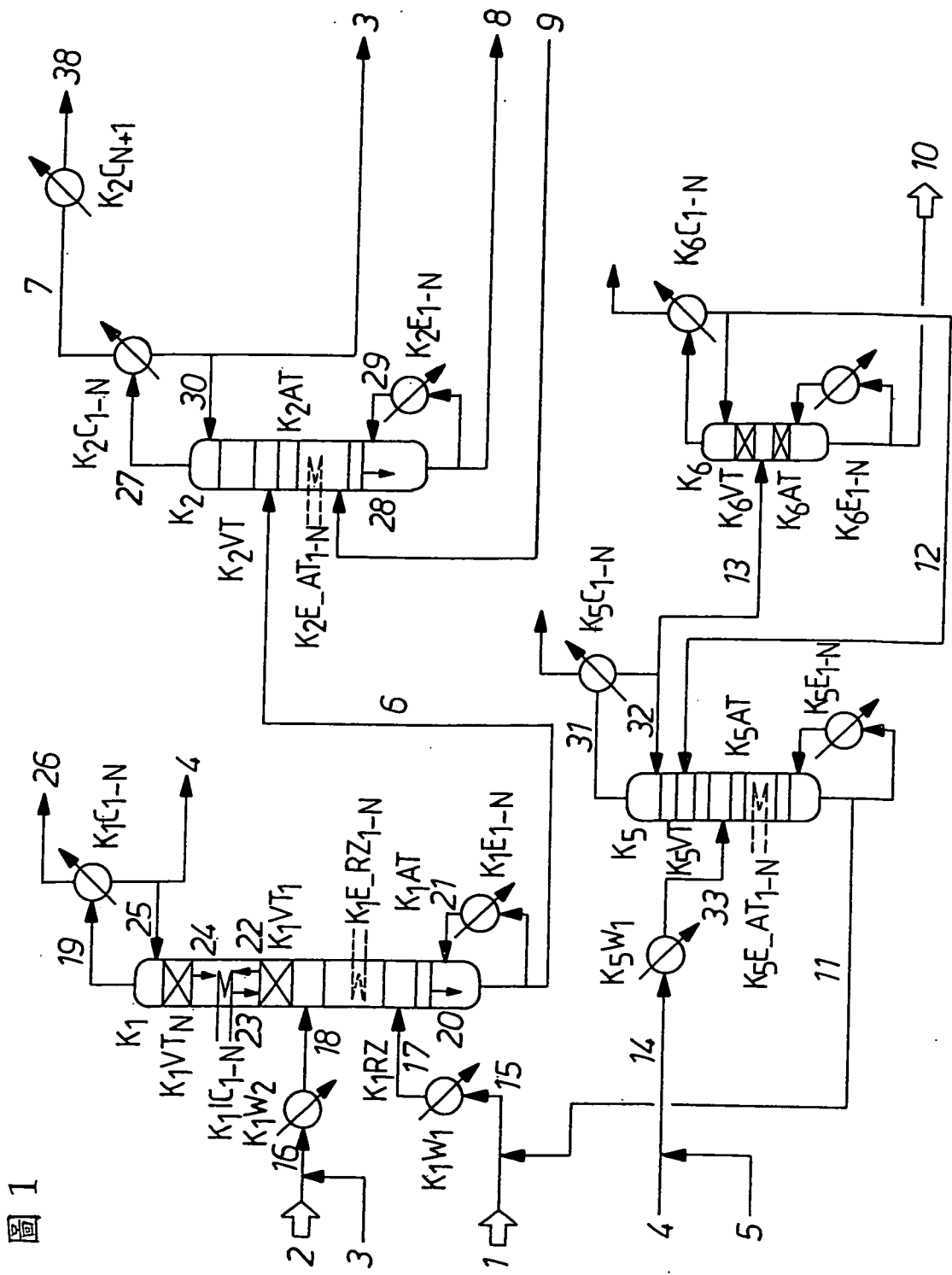


圖 1

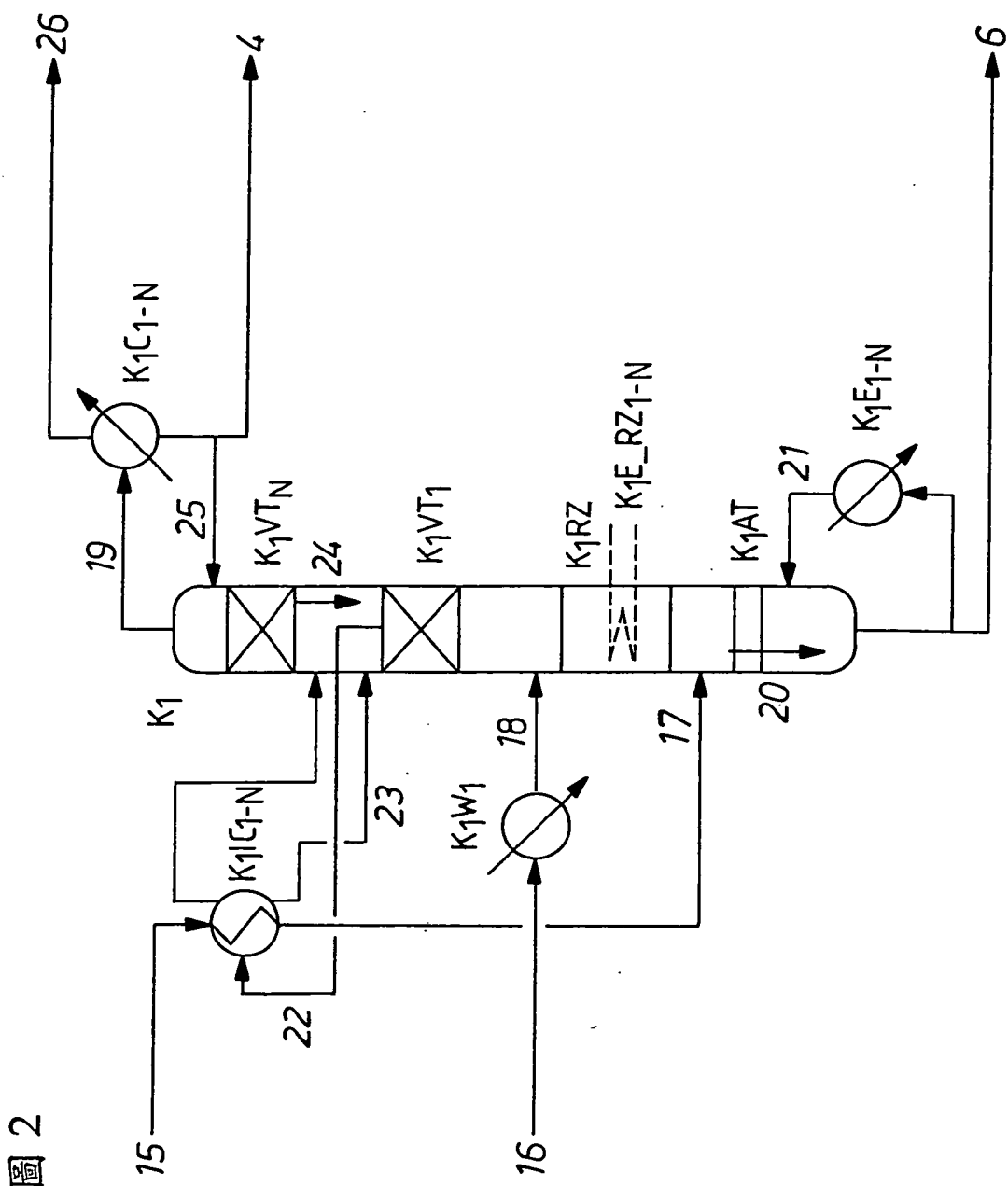


