

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 96195573.2

[45] 授权公告日 2002 年 1 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1077097C

[22] 申请日 1996.9.20 [24] 颁证日 2002.1.2
[21] 申请号 96195573.2
[30] 优先权
[32] 1995.9.22 [33] JP [31] 268036/1995
[86] 国际申请 PCT/JP96/02734 1996.9.20
[87] 国际公布 WO97/11049 日 1997.3.27
[85] 进入国家阶段日期 1998.1.15
[73] 专利权人 旭化成株式会社
地址 日本大阪
[72] 发明人 小宫强介 东条正弘 福冈伸典
[56] 参考文献
CN1064677 1992.9.23
CN1089256 1994.7.13
JP4-224547A 1992.8.3
JP4-230242A 1992.8.19

JP4-235951A 1992.8.25
JP7-227546 1995.8.29
审查员 吕 青
[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所
代理人 杨宏军

权利要求书 4 页 说明书 37 页 附图页数 3 页

[54] 发明名称 芳香族碳酸酯的制造方法
[57] 摘要

本发明公开了一种制造芳香族碳酸酯方法,其中包括使从二烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的原料物质,和从芳香族单羟基化合物、烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的反应物质在含有金属的催化剂存在下进行酯交换反应,其特征在于对于酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物进行测定,使来源于原料物质、反应物质和/或酯交换反应副产物的特定的芳香族多羟基化合物及其残基中的至少一种含有芳基的物质相对于催化剂金属的重量比(WR)保持在2.0以下,在此条件下进行所说的酯交换反应。按照本发明方法能够防止催化剂在反应器和配管上的析出和附着等有害现象发生,而且利用这种方法能够长期稳定地制造芳香族碳酸酯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

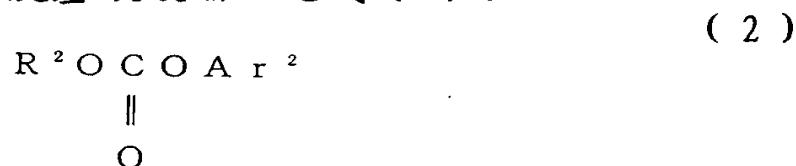
权 利 要 求 书

1. 一种制造芳香族碳酸酯的方法，其中包括在含有金属的催化剂存在下，使由

通式 (1)：



表示的二烷基碳酸酯、通式 (2)：



表示的烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的原料物质，与由通式 (3)：



表示的芳香族单羟基化合物、通式 (4)：

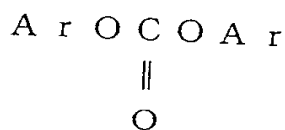


表示的烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的反应物质进行酯交换反应，

其中通式 (1) ~ (4) 中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立表示 1~10 个碳原子的烷基、3~10 个碳原子的脂环基或 6~10 个碳原子的芳烷基； Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 各自独立表示 5~30 个碳原子的芳基，

制造对应于所说的原料物质和反应物质的由通式 (5) 和 (6)：





(6)

中至少一种结构式表示的，从烷基芳基碳酸酯和二芳基碳酸酯中选出的至少一种芳香族碳酸酯，R 和 Ar 分别与原料物质和反应物质对应，是从 R¹、R²、R³ 以及 Ar¹、Ar²、Ar³ 中选出的；

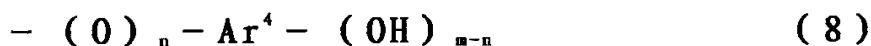
其特征在于：在使从芳香族多羟基化合物及其残基中选出的至少一种含有芳基的物质相对于催化剂金属的重量比维持在 2.0 以下的条件下，进行所说的酯交换反应，所说的重量比是对于酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物测定的，所说的含有芳基的物质来源于原料物质、反应物质和酯交换反应副产物中的至少一种物质；

所说的芳香族多羟基化合物，由通式 (7) 表示：



式 (7) 中，Ar⁴ 表示 m 元芳基，m 表示 2 以上的整数，每个 -OH 基也可以结合在 Ar⁴ 芳基芳环的任何位置上；

所说的芳香族多羟基化合物的残基，由通式 (8) 表示：



式 (8) 中，Ar⁴ 和 m 与上述定义相同，n 表示 1-m 的整数，每个 -OH 基和 -O- 基也可以结合在 Ar⁴ 芳基芳环的任何位置上；

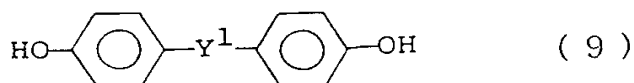
而且，所说的催化剂金属与从下列基团组中选出的至少一种基团以化学结合状态存在：来源于所说的二烷基碳酸酯或烷基芳基碳酸酯的烷氧基羰基，来源于所说的烷基芳基碳酸酯或二芳基碳酸酯的芳氧基羰基，以及来源于所说的二烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯或二芳基碳酸酯的羰基。

2. 权利要求 1 记载的方法，其特征在于所说的芳香族多羟基化合物是由下述 (A)、(B)、和 (C) 中选出的至少一种物质：

(A) 作为反应物质的芳香族单羟基化合物的氧化产物；

(B) 从所说的酯交换反应得到的二芳基碳酸酯经过弗利斯重排形成的生成物及其氧化产物中选出的至少一种物质；以及

(C) 由苯酚衍生得到的以通式 (9) 所表示的芳香族二羟基化合物及其氧化产物中选出的至少一种物质:



式中, Y^1 表示单键、具有 1~30 个碳原子的二价链烷基、或者由 -O-、-CO-、-S-、-SO₂-、-SO- 和 -COO- 中选出的二价基团。

3. 权利要求 1 或 2 记载的方法, 其特征在于控制所说的芳香族多羟基化合物含量, 使所说的重量比保持在 2.0 以下, 用这种条件下的芳香族单羟基化合物作为反应物质并且将一部分所说的含有催化剂的液相混合物从酯交换反应体系中排出。

4. 权利要求 3 中记载的方法, 其特征在于所说的芳香族多羟基化合物在所说的芳香族单羟基化合物中的浓度处于 400 重量 ppm 以下。

5. 权利要求 1 中记载的方法, 其特征在于连续制造所说的至少一种芳香族碳酸酯, 以及从酯交换反应的反应器中连续排出含有所说的至少一种芳香族碳酸酯而且含有所说的催化剂的酯交换反应混合物。

6. 权利要求 5 中记载的方法, 其特征在于其中作为反应物质的所说的芳香族单羟基化合物, 是由作为重新供给原料的芳香族单羟基化合物, 以及来自反应器并且被再循环的未反应的芳香族单羟基化合物的混合物所组成的, 所说的芳香族多羟基化合物在作为重新供给原料的芳香族单羟基化合物中的浓度处于 400 重量 ppm 以下。

7. 权利要求 5 或 6 中记载的方法, 其特征在于蒸馏一部分从反应器中排出的含有催化剂的所说的反应混合物, 通过将至少一部分得到的催化剂浓度提高的浓缩液排出酯交换反应体系之外, 使所说的重量比保持在 2.0 以下。

8. 权利要求 5 或 6 中任一项记载的方法, 其特征在于其中包括将所说的原料物质和所说的反应物质连续供给到多级连续蒸馏塔中, 在所说的蒸馏塔内于金属催化剂的存在下, 使两种物质之间在液相和/

或气-液相下进行酯交换反应；同时从所说的蒸馏塔下部以液态放出含有至少一种芳香族碳酸酯的高沸点反应混合物，而且借助于蒸馏从所说的蒸馏塔上部以气态连续放出含有生成的副产物的低沸点反应混合物。

9. 权利要求 7 中记载的方法，其特征在于其中包括将所说的原料物质和所说的反应物质连续供给到多级连续蒸馏塔中，在所说的蒸馏塔内于含有金属催化剂的存在下，使两种物质之间在液相和/或气-液相下进行酯交换反应；同时从所说的蒸馏塔下部以液态放出含有至少一种芳香族碳酸酯的高沸点反应混合物，而且借助于蒸馏从所说的蒸馏塔上部以气态连续放出含有生成的副产物的低沸点反应混合物。

芳香族碳酸酯的制造方法

技术领域

本发明涉及芳香族碳酸酯的制造方法。更详细讲，本发明涉及一种芳香族碳酸酯的制造方法，其中在含金属催化剂的存在下，使从二烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的原料物质与从芳香族单羟基化合物、烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的反应物质进行酯交换反应，其特征在于测定酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物，使来源于原料物质、反应物质和/或酯交换反应副产物的特定芳香族多羟基化合物及其残基中选出的至少一种含有芳基的物质相对于催化剂金属的重量比（WR）保持在 2.0 以下，进行所说的酯交换反应。本发明方法可以防止催化剂在反应器和配管上析出和附着等有害现象发生，因此能够长时间稳定地制造芳香族碳酸酯。

已有技术

近年来，芳香族聚碳酸酯作为工程塑料其实用性不断提高，不使用有毒碳酰氯作为制造用原料的芳香族碳酸酯是十分有用的。就芳香族碳酸酯的制法来说，已知的方法有：以二烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯及其混合物为原料物质，以芳香族单羟基化合物、烷基芳基碳酸酯及其混合物作为反应物质，使原料物质与反应物质进行酯交换反应，制造相应的芳香族碳酸酯或芳香族碳酸酯的混合物。