圖 2

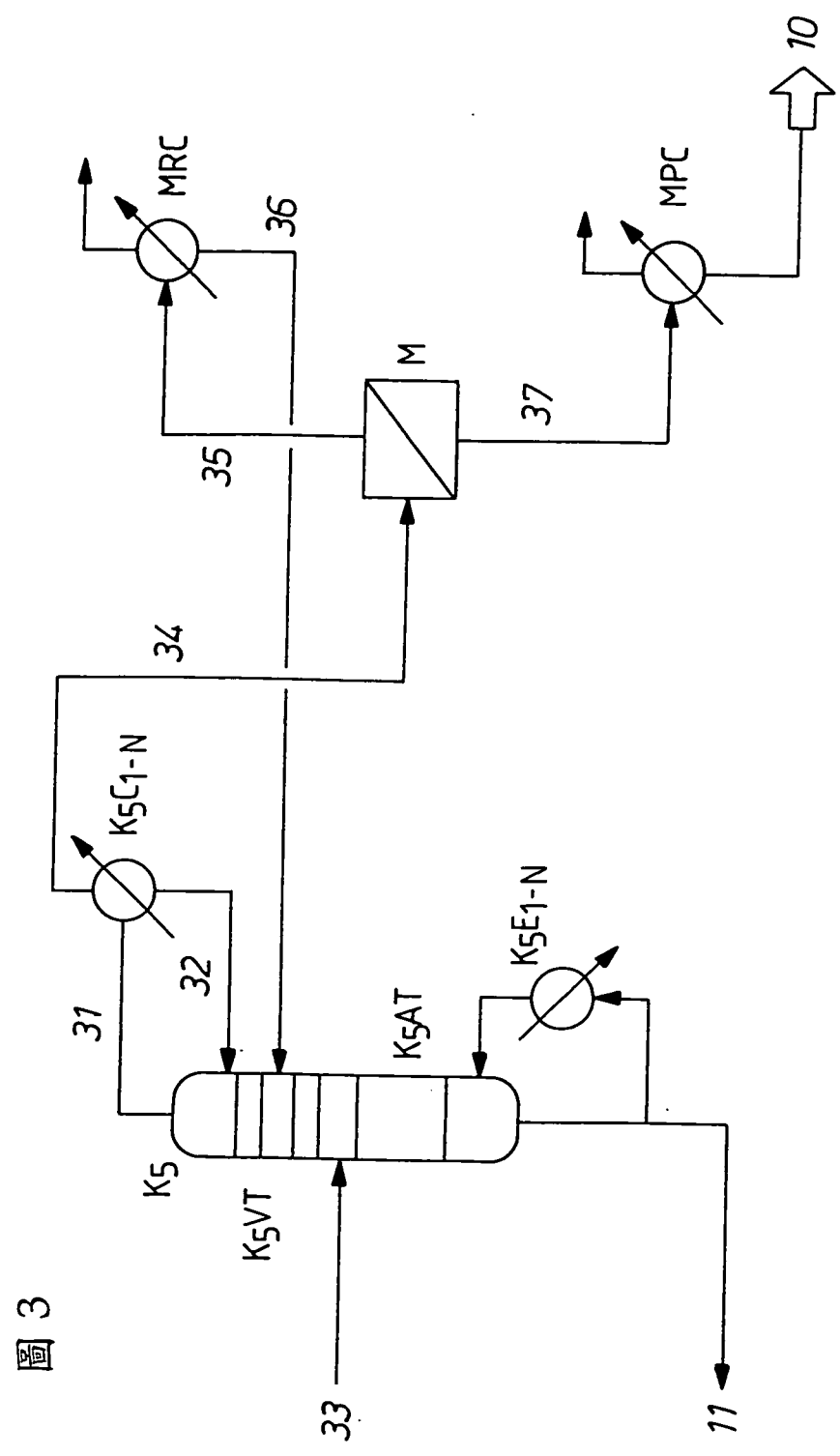


圖 3

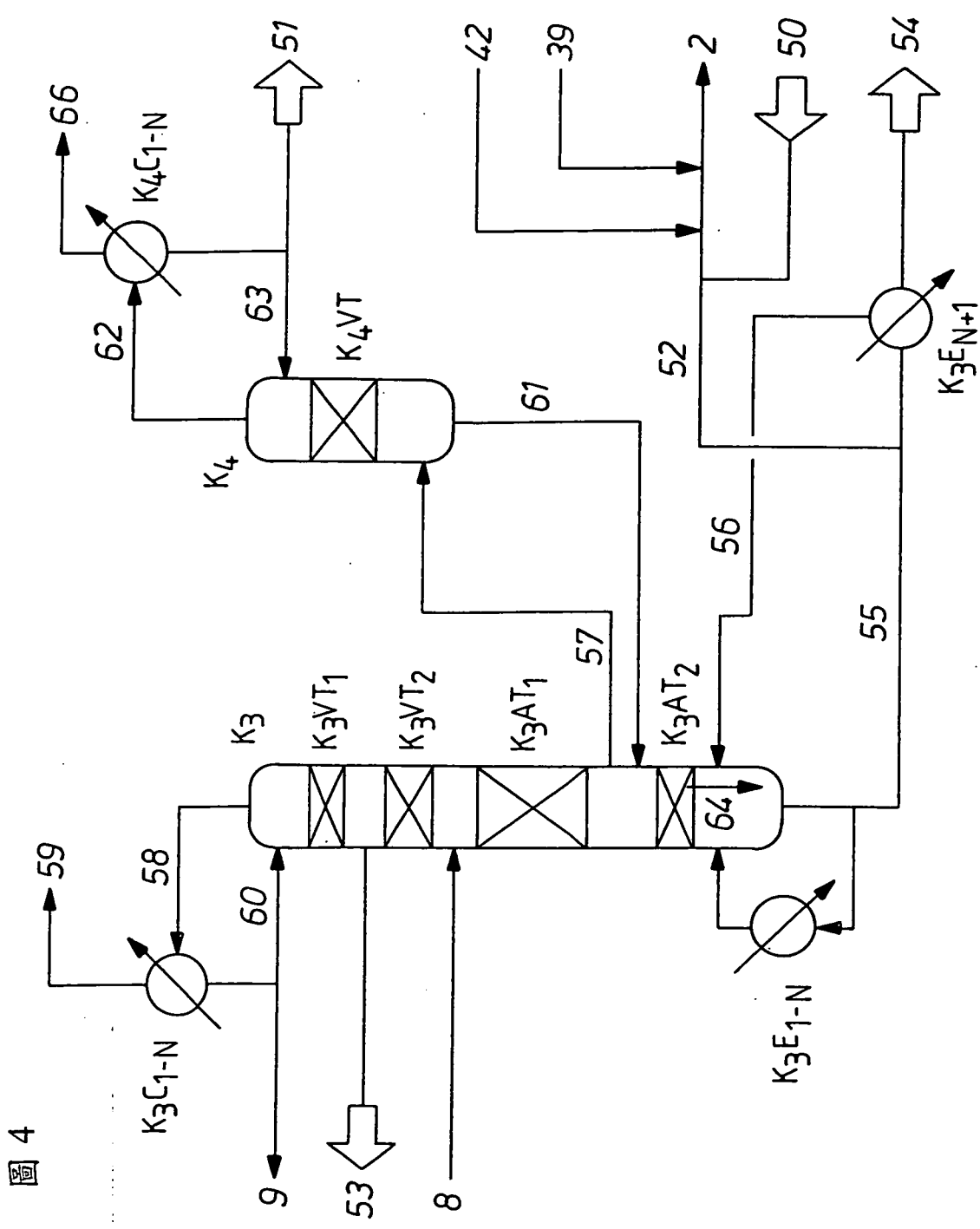