然而，这些酯交换反应都是平衡反应，而且除了平衡偏向于原始体系之外，反应速度也很慢，所以使用这些方法工业上制造芳香族碳酸酯类，有很大困难。

提出了许多改善这些方法的方案，但是大部分改进涉及开发高反应速度的催化剂，而且公开了许多含有金属的催化剂。对于通过二烷基碳酸酯与芳香族羟基化合物反应，制造烷基芳基碳酸酯、二芳基碳酸酯或其混合物的方法来说，提出的这种催化剂，例如有过渡金属卤化物等路易斯酸或

生成路易斯酸的化合物类【日本国特开昭 51-105032、特开昭 56-123948、特开昭 56-123949（对应于 DE-2528412、UK-1499530 和 US-4182726 等公报）】、有机锡醇盐和有机锡氧化物类等化合物【日本国特开昭 54-48733（对应于 DE-2736062 号公报）、特开昭 54-63023、特开昭 60-169444（对应于 US-4554110 号专利）、特开昭 60-169445（对应于 US-4552704 号专利）、特开昭 62-277345、特开平 1-265063 号公报】、碱金属或碱土金属的盐类及醇盐类（日本国特开昭 56-25138 号公报）、铅化合物类（日本国特开昭 57-176932 号公报）、铜、铁、镉等金属的络合物类（日本国特开昭 57-183745 号公报）、钛酸酯类【日本国特开昭 58-185536 号公报（对应于 US-4410464 号专利）】、路易斯酸和质子酸的混合物【日本国特开昭 60-173016 号公报（对应于 US-4609501 号专利）】、铈、钼、锰、铋、碲等化合物【日本国特开平 1-265064 号公报（对应于 EP-338760 号公报和 US-5034557 号专利）】、醋酸铁（日本国特开昭 61-172852 号公报）等等。

在利用烷基芳基碳酸酯同种分子之间的酯交换反应，使之歧化生成二芳基碳酸酯和二烷基碳酸酯来制造二芳基碳酸酯的方法中，作为这种催化剂提出例如有：路易斯酸和能够产生路易斯酸的过渡金属化合物【日本国特开昭 51-75044（相当于 DE-2552907 号公报和 US-4045464 号专利）】、聚合性锡化合物【日本国特开昭 60-169444 号公报（相当于 US-4554110 号专利和 DE-3445552 号公报）】、由通式 $R-X(=O)OH$ （式中 X 是锡或钛，R 是一价烃基）所表示的化合物【日本国特开昭 60-169445（相当于 US-4552704 号专利）】、路易斯酸和质子酸的混合物【日本国特开昭 60-173016（相当于 US-4609501 号专利）】、铅催化剂（日本国特开平 1-93560 号）、钛和镉化合物【日本国特开平 1-265062 号（相当于 US-5166393 号专利）】、锡化合物【日本国特开平 1-265063 号（相当于 EP338760 号公报和 US-5034557 号专利）】和铈、钼、锰、铋、碲等的化合物【日本国特开平 1-265064 号公报（对应于 EP-338760 号公报和 US-5034557 号专利）】等等。

此外，另一种改善这些反应中芳香族碳酸酯产率的方法是，通过改变反应过程的方式尽可能使平衡移向产物体系侧。例如有，在二甲基碳酸酯与苯酚的反应中，使副产的甲醇与共沸剂共沸除去甲醇的方法【日本国特开昭 54-48732（相当于 DE-2736063 号公报和 US-4252737 号专利）、特开

昭 61-291545】、利用分子筛吸附除去副产甲醇的方法【日本国特开昭 58-185536（相当于 US-4410464 号专利）】等等。

此外，已知的方法还有利用反应器上部设置蒸馏塔的装置，从反应混合物中蒸馏除去副产醇类的方法【关于此方法，例如可以参照日本国特开昭 56-123948（相当于 US-4182726 号专利）、特开昭 56-25138、特开昭 60-169444（相当于 US-4554110 号专利）、特开昭 60-169445（相当于 US-4552704 号专利）、特开昭 60-173016（相当于 US-4609501 号专利）、特开昭 61-172852、特开昭 61-291545 和特开昭 62-277345】。

作为更优选的方法，本发明人等首先提出：向多级蒸馏塔连续供给二烷基碳酸酯和芳香族羟基化合物，使之在塔内连续进行酯交换反应，从塔的上部连续蒸馏放出含有副产醇的低沸点成份，同时从塔下部放出生成的含有烷基芳基碳酸酯的成分【日本国特开平 3-291257（相当于 US-5210268 号专利和 EP-0461274B1 号公开）】；以及向多级蒸馏塔中连续供给烷基芳基碳酸酯，使之在该塔内连续进行酯交换反应，利用蒸馏的方法使含有副产二烷基碳酸酯的低沸点成份自塔上部连续放出，同时使含有生成的二芳基碳酸酯的成份从塔的下部放出【日本国特开平 4-9358（相当于 US-5210268 号专利和 EP-0461274B1 号公开）】等。这些高效、连续制造芳香族碳酸酯类的方法是本发明人等首先公开的；其后，以本发明人等提案为基础的连续制造方法还有，使之在柱形反应器中接触进行酯交换反应的方法【日本国特开平 6-41022（相当于 DE-4218061 号和 EP-572870 号公开、US-5362901 号专利）、特开平 6-157424（相当于 DE-4226755 号和 EP-582931 号公开、US-5334742 号专利）、特开平 6-184058（相当于 DE-4226756 号和 EP-582930 号公开、US-5344954 号专利）】，以及将数个反应器串联连接的方法【日本国特开平 6-234707（相当于 DE-4301899 号和 EP-608710 号公开、US-5463102 号专利）、特开平 6-263694】，使用泡罩塔反应器的方法【日本国特开平 6-298700（相当于 DE-4316428 号和 EP-614877 号公开、US-5523451 号专利）】，和使用纵长反应槽的方法（日本国特开平 6-345697 号公报）等等。

此外，有人提出工业规模制造芳香族碳酸酯的长时间稳定连续运转的方法。例如在日本国特开平 6-157410 号公报中（相当于 EP-0591923 号公

开和 US-5380908 号专利)公开了一种以二烷基碳酸酯和芳香族羟基化合物为原料制造芳香族碳酸酯类的方法,该方法包括向备有蒸馏塔的反应器中连续供给原料和催化剂,在反应器中实现酯交换反应,通过蒸馏由蒸馏塔连续放出的副产物脂肪族醇类,使反应体系中脂肪族醇类浓度保持在 2 重量%以下。该文献认为这种方法能够稳定而连续地生产芳香族碳酸酯。该方法的目的在于避免催化剂沉积在蒸馏塔中。但是该方法之所以能够避免催化剂沉积于蒸馏塔中,其理由很简单:不向蒸馏塔中供给催化剂。该文献说明了效果,即由于仅仅将催化剂供给到反应器中,所以在蒸馏塔中没有观察到堵塞现象。该文献进而指出,向蒸馏塔中供给催化剂时,由于催化剂在蒸馏塔中的沉积作用,部分蒸馏塔中出现堵塞现象。实际上,该方法中由于不向蒸馏塔中供给催化剂,所以在蒸馏塔中不出现催化剂的沉积是自然而且是可以想象得到的。实际上,该方法正是由于不向蒸馏塔中供给催化剂,所以与向蒸馏塔中供给催化剂时相比,反应效率不可能更高(也就是说,该方法不能进行反应蒸馏)。此外,对于催化剂从含有催化剂的液相混合物中析出,以及析出的催化剂吸附于酯交换反应系统中的反应器、管道、阀门和从液相中分离催化剂用装置等设备上的问题来说,该文献没有教导或暗示出任何解决方案。该文献中没有提到过反应体系中脂肪醇浓度为何应当保持在 2 重量%以下的理由。但是,据认为使脂肪醇浓度保持在低于 2 重量%的目的在于使平衡移向产物体系,以便使反应有效地进行。而且该文献中也没有说明脂肪醇浓度与催化剂析出之间的关系。

另外,日本国特开平 6-116210 号公报(相当于 EP-591923 号公开公报和 US-5380908 号专利)中公开了一种方法,该方法是在用烷基芳基碳酸酯制造二芳基碳酸酯时,连续向备有蒸馏塔的反应器中供给原料和催化剂,从和反应器连接的蒸馏塔中连续放出反应器中的二烷基碳酸酯类,使其浓度被保持在 2 重量%以下,进而指出:这种方法能够连续稳定地操作。该公报也指出在蒸馏塔内不产生催化剂析出的问题。此公报所公开的方法之所以在蒸馏塔中不产生催化剂析出的问题,其原因也仅仅在于蒸馏塔中不加入催化剂。也就是说,该公报中指出:“因为未向反应器中供给催化剂而未观察到蒸馏塔堵塞的现象。”,而且还说明:向蒸馏塔中供给催化剂时部分蒸馏塔被堵塞。虽然说不向蒸馏塔中供给催化剂时蒸馏塔中不出现催

化剂析出现象是理所当然的，但是该公报公开的方法不是向蒸馏塔中供给催化剂的情况下有效进行反应的方法，即进行反应蒸馏的方法。因此，对于在反应器以及反应器周围的配管、阀门、催化剂分离装置等酯交换反应体系内含有催化剂的液体物质存在之处产生催化剂析出的问题来说，该公报没有给出任何解决手段方面的启示。

催化剂从含有催化剂的液体物质中析出以及在反应器和配管上附着的现象，对于反应效率具有恶劣影响。也就是说，附着的催化剂，例如即使催化剂附着在反应器中也不会发挥有效作用。而且催化剂的析出和附着，意味着反应器中催化剂有效量的减少，结果使反应效率降低。

发明概要

在这种情况下，本发明人等为了解决已有技术中的上述问题，就制造芳香族碳酸酯的方法：即在含有金属的催化剂存在下，使从二烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的原料物质与从芳香族单羟基化合物、烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的反应物质进行酯交换反应，进行了深入研究。结果意外地发现：就酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物进行测定，利用使酯交换反应体系内起源于原料物质、反应物质和/或酯交换反应副产物中至少一种物质的、芳香族多羟基化合物及其残基中选出的至少一种含有芳基的物质相对于催化剂金属的重量比（WR）保持在2.0以下，这种条件下进行酯交换反应，能够方便地解决上述问题，基于此发现完成了本发明。

因此本发明目的在于提供一种长时间稳定制造芳香族碳酸酯的方法，该方法通过在含金属催化剂的存在下，使从二烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的原料物质与从芳香族单羟基化合物、烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的反应物质进行酯交换反应来制造芳香族碳酸酯，没有催化剂自含有催化剂的液相混合物中在反应器和配管等上析出和附着等有害现象发生。

本发明的上述目的和其他目的以及诸特征和优点，通过参照附图的下述详细说明以及请求保护范围的附图说明而变得更清楚。

附图的详细说明

附图中：

附图 1 是实施本发明的一种工艺实例。

附图 2 是实施本发明的另一种工艺实例。

附图 3 是实施本发明的又一种工艺实例。

附图 4 是实施本发明的进一步工艺实例。

在附图 1 ~ 4 中, 同一种或类似材料和部件使用同一种或类似的参照符号。

符号的说明:

1、101: 多级连续蒸馏塔

2、102: 多级连续蒸馏塔的塔顶

3、106: 多级连续蒸馏塔的塔底

24: 蒸馏塔

100: 反应釜

3、5、7、9、10、12、13、15、16、18、19、20、21、23、
25、27、28、29、30、32、105、113、115、116、118、119、
120、121、123、124、125、127、128、129、130、132、224:
导管

4: 预热器

8、14、114: 蒸发器

11、22、26、122、126: 冷凝器

17、31、117、131: 再沸器。

发明的详细说明

也就是说, 本发明提供这样一种方法, 其中包括在含有金属的催化剂存在下, 通过使从通式 (1):



表示的二烷基碳酸酯、通式 (2):



表示烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的原料物质，与通式 (3)：



表示的芳香族单羟基化合物、通式 (4)：



表示的烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的反应物质 (通式 (1) ~ (4)) 中， R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立表示 1 ~ 10 个碳原子的烷基、3 ~ 10 个碳原子的脂环基或 6 ~ 10 个碳原子的芳烷基； Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 各自独立表示 5 ~ 30 个碳原子的芳基)

进行酯交换反应，制造由通式 (对应于所说的原料物质和反应物质) (5) 和 (6)：



之一表示的烷基芳基碳酸酯和二芳基碳酸酯中至少一种芳香族碳酸酯 (R 和 Ar 分别与原料物质和反应物质对应，是从 R^1 、 R^2 、 R^3 以及 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 中选出的)；

其特征在于：使从芳香族多羟基化合物及其残基中选出的至少一种含有芳基的化合物相对于催化剂金属的重量比 (WR) 维持在 2.0 以下，进行所说的酯交换反应，所说的重量比 (WR) 是就酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物测定的，所说的含有芳基的物质来源于原料物质、反应物质和酯交换反应副产物中的至少一种物质；

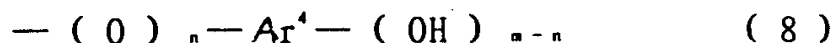
所说的芳香族多羟基化合物，由通式 (7)：



(式 (7) 中， Ar^4 表示 m 元芳基， m 表示 2 以上的整数，每个 $-\text{OH}$ 基可

以结合在 Ar^4 芳基芳环的任何位置上) 表示;

所说的芳香族多羟基化合物的残基, 由通式 (8):



(式 (8) 中, Ar^4 和 m 与上述定义相同, n 表示 $1-m$ 的整数, 每个 $-OH$ 基和 $-O-$ 基可以结合在 Ar^4 芳基芳环的任何位置上) 表示;

而且, 所说的催化剂金属, 与来源于所说的二烷基碳酸酯或烷基芳基碳酸酯的烷氧基羰基, 来源于所说的烷基芳基碳酸酯或二芳基碳酸酯的芳氧基羰基, 以及来源于所说的二烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯或二芳基碳酸酯的羰基中至少一种基团以化学结合状态存在的。

为了便于理解本发明, 以下首先列举本发明的基本特征和各种实施方式。

1、一种制造芳香族碳酸酯的方法, 其中包括在含有金属的催化剂存在下, 使从通式 (1):



表示的二烷基碳酸酯、通式 (2):



表示的烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的原料物质, 与从通式 (3):



表示的芳香族单羟基化合物、通式 (4):



表示的烷基芳基碳酸酯及其混合物中选出的反应物质 (通式 (1) ~ (4) 中, R^1 、 R^2 和 R^3 各自独立表示 1 ~ 10 个碳原子的烷基、3 ~ 10 个碳原子的脂环基或 6 ~ 10 个碳原子的芳烷基; Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 各自独立表示 5 ~ 30 个碳原子的芳基)

进行酯交换反应，制造由通式（对应于所说的原料物质和反应物质）（5）和（6）：



之一表示的烷基芳基碳酸酯和二芳基碳酸酯中至少一种芳香族碳酸酯（R和Ar分别与原料物质和反应物质对应，是从R¹、R²、R³以及Ar¹、Ar²、Ar³中选出的）；

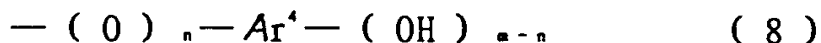
其特征在于：使从芳香族多羟基化合物及其残基中选出的至少一种含有芳基的化合物相对于催化剂金属的重量比（WR）维持在2.0以下，进行所说的酯交换反应，所说的重量比（WR）是就酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物测定的，所说的含有芳基的物质来源于从原料物质、反应物质和酯交换反应副产物中的至少一种物质；

所说的芳香族多羟基化合物，由通式（7）：



（式（7）中，Ar⁴表示m元芳基，m表示2以上的整数，每个—OH基也可以结合在Ar⁴芳基芳环的任何位置上）表示；

所说的芳香族多羟基化合物的残基，由通式（8）：



（式（8）中，Ar⁴和m与上述定义相同，n表示1—m的整数，每个—OH基和—O—基也可以结合在Ar⁴芳基芳环的任何位置上）表示；

而且，所说的催化剂金属，与来源于所说的二烷基碳酸酯或烷基芳基碳酸酯的烷氧基羰基，来源于所说的烷基芳基碳酸酯或二芳基碳酸酯的芳氧基羰基，以及来源于所说的二烷基碳酸酯、烷基芳基碳酸酯或二芳基碳酸酯的羰基中至少一种基团以化学结合状态存在。

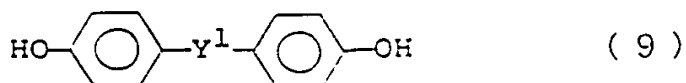
2、上述项目1中记载的方法，其特征在于所说的芳香族多羟基化合物是从

下列 (A)、(B) 和 (C) 中选出的至少一种物质。

(A) 以芳香族单羟基化合物的氧化产物作为反应物质;

(B) 从所说的酯交换反应得到的二芳基碳酸酯, 经过弗利斯重排形成的生成物及其氧化产物中选出的至少一种物质; 以及

(C) 由苯酚衍生得到的、以通式 (9):



(式中, Y^1 表示单键、具有 1 ~ 30 个碳原子的二价链烷基、或者由 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 和 $-COO-$ 中选出的二价基团。)

所表示的芳香族二羟基化合物及其氧化产物中选出的至少一种物质。

3、上述项目 1 或 2 中记载的方法, 其特征在于控制所说的芳香族多羟基化合物含量, 使所说的重量比 (WR) 保持在 2.0 以下, 使用这种条件下的芳香族单羟基化合物作为反应物质, 而且将一部分所说的含有催化剂的液相混合物从酯交换反应体系中排出。

4、上述项目 3 中记载的方法, 其特征在于所说的芳香族多羟基化合物在所说的芳香族单羟基化合物中的浓度处于 400 重量 ppm 以下。

5、上述项目 1 中记载的方法, 其特征在于连续制造所说的至少一种芳香族碳酸酯, 以及从酯交换反应的反应器中连续放出含有所说的至少一种芳香族碳酸酯而且含有所说的催化剂的酯交换反应混合物。

6、上述项目 5 记载的方法, 其特征在于其中所说的作为反应物质的芳香族单羟基化合物, 是由作为重新供给原料的芳香族单羟基化合物, 以及来自反应器并且被再循环的未反应的芳香族单羟基化合物所组成的, 所说的芳香族多羟基化合物在作为重新供给原料的芳香族单羟基化合物中的浓度处于 400 重量 ppm 以下。