圖 4

圖 5a

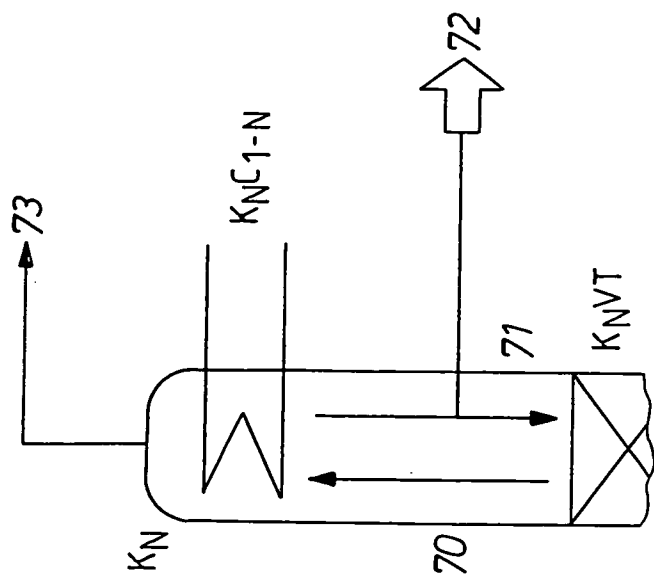


圖 5b