7、上述项目 5 或 6 中记载的方法, 其特征在于使从反应器中排出的含有催化剂的一部分所说的反应混合物蒸发, 将得到的催化剂浓度提高的至少一部分浓缩液排出酯交换反应体系之外, 利用这种方法使所说的重量比

(WR) 保持在 2.0 以下。

8、上述项目 5 ~ 7 中任何一项记载的方法, 其特征在于其中包括将所说的

原料物质和所说的反应物质连续供给到多级连续蒸馏塔中，在所说的蒸馏塔内于含有金属催化剂的存在下，使两种物质之间在气相和/或液相下进行酯交换反应；同时从所说的蒸馏塔下部以液态放出至少含有一种芳香族碳酸酯的高沸点反应混合物，而且通过蒸馏从所说的蒸馏塔上部以气态连续放出含有生成的副产物的低沸点反应混合物。

以下详细说明本发明。

本发明中用作原料物质的二烷基碳酸酯，是通式（1）表示的物质。



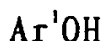
式中， R^1 表示1～10个碳原子的烷基、3～10个碳原子的脂环基或6～10个碳原子的芳烷基。这种 R^1 基团，例如可以举出甲基、乙基、丙基（各种异构体）、烯丙基、丁基（各种异构体）、丁烯基（各种异构体）、戊基（各种异构体）、己基（各种异构体）、庚基（各种异构体）、辛基（各种异构体）、壬基（各种异构体）、癸基（各种异构体）、环己基甲基等烷基；环丙基、环丁基、环戊基、环己基、环庚基等酯环基团；苄基、苯乙基（各种异构体）、苯丙基（各种异构体）、苯丁基（各种异构体）、甲基苄基（各种异构体）等芳烷基。而且对于这些烷基、酯环基、芳烷基来说，在碳原子数不超过10的范围内，可以被其他取代基，例如低级烷基、低级烷氧基、氰基、卤原子等取代，而且还可以有不饱和键。

具有这样 R^1 的二烷基碳酸酯的实例，可以举出例如二甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、二丙基碳酸酯（各种异构体）、二烯丙基碳酸酯、二丁烯基碳酸酯（各种异构体）、二丁基碳酸酯（各种异构体）、二戊基碳酸酯（各种异构体）、二己基碳酸酯（各种异构体）、二庚基碳酸酯（各种异构体）、二辛基碳酸酯（各种异构体）、二壬基碳酸酯（各种异构体）、二癸基碳酸酯（各种异构体）、二环戊基碳酸酯、二环己基碳酸酯、二环庚基碳酸酯、二苄基碳酸酯、二苯乙基碳酸酯（各种异构体）、二（苯丙基）碳酸酯（各种异构体）、二（苯丁基）碳酸酯（各种异构体）、二（氯苄基）碳酸酯（各种异构体）、二（甲氧基苄基）碳酸酯（各种异构体）、二（甲氧基甲基）、二（甲氧基乙基）碳酸酯（各种异构体）、二（氯乙

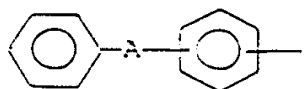
基) 碳酸酯(各种异构体)、二(氰基乙基)碳酸酯(各种异构体)等。而且也可以使用它们的混合物。

在这些二烷基碳酸酯中, 本发明中优选使用的是 R^1 为 4 个碳原子以下烷基形成的二烷基碳酸酯, 更优选使用二甲基碳酸酯。

本发明中用作反应物质的芳香族单羟基化合物, 是由通式 (3):

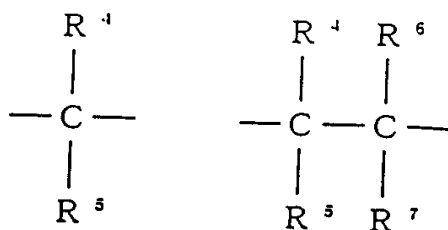


(式中 Ar^1 表示 5 ~ 30 个碳原子的芳基) 表示的物质, 而且芳基既可以直接与羟基连接, 也可以以其他方式连接。这种芳基 Ar^1 , 例如可以举出苯基、甲苯基(各种异构体)、二甲苯基(各种异构体)、三甲基苯基(各种异构体)、四甲基苯基(各种异构体)、乙基苯基(各种异构体)、丙基苯基(各种异构体)、丁基苯基(各种异构体)、二乙基苯基(各种异构体)、甲基乙基苯基(各种异构体)、戊基苯基(各种异构体)、己基苯基(各种异构体)、环己基苯基(各种异构体)等的、苯基及各种烷基苯基类; 甲氧基苯基(各种异构体)、乙氧基苯基(各种异构体)、丙氧基苯基(各种异构体)等各种烷氧基苯基类; 氟代苯基(各种异构体)、氯代苯基(各种异构体)、溴代苯基(各种异构体)、氯甲基苯基(各种异构体)、二氯苯基(各种异构体)等各种卤代苯基类; 由以下通式 (10):



(10)

【式中, A 表示单键, 或者 —O—、—S—、—CO—、—SO₂— 等二价基团, 或者



等表示的亚烷基或取代的亚烷基

(式中 R^4 、 R^5 、 R^6 和 R^7 分别是氢原子、低级烷基、环烷基、芳基、芳烷基,

必要时也可以被卤原子、烷氧基取代。),

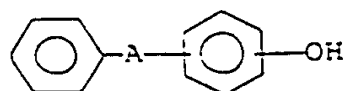
或者表示



等环烷基 (其中 k 是 3 ~ 11 的整数, 氢原子也可以被烷基、芳基或卤原子取代), 而且芳香环也可以被低级烷基、低级烷氧基、酯基、羟基、硝基、卤原子、氰基等取代】

所表示的各种取代的苯基类; 萘基 (各种异构体)、甲基萘基 (各种异构体)、二甲基萘基 (各种异构体)、氯代萘基 (各种异构体)、甲氧基萘基 (各种异构体)、氰基萘基 (各种异构体) 等萘基及取代的萘基类; 吡啶基 (各种异构体)、香豆基 (各种异构体)、喹啉基 (各种异构体)、甲基吡啶基 (各种异构体)、氯代吡啶基 (各种异构体)、甲基香豆基 (各种异构体)、甲基喹啉基 (各种异构体) 等取代及未取代的各种杂环芳香族基类等。

作为这种 Ar^1 芳香族单羟基化合物, 例如可以使用苯酚、甲酚 (各种异构体)、二甲酚 (各种异构体)、三甲酚 (各种异构体)、四甲酚 (各种异构体)、乙基苯酚 (各种异构体)、丙基苯酚 (各种异构体)、丁基苯酚 (各种异构体)、二乙基苯酚 (各种异构体)、甲基乙基苯酚 (各种异构体)、甲基丙基苯酚 (各种异构体)、二丙基苯酚 (各种异构体)、甲基丁基苯酚 (各种异构体)、戊基苯酚 (各种异构体)、己基苯酚 (各种异构体)、环己基苯酚 (各种异构体) 等各种烷基苯酚类; 甲氧基苯酚 (各种异构体)、乙氧基苯酚 (各种异构体) 等各种烷氧基苯酚类; 由通式 (11)



(11)

(A 是如上述的基团) 表示的各种取代的苯酚类; 萘酚 (各种异构体) 及各种取代的萘酚类; 羟基吡啶、羟基香豆素 (各种异构体)、羟基喹啉 (各种异构体) 等杂芳香族单羟基化合物类等。而且它们的混合物也是有用的。

这些芳香族单羟基化合物中, 优选在本发明中使用的是: Ar^1 是由 6 ~ 10 个碳原子的芳基构成的芳香族单羟基化合物, 特别优选的是苯酚。

而且, 本发明中作为原料物质使用的烷基芳基碳酸酯, 是由通式 (2)



表示的烷基芳基碳酸酯。式中 R^2 与 R^1 可以相同或不同, 它表示 1 ~ 10 个碳原子的烷基、3 ~ 10 个碳原子的脂环基、6 ~ 10 个碳原子的芳烷基; Ar^2 与 Ar^1 可以相同或不同, 它表示 5 ~ 30 个碳原子的芳基。这样的 R^2 可以举出与上面举例说明 R^1 时同样的基团, 而 Ar^2 则可以举出与上面举例说明 Ar^1 时同样的基团。

具有这种 R^2 和 Ar^2 的烷基芳基碳酸酯, 例如可以举出甲基苯基碳酸酯、乙基苯基碳酸酯、丙基苯基碳酸酯 (各种异构体)、烯丙基苯基碳酸酯、丁基苯基碳酸酯 (各种异构体)、戊基苯基碳酸酯 (各种异构体)、己基苯基碳酸酯 (各种异构体)、庚基苯基碳酸酯 (各种异构体)、辛基苯基碳酸酯 (各种异构体)、壬基 (乙基苯基) 碳酸酯 (各种异构体)、癸基 (丁基苯基) 碳酸酯 (各种异构体)、甲基甲苯基碳酸酯 (各种异构体)、乙基甲苯基碳酸酯 (各种异构体)、丙基甲苯基碳酸酯 (各种异构体)、丁基甲苯基碳酸酯 (各种异构体)、烯丙基甲苯基碳酸酯 (各种异构体)、甲基二甲苯基碳酸酯 (各种异构体)、甲基 (三甲基苯基) 碳酸酯 (各种异构体)、甲基 (氯苯基) 碳酸酯 (各种异构体)、甲基 (硝基苯基) 碳酸酯 (各种异构体)、甲基 (甲氧基苯基) 碳酸酯 (各种异构体)、甲基 (苄基) 碳酸酯 (各种异构体)、甲基 (萘基) 碳酸酯 (各种异构体)、甲基 (吡啶基) 碳酸酯 (各种异构体)、乙基苄基碳酸酯 (各种异构体)、甲基 (苯甲酰基) 碳酸酯 (各种异构体)、乙基二甲苯基碳酸酯 (各种异构体)、苄基二甲苯基碳酸酯等。而且也可以使用它们的混合物。在这些烷基芳基碳酸酯中, 优选使用 R^2 是 1 ~ 4 个碳原子的烷基和 Ar^2 是 6 ~ 10 个碳原子芳基的碳酸酯, 特别优选使用甲基苯基碳酸酯。