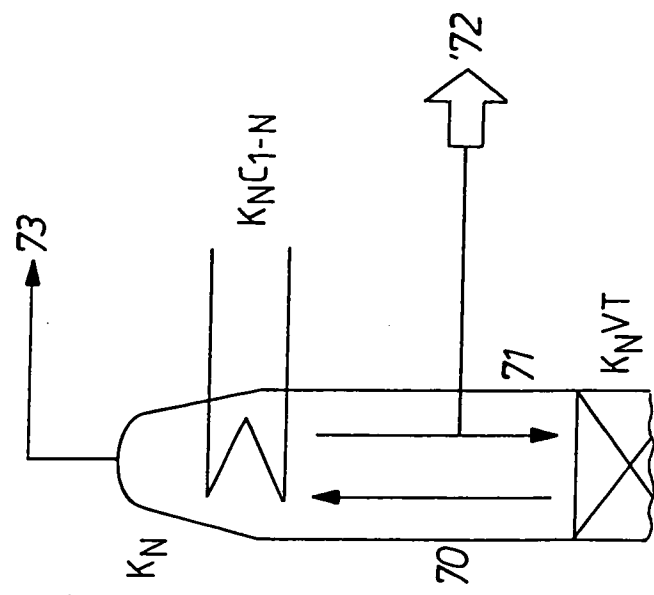


圖 6

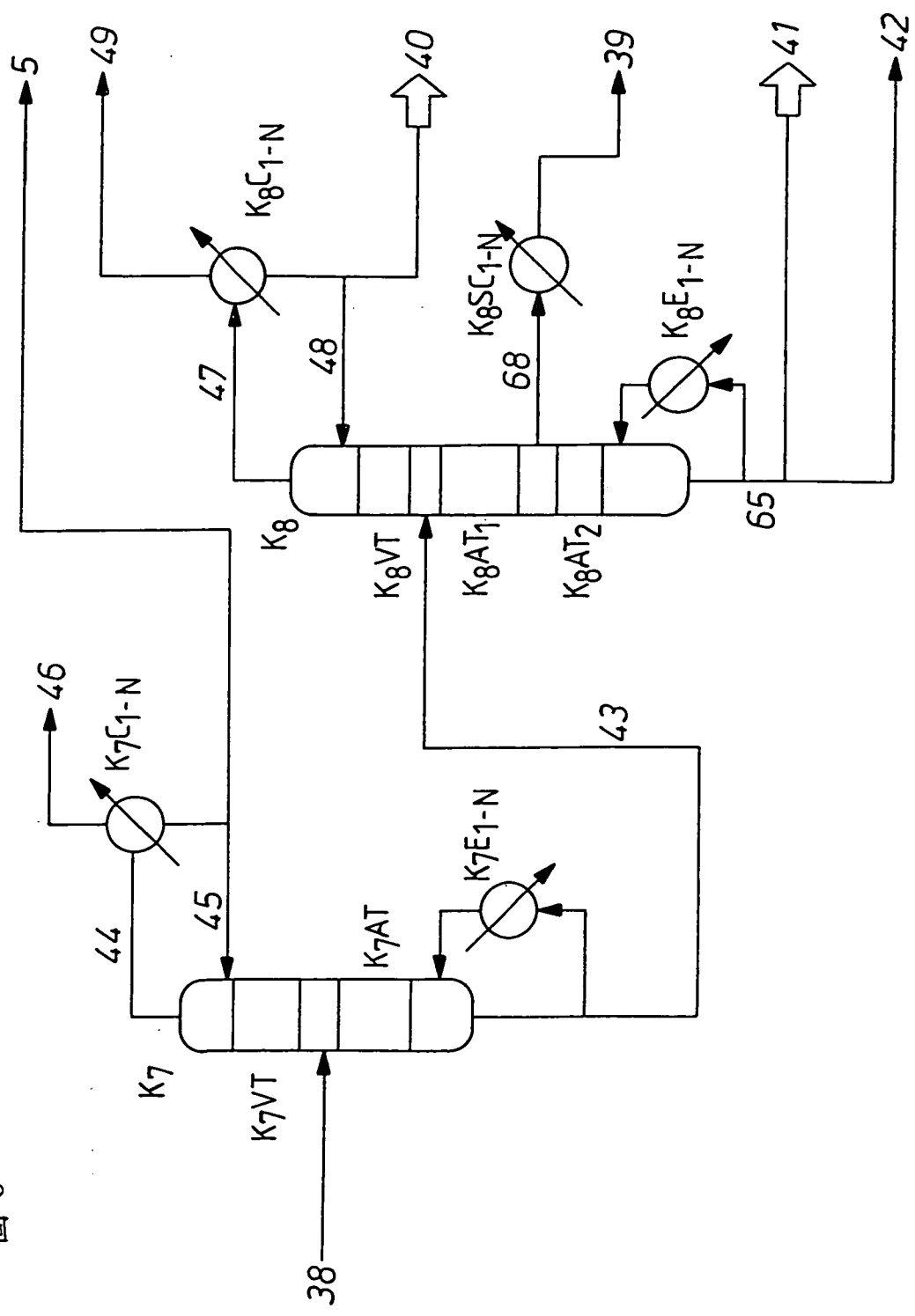


圖 7