此外, 本发明中作为反应物质使用的烷基芳基碳酸酯, 是由通式 (4)

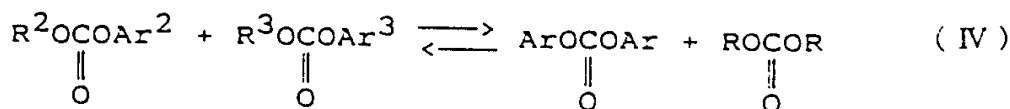
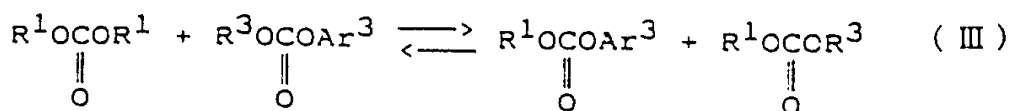
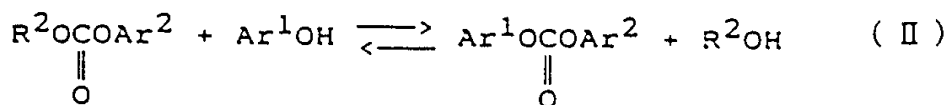
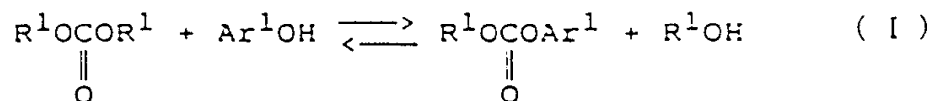


表示的烷基芳基碳酸酯。式中 R^3 可以与 R^1 、 R^2 相同或不同，它表示 1 ~ 10 个碳原子烷基、3 ~ 10 个碳原子脂环基或 6 ~ 10 个碳原子芳烷基；而且 Ar^3 可以与 Ar^1 、 Ar^2 相同或不同，它表示 5 ~ 30 个碳原子芳基。这样的 R^3 可以举出与上面举例说明 R^1 时同样的基团，而 Ar^3 则可以举出与上面举例说明 Ar^1 时同样的基团。

这种具有 R^3 和 Ar^3 的烷基芳基碳酸酯，可以举出与上述对于通式 (2) 的烷基芳基碳酸酯所列举的那些同样的物质。

在这些烷基芳基碳酸酯中，优选使用 R^3 是 1 ~ 4 个碳原子的烷基和 Ar^3 是 6 ~ 10 个碳原子芳基的碳酸酯，特别优选甲基苯基碳酸酯。

本发明方法所包括的反应，由反应式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 表示。



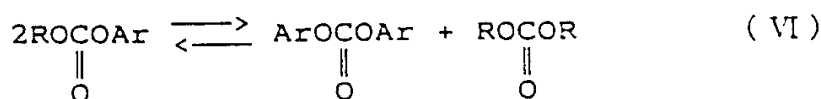
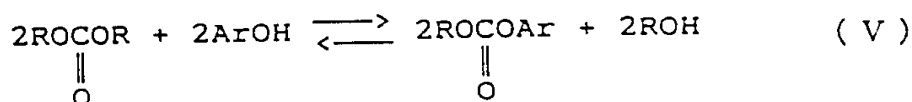
(R^1 、 R^2 和 R^3 以及 Ar^1 、 Ar^2 和 Ar^3 定义如上。式 (IV) 中各 Ar 独立地表示 Ar^2 或 Ar^3 ；各 R 独立地表示 R^2 或 R^3 。式 (IV) 中，当 $\text{R}^2 = \text{R}^3$ ， $\text{Ar}^2 = \text{Ar}^3$ 时，反应是同种分子间的酯交换反应，通常也称作歧化反应。)

按照本发明方法进行式 (I)、(II)、(III) 和 (IV) 的反应时，原料物质二烷基碳酸酯和烷基芳基碳酸酯可以各使用一种物质，也可以两种以上混合使用。而且，反应物质芳香族单羟基化合物和烷基芳基碳酸酯也可以各使用一种物质，或者两种以上混合使用。

在式 (IV) 表示的酯交换反应中，当 $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{R}$ ， $\text{Ar}^2 = \text{Ar}^3 = \text{Ar}$

时, 利用一种烷基芳基碳酸酯的同种分子间的酯交换反应得到二芳基碳酸酯和二烷基碳酸酯的方法, 是优选的方法。

而且在式 (I) 和 (IV) 中, 当 $R^1 = R^2 = R^3 = R$, $Ar^1 = Ar^2 = Ar^3 = Ar$ 时, 通过将式 (I) 所表示的反应和式 (IV) 所表示的反应加以组合, 由二烷基碳酸酯和芳香族单羟基化合物出发, 如下式 (V) 和 (VI) 所示, 经由烷基芳基碳酸酯可以得到二芳基碳酸酯, 可以说这是本发明的最佳实施方式。



如果将式 (VI) 反应副产的二烷基碳酸酯作为式 (V) 反应的原料物质再循环, 结果由 1 摩尔二烷基碳酸酯和 2 摩尔芳香族单羟基化合物可以得到 1 摩尔二芳基碳酸酯和 2 摩尔脂肪醇。

在上述式 (V) 和 (VI) 中, 当 $R = \text{CH}_3$ 、 $Ar = \text{C}_6\text{H}_5$ 时, 从作为最简单的二烷基碳酸酯的二甲基碳酸酯和苯酚出发, 由于能够得到聚碳酸酯和作为异氰酸酯原料的二苯基碳酸酯, 所以是特别重要的。

本发明使用的含有金属的催化剂, 是加速上述式 (I) ~ (IV) 反应的催化剂, 例如可以从下述化合物中选择:

(铅化合物)

PbO 、 PbO_2 、 Pb_3O_4 等氧化铅类; PbS 、 Pb_2S 等硫化铅类; $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ 等氢氧化铅类; Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 NaHPbO_2 、 KHPbO_2 等亚铅酸盐类; Na_2PbO_3 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PbO}_4$ 、 K_2PbO_3 、 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、 CaPbO_3 等铅酸盐类; PbCO_3 、 $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等铅的碳酸盐及其碱式盐类; $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_4$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等有机铅盐及其碳酸盐和碱式盐类; Bu_4Pb 、 Ph_4Pb 、 Bu_3PbCl 、 Ph_3PbBr 、 Ph_3Pb (或 Ph_6Pb_2)、 Bu_3PbOH 、 Ph_3PbO 等有机铅化合物类 (Bu 表示丁基, Ph 表示苯基); $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})\text{Pb}(\text{OPh})$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 、 Pb

(OPh)₂等铅的醇盐、酚盐类; Pb—Na、Pb—Ca、Pb—Ba、Pb—Sn、Pb—Sb等铅的合金类; 方铅矿、闪锌矿等铅的矿物, 以及这些铅化合物的水合物;

(铜族金属的化合物)

CuCl、CuCl₂、CuBr、CuBr₂、CuI、CuI₂、Cu(OAc)₂、Cu(acac)₂、油酸铜、Bu₂Cu、(CH₃O)₂Cu、硝酸银、溴化银、苦味酸银、AgC₆H₅ClO₄、Ag(瞬烯)₃NO₃、[AuC≡C—C(CH₃)₃]_n、[Cu(C₇H₇)Cl]₄等铜族金属的盐及络合物(OAc表示乙酰基, acac表示乙酰丙酮螯合物配位体);

(碱金属络合物)

Li(acac)、LiN(C₄H₉)₂等碱金属络合物;

(锌的络合物)

Zn(acac)₂等锌的络合物;

(镉的络合物)

Cd(acac)₂等镉的络合物;

(铁族金属的化合物)

Fe(C₁₀H₈)(CO)₃、Fe(CO)₅、Fe(C₃H₅)(CO)₃、Co(1,3,5-三甲基苯基)₂(PEt₂Ph)₂、CoC₅F₅(CO)₂、Ni-π-C₅H₅NO、二茂铁等铁族金属络合物;

(锆络合物)

Zr(acac)₄、二茂锆等锆络合物;

(路易斯酸或形成路易斯酸的化合物)

AlX₃、TiX₃、TiX₄、VOX₃、VX₃、ZnX₂、FeX₃、SnX₄(式中X是原子、酰氧基、烷氧基或芳氧基)等路易斯酸和产生路易斯酸的过渡金属化合物;

(有机锡化合物)