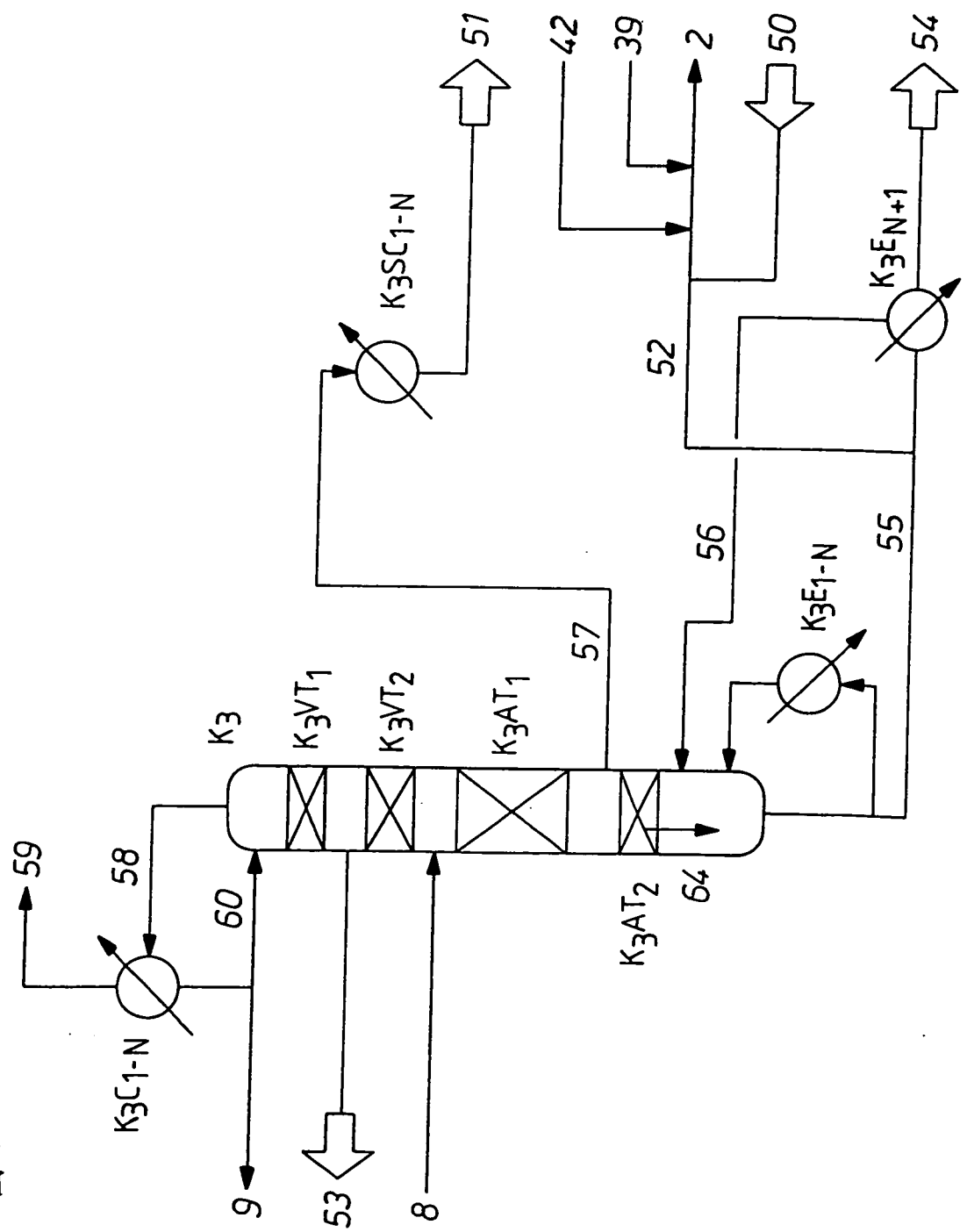


圖 8

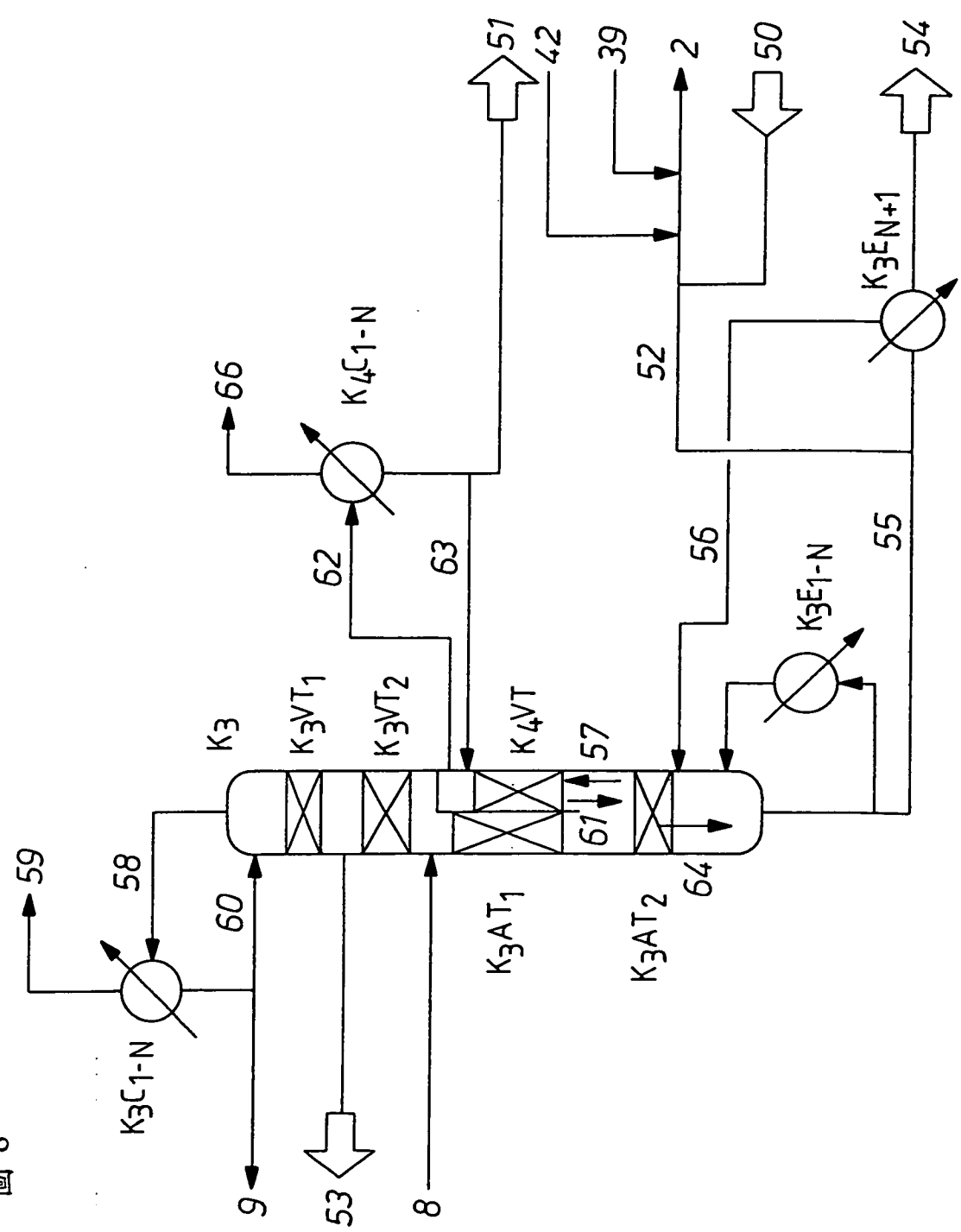