(CH₃)₃SnOCOCH₃、(C₂H₅)₃SnOCOC₆H₅、Bu₃SnOCOCH₃、Ph₃SnOCOCH₃、Bu₂Sn(OCOCH₃)₂、Bu₂Sn(OCOC₁₁H₂₃)₂、Ph₃SnOCH₃、(C₂H₅)₃SnOPh、Bu₂Sn(OCH₃)₂、Bu₂Sn(OC₂H₅)₂、Bu₂Sn(OPh)₂、Ph₂Sn(OCH₃)₂、(C₂H₅)₃SnOH、Ph₃SnOH、Bu₂SnO、(C₈H₁₇)₂SnO、Bu₂SnCl₂、Bu₂SnO(OH)等有机锡化合物;

等等都可以使用。

当然，这些催化剂成份既可以是与反应体系中存在的有机化合物（例如脂肪醇类、芳香族单羟基化合物类、烷基芳基碳酸酯类、二芳基碳酸酯类、二烷基碳酸酯类等）反应的产物，也可以是在反应之前与原料和生成物等经过加热处理的。

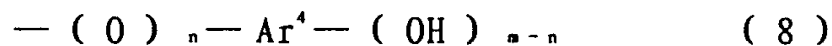
这些含有金属的催化剂优选在反应体系的液相中溶解度高的催化剂。优选的催化剂，可以举出 PbO 、 $Pb(OH)_2$ 和 $Pb(OPb)_2$ 等铅化合物； $TiCl_4$ 和 $Ti(OPh)_4$ 等钛化合物； $SnCl_4$ 、 $Sn(OPh)_4$ 、 Bu_2SnO 和 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 等锡化合物； $FeCl_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 和 $Fe(OPh)_3$ 等铁化合物；以及上述金属化合物与原料物质、反应物或者原料与反应物的酯交换反应产物之间的反应产物。

而且，含有这些金属的催化剂可以是不完全溶解在反应体系的液相中的物质。但是在这种情况下，重要的一点是将不溶于反应体系液相中的催化剂制成浆状等，使之在反应体系中作为催化剂能够有效的发挥催化活性。

如上所述，在本发明中，来源于原料物质、反应物和酯交换反应的副产物中至少一种物质的芳香族多羟基化合物及其残基，可以分别用下式（7）和（8）表示：



（但是式（7）中， Ar^4 表示 m 元芳基， m 表示 2 以上的整数，每个 $-OH$ 基也可以结合在 Ar^4 芳基芳环的任何位置上）；

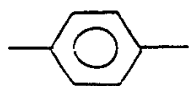


（但是式（8）中， Ar^4 和 m 与上述定义相同， n 表示 1 ~ m 的整数，每个 $-OH$ 基和 $-O-$ 基也可以结合在 Ar^4 芳基芳环的任何位置上）。

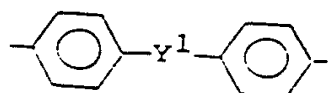
式（8）中芳香族多羟基化合物的残基，在 $-O-$ 中以化学结合的状态被结合到下列至少一种基团上：来源于所说的催化剂金属、所说的二烷基碳酸酯或所说的烷基芳基碳酸酯的烷氧基残基，来源于所说的烷基芳基碳酸酯或所说的二芳基碳酸酯的芳氧基残基，以及来源于所说的二烷基碳酸酯、所说的烷基芳基碳酸酯或所说的二芳基碳酸酯的残基。

作为式（7）和（8）中 Ar^4 的实例，可以举出例如由下列式（12）、

(13)、(14)、(15)、(16) 表示的芳基:

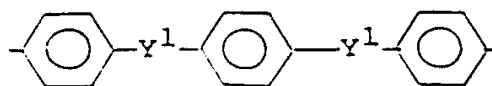


(12)



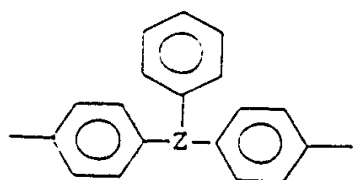
(13)

(式中, Y^1 如上所述。)



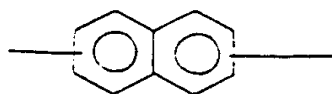
(14)

(式中, Y^1 如上所述。每个 Y^1 可以相同或不同)



(15)

(式中, Z 表示具有 1 ~ 30 个碳原子的三价链烷基或者三价芳基等三价基团。芳环上的一个以上氢原子, 可以被其他取代基取代, 例如被卤原子、1 ~ 30 个碳原子烷基、1 ~ 30 个碳原子烷氧基、苯基、苯氧基、乙烯基、氰基、酯基、酰胺基或硝基取代。)



(16)

这种芳香族多羟基化合物的具体实例, 例如可以举出氢醌、间苯二酚、邻苯二酚、三羟基苯(各种异构体)、二(羟基苯基)丙烷(各种异构体)、二(羟基苯基)甲烷(各种异构体)、二(羟基苯基)醚(各种异构体)、二(羟基苯基)酮(各种异构体)、二(羟基苯基)砜(各种异构体)、二(羟基苯基)亚砜(各种异构体)、二羟基联苯(各种异构体)、二(羟基苯基)甲烷(各种异构体)、2-(羟基苯基)羟丙基苯酚、二羟基(羟基苯基联苯)(各种异构体)、三(羟基苯基)乙烷(各种异构体)、三(羟基苯基)苯(各种异构体)、二羟基萘(各种异构体)和三羟基萘(各种

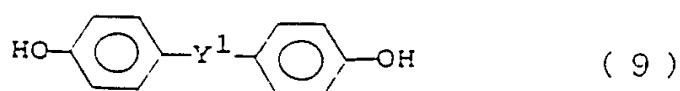
异构体)等。

在这些芳香族多羟基化合物及其残基中, 容易存在于制造本发明芳香族碳酸酯的制造过程中的那些是特别重要的。作为容易存在的芳香族多羟基化合物, 可以举出下述的 (A)、(B) 和 (C) 中选出的至少一种化合物。

(A) 以芳香族单羟基化合物的氧化产物作为反应物质;

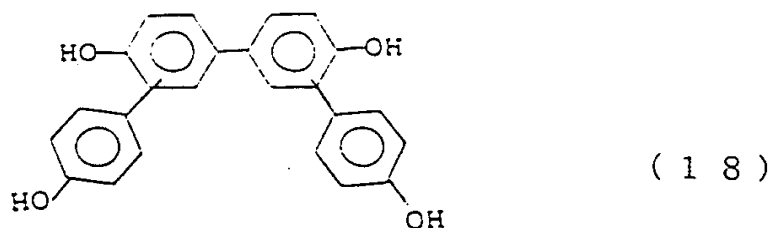
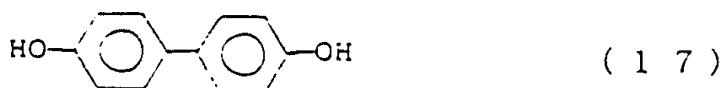
(B) 从所说的酯交换反应得到的二芳基碳酸酯, 再经过弗利斯重排形成的生成物及其氧化产物中选出的至少一种物质; 以及

(C) 由苯酚衍生得到的、由下述通式 (9):

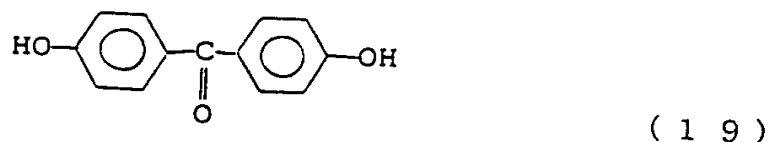


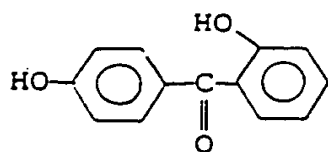
(式中, Y^1 表示单键、1 ~ 30 个碳原子的二价链烷基、或者从 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-SO-$ 及 $-COO-$ 中选出的二价基团。) 表示的芳香族二羟基化合物及其氧化产物中选出的至少一种物质。

上述芳香族单羟基化合物的氧化产物 (A) 实例, 可以举出由下式 (17) 和 (18) 表示的化合物。

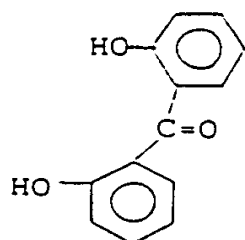


二芳基碳酸酯经弗利斯重排产物 (B) 的实例, 可以举出由下式 (19)、(20) 和 (21) 表示的化合物。



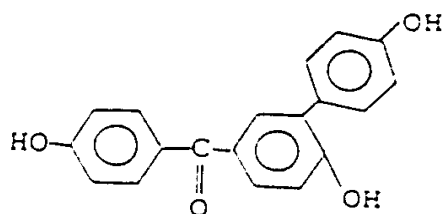


(2 0)

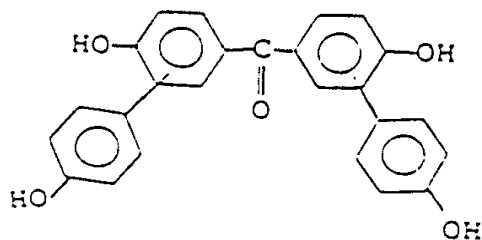


(2 1)

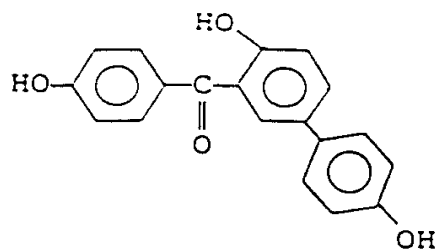
上式 (19) 表示的化合物的氧化产物实例, 可以举出由下式 (22) 和 (23) 表示的化合物; 而且, 上式 (20) 和 (21) 表示的化合物的各自氧化产物实例, 可以举出由下式 (24) 和 (25) 表示的化合物。



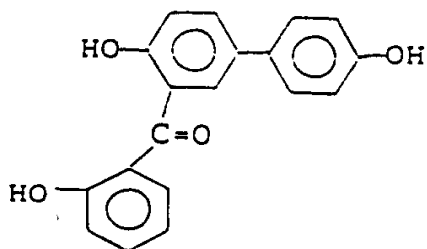
(2 2)



(2 3)

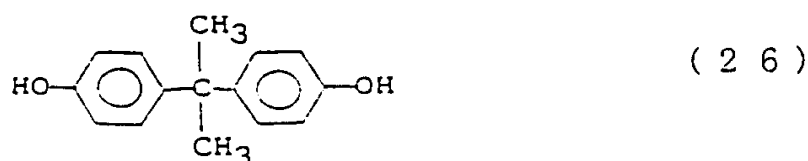


(2 4)

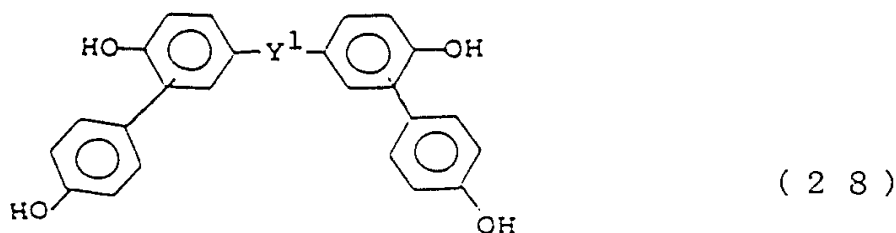
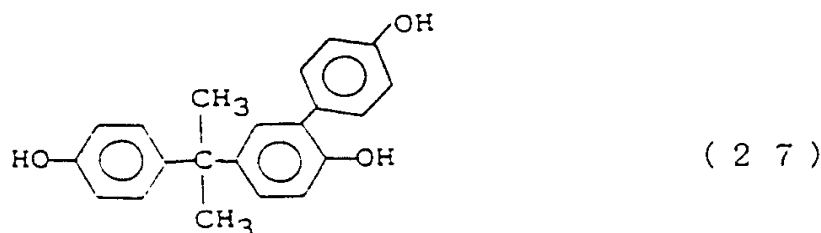


(2 5)

上述式 (9) 表示的芳香族二羟基化合物 (C) 的实例, 可以举出由下式 (26) 表示的化合物.



上式 (26) 表示化合物的氧化产物实例, 可以举出由下式 (27) 和 (28) 表示的化合物.



(式中, Y^1 如上所述.)

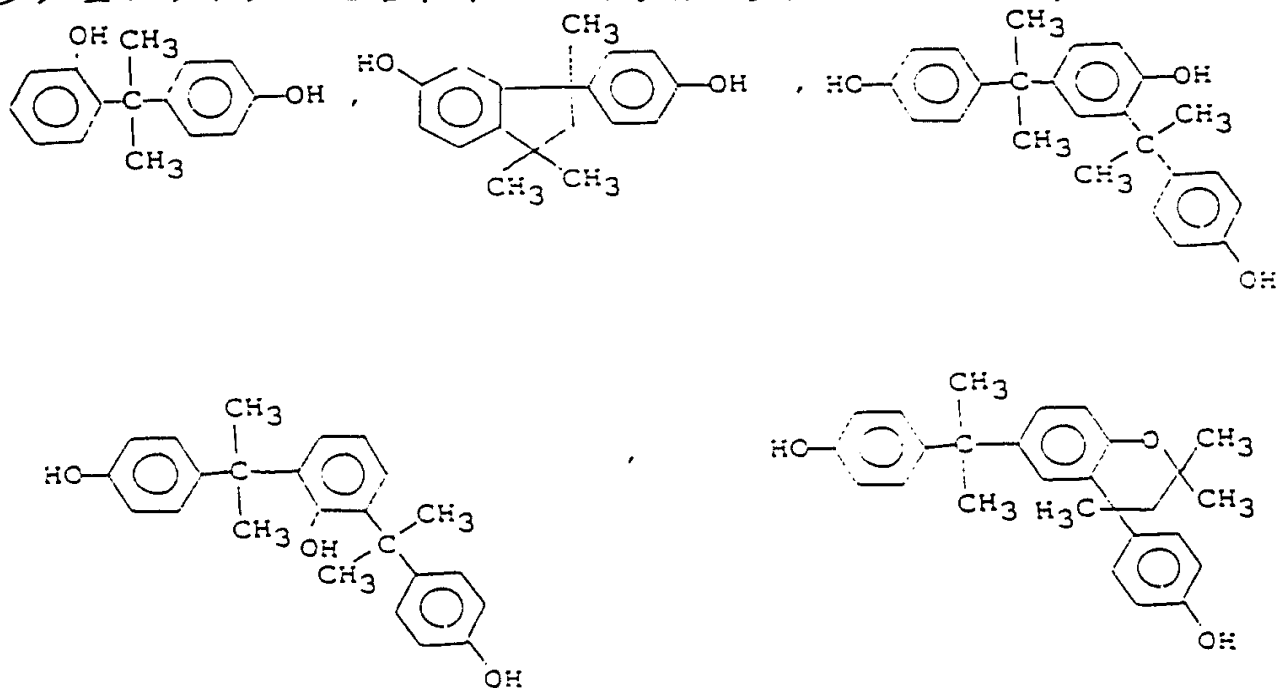
(A) 类芳香族多羟基化合物存在于制造过程中的原因, 可以举出两种场合; 即制造芳香族碳酸酯时, 由于体系内混入微量氧使芳香族单羟基化合物氧化而生成和存在的场合; 以及由于原料芳香族单羟基化合物中所含的杂质混入反应体系而存在的场合. (A) 类芳香族多羟基化合物的代表性实例, 可以举出二羟基苯 (各种异构体) 和二羟基联苯 (各种异构体).

(B) 类的二芳基碳酸酯经弗利斯重排的产物, 容易在制造二芳基碳酸酯时因副反应而生成. (B) 类多羟基化合物的实例, 可以举出 2, 2'-二羟基二苯甲酮、2, 4'-二羟基二苯甲酮和 4, 4'-二羟基二苯甲酮等.

(C) 类芳香族二羟基化合物一般是作为芳香族聚碳酸酯的单体化合

物使用。通过这种芳香族二羟基化合物与二芳基碳酸酯之间的酯交换反应可以制造芳香族聚碳酸酯，但是在酯交换反应时，副产芳香族单羟基化合物。当使用副产的芳香族单羟基化合物作为本发明原料时，容易混入（C）类芳香族二羟基化合物。这种多羟基化合物实例，可以举出2，2-二（4-羟基苯基）丙烷等。

而且，在2，2-二（4-羟基苯基）丙烷中通常混合存在的下述芳香族多羟基化合物，也包含在本发明的芳香族多羟基化合物之中。



本发明中必须在此条件下实施所说的酯交换反应，即就酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物测定得到的、从芳香族多羟基化合物及其残基中选出的至少一种含有芳基的物质相对于催化剂金属的重量比（WR）必须保持在2.0以下。所说的重量比（WR）优选1.0以下，更优选0.5以下。所说的“酯交换反应体系”表示，不仅包括反应器，而且还包含反应器四周的配管和设备，以及催化剂回收设备和配管等在内的体系。本发明的“含有催化剂的液相混合物”，是指向反应器供给的含有催化剂的液体、反应器中含有催化剂的液体、从反应器中排出的含有催化剂的反应液以及使该反应液部分蒸馏得到的催化剂浓度提高的浓缩液等；其中既包括催化剂完全溶解的情况，也包括浆液的情况。在浆液的情况下，浆液中不溶的部分也包括在“含有催化剂的液相混合物”这一术语的含义之中。据查：所说的重量比（WR）超过2.0时，含有金属的催化剂析出附着在反应器及

其四周的配管等上，由于反应效率降低等原因而不能稳定运行。其原因虽然尚未查明，但是可以认为：当上述的重量比（WR）超过 2.0 时，由于催化剂的金属成分与多羟基化合物之间反应形成具有交联结构的成分，不溶于反应液中而析出，这种析出物进而以很强的附着力附着在反应器和配管上。

按照本发明制造芳香族碳酸酯时，用作反应物的芳香族单羟基化合物，被分为以新供给的原料供给的芳香族单羟基化合物，和由反应器排出被再循环的未反应的芳香族单羟基化合物两类。有关以新供给的原料供给的芳香族单羟基化合物，和由反应器排出被再循环的未反应的芳香族单羟基化合物之间的比例并无特别限制，其重量比通常处于 100: 0 ~ 0.0001: 99.9999 范围内。为了使酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物中测定的、至少一种含有芳基的物质相对于催化剂金属的重量比（WR）保持在 2.0 以下，作为新供给原料的芳香族单羟基化合物浓度应当处于 400 ppm 以下，优选处于 300 ppm 以下，更优选处于 200 ppm 以下。