圖 9

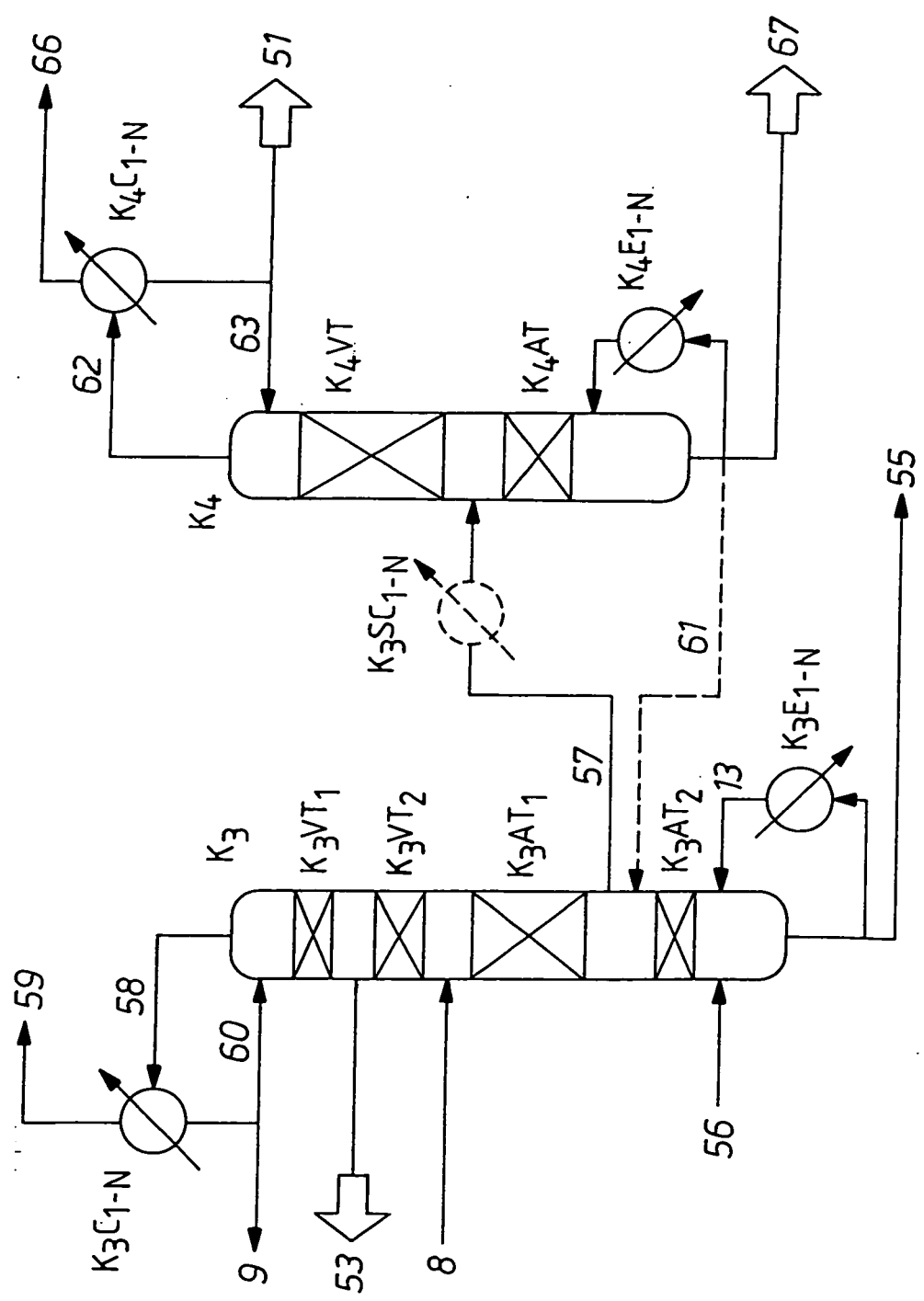


圖 10

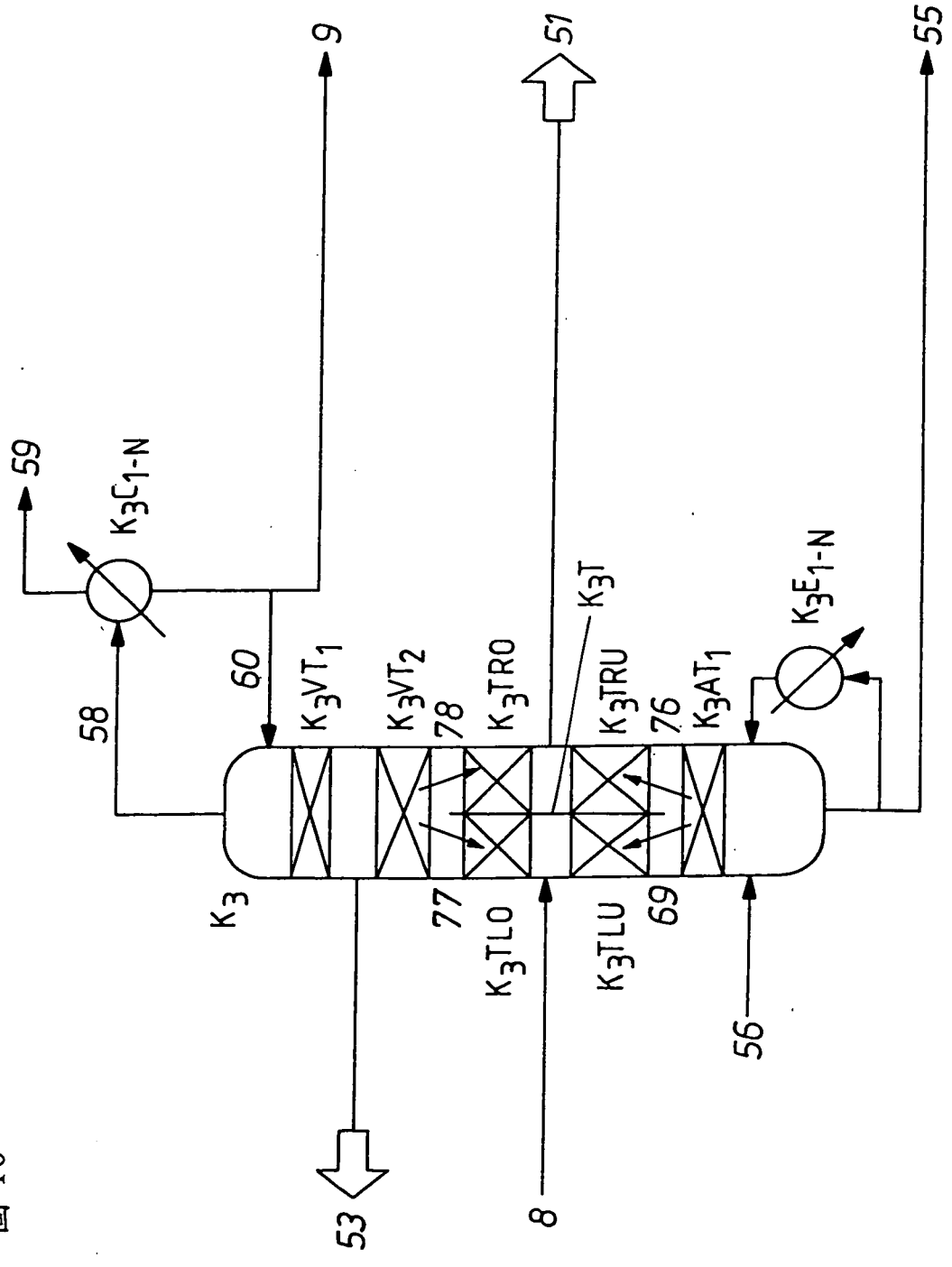


圖 11

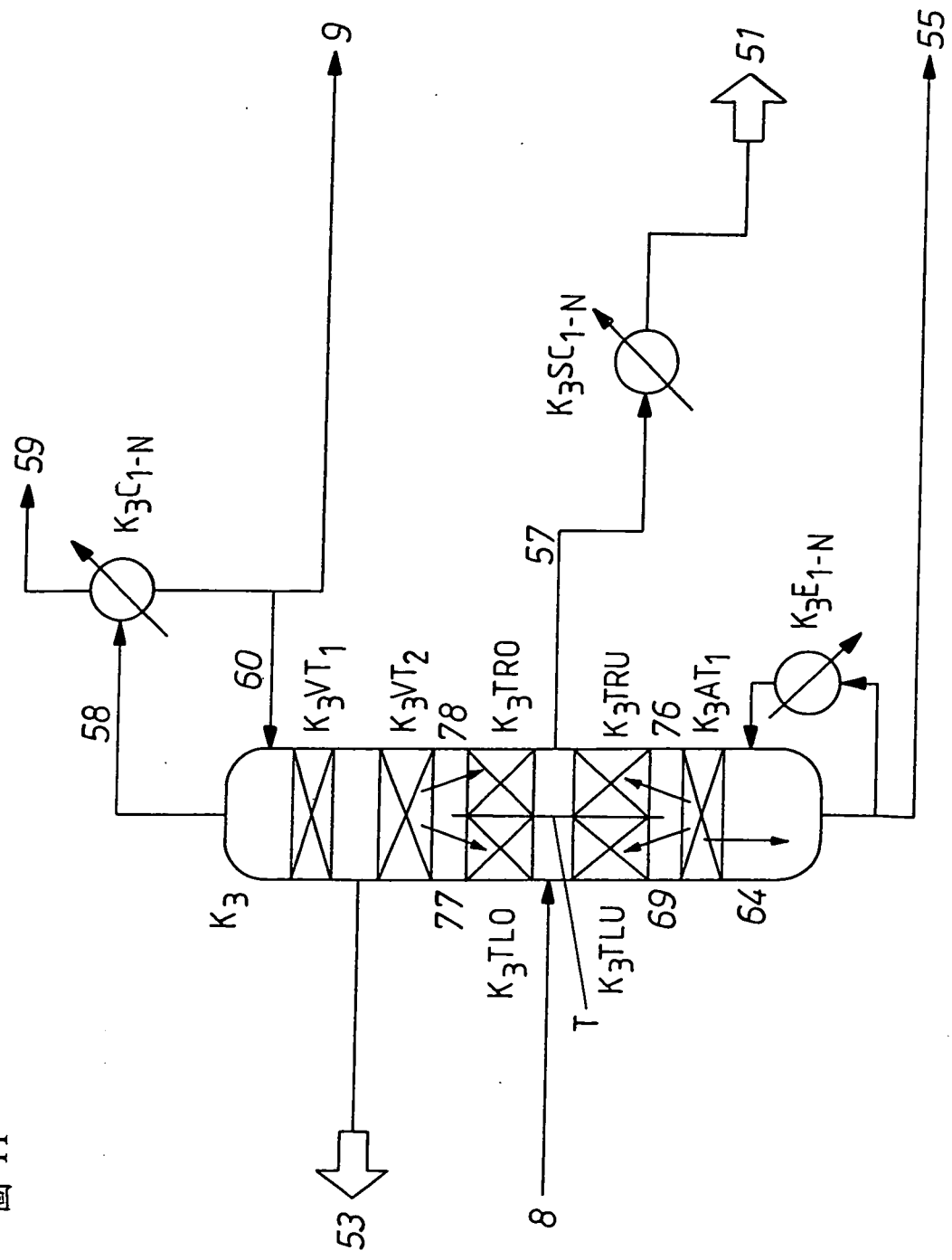


圖 12

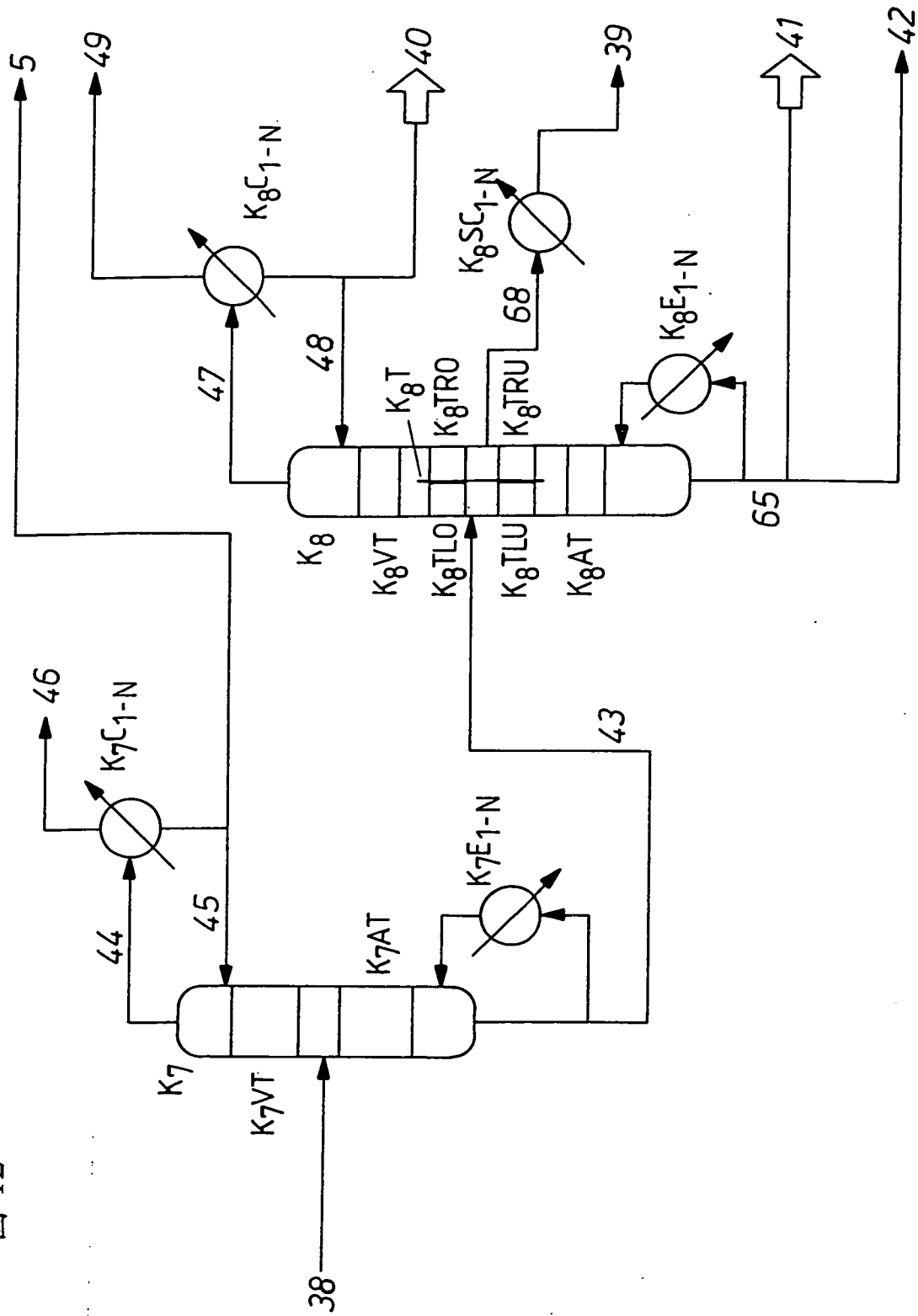


圖 13

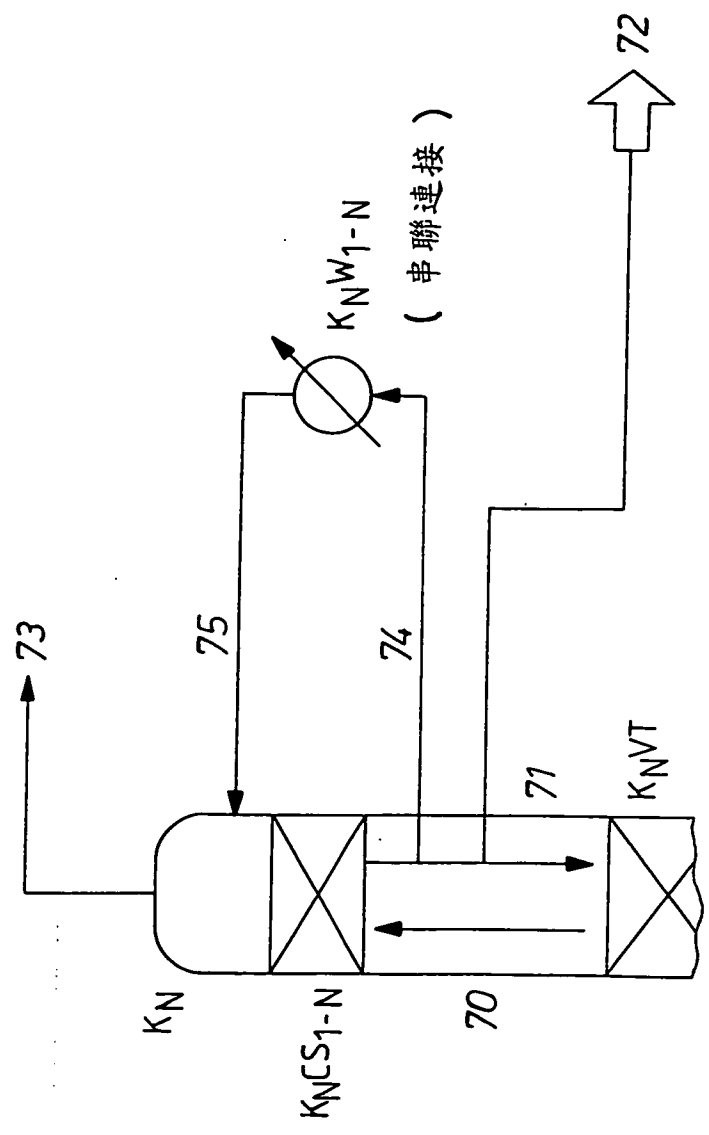


圖 14