为了在含有催化剂的液相混合物中控制所说的至少一种含有芳基的物质的量，使之保持在规定的特定范围内，也可以采用从酯交换反应体系内放出含有催化剂的液相混合物的操作方法。尤其是使从反应器中排出的含有催化剂的反应混合物部分蒸发，将得到的催化剂浓度提高的浓缩液再循环到反应器中，通过在所说的再循环之前将至少一部分所说的浓缩液排出到酯交换反应体系外，能够避免所说的含有芳基的物质在体系中积累。此外，通过极力避免空气混入反应体系中来抑制作为芳香族单羟基化合物氧化产物的芳香族多羟基化合物的生成，也是一种优选的方法。

作为原料物质和反应物质，使用芳香族多羟基化合物含量尽可能低的物质是有利的。

而且，当酯交换反应体系内所说的含有芳基的物质混入量和产生量大的情况下，根据其数量使所说的浓缩液向体系之外开始排出的时间提前，并且使排出的浓缩液量加大，也可以避免体系中的积累。为了适当进行这种排出操作，例如，可以在连接反应器出口的配管上设置取样口，每隔一定时间对从反应器排出的含有催化剂的液相混合物取样，测定所说的含有芳基的物质数量，利用这种方法监测其数量，确定排出的开始时间和排出

的数量，使所说的数量不超过本申请所规定的范围。

现在参照附图说明上述排出操作的方法实例。

附图 1 是采用连续多级蒸馏塔制造芳香族碳酸酯工艺的一个实例。通过导管 3，经由预热器 4 和导管 5 向装有筛板的连续多级蒸馏塔 1 的顶部 2 以液态连续供给由二甲基碳酸酯、苯酚和催化剂组成的混合物，使之在连续多级蒸馏塔 1 内向下流动，以这种方式进行反应和蒸馏。向连续多级蒸馏塔 1 的塔底 6，从导管 7 经由蒸发器 8 和导管 9，以气态形式供给二甲基碳酸酯。由顶部 2 馏出的气体（含有甲醇和二甲基碳酸酯）经由导管 10 被冷凝器 11 冷凝后从导管 12 连续排出。从塔底 6 连续排出的反应混合物（其中含有所制造的甲基苯基碳酸酯和催化剂，以及芳香族多羟基化合物，由碳酸酯衍生的羧基和与催化剂结合的其残基）经由导管 13 被送入蒸发罐 14 中，使甲基苯基碳酸酯蒸馏后得到浓缩液。蒸发罐 14 中的浓缩液（含有催化剂和芳香族多羟基化合物及其残基）通过导管 15 后，一部分经过导管 16、再沸器 17 和导管 18 被循环到蒸发罐 14 中。没有被循环到蒸发罐 14 中的浓缩液经过导管 15 和 19 再次被供给到连续多级蒸馏塔 1 中。蒸发罐 14 中的蒸发物（含有甲基苯基碳酸酯）经由导管 21 和冷凝器 22 从导管 23 排出。经过导管 19 的浓缩液一部分从导管 20 被排出到体系之外。体系中的芳香族多羟基化合物及其残基至少有一部分利用排出这种浓缩液的方法被排出到体系之外，使其在酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物中的浓度相对于催化剂中金属成分的重量比（WR）控制在 2.0 以下。而且，由导管 3 供给的催化剂量按照由导管 20 排出到体系之外的量供给，从而可以使酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物中的催化剂浓度控制在一定数值范围内。向体系之外排出的浓缩液量没有特别限制，但是相对于所制造的芳香族碳酸酯类的重量比通常处于 $10^{-8} \sim 0.1$ 范围内，优选处于 $10^{-6} \sim 0.05$ 范围内。

在酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物中，关于所说的含有芳基的物质的质量的下限虽然没有特别限制，但是如果这种物质的量极低，则将原料物质和反应物质导入酯交换反应体系之前所需的分离精制设备负荷过大，排出量过多，因而不好。所以，体系内含有催化剂的液相混合物中所说的含有芳基的物质的质量相对于催化剂中金属成分的重量比（WR）通常应当

处于 10^{-9} 以上, 优选处于 10^{-8} 以上。

虽然可以按间歇式和连续式制造芳香族碳酸酯, 但是优选连续式方法。作为具体的连续式制造方法来说, 可以举出的方法是: 连续向反应器内供给原料物质和反应物质, 在所说的反应器内, 于含有金属的催化剂存在下, 以液相和/或者气-液相使两种物质之间进行酯交换反应, 同时从所说的反应器下部连续以液态排出含有所制造的芳香族碳酸酯或者芳香族碳酸酯混合物的高沸点反应混合物, 从反应器的上部以气态连续排出含有生成副产物的低沸点反应混合物。

附图 2 所示的使用备有搅拌机的反应釜 100 的方法, 是连续方式的一种具体实例。这种情况下, 由导管 3 连续地供给原料物质和反应物质, 在所说的反应釜 100 内于催化剂存在下, 使之以液相和/或气-液相进行酯交换反应, 同时从反应釜 100 的底部通过导管 13 排出含有所制造的芳香族碳酸酯和催化剂的反应混合物, 含有生成的副产物的低沸点反应混合物从反应釜 100 的上部经由导管 30 和蒸馏塔 24 由导管 29 排出。

作为连续方式的另一种具体实例, 是使用附图 1 所示的由连续多级蒸馏塔 1 组成的反应器的方法。这种情况下, 连续地向连续多级蒸馏塔 1 的塔顶 2 和/或塔底 6 供给原料物质和反应物质, 在所说的连续多级蒸馏塔 1 中, 在催化剂存在下, 以液相和/或气-液相形态使两种物质之间进行酯交换反应, 同时将含有所制造的芳香族碳酸酯和催化剂的高沸点反应混合物从蒸馏塔 1 的底部由导管 13 连续排出, 将含有生成的副产物的低沸点反应混合物从蒸馏塔 1 的上部经导管 10 和冷凝器 11 由导管 12 连续排出。

如上所述, 有关本发明中使用的反应器类型并没有特别限制, 各种传统的反应器, 例如搅拌型反应器、多级搅拌型反应器和多级蒸馏塔等都可以使用。这些反应器可以单独或者组合使用, 而且可以以间歇方式或者以连续方式使用。从平衡有效地移向产物侧的角度来看, 优选多级蒸馏塔, 更优选采用多级蒸馏塔的连接法。对于本发明中采用的多级蒸馏塔并没有特别限制。只要是理论塔板数大于 2 的而且能够进行连续蒸馏的蒸馏塔都可以使用。这种多级蒸馏塔的实例包括采用塔板的板式塔, 例如采用泡罩塔板、多孔塔板、浮阀塔板和对流塔板的板式塔, 以及充填各种填料(例如拉希环、莱辛环、鲍尔环、弧鞍形填料、矩鞍形填料、狄克松环、迈克

马洪填料、Heli pack、苏采尔填料和 Mellapak) 的填料塔。通常作为多级蒸馏塔使用的任何类型的蒸馏塔, 都可以在本发明中使用。而且同时包括塔板部分和填料部分的塔板塔和填料塔的混合型塔也可以优选使用。对于采用多级蒸馏塔连续生产芳香族碳酸酯的方法而言, 例如可以参照 USP-5210268 和与之对应的 EP-0461274B1, 通过参照将其并入本文。

在使用多级蒸馏塔连续实施的一种优选实施方案中, 连续向多级蒸馏塔内供给原料物质和反应物质, 在所说的蒸馏塔内, 于含有金属的催化剂存在下, 以液相和/或者气-液相使两种物质之间进行酯交换反应, 同时从所说的蒸馏塔下部以液态连续地排出所制造的含有芳香族碳酸酯或者芳香族碳酸酯混合物的高沸点反应混合物, 利用蒸馏从蒸馏塔的上部以气态连续排出含有生成副产物的低沸点反应混合物, 利用这种方式连续制造芳香族碳酸酯类。

本发明中使用的催化剂量, 因所使用的催化剂种类、原料种类及其数量比、反应温度和反应压力等条件而异, 以相对于所用原料的总重量之比, 通常使用的催化剂量占 0.0001 ~ 30 重量%。

关于本发明中进行反应所需的时间(对于连续法来说是滞留时间)并没有特别限制, 通常为 0.001 ~ 50 小时, 优选 0.01 ~ 10 小时, 更优选 0.05 ~ 5 小时。

反应温度取决于所用原料化合物的种类, 通常为 50 ~ 350 °C, 优选于 100 ~ 280 °C 范围内进行。而且反应压力也因所用原料化合物的种类和反应温度等而异, 可以在减压、常压或加压下进行, 通常在 0.1 mm Hg ~ 200 kg/cm² 范围内进行。

本发明中不必使用溶剂, 但是为了便于反应的操作可以使用适当的惰性溶剂, 例如醚类、脂肪烃类、芳香烃类、卤代脂肪烃类和卤代芳香烃类等作为溶剂。

实施发明的最佳方式

以下参照实施例和对照例具体说明本发明, 但是本发明范围不受这些实例的限制。

使用 ICP (感应耦合型等离子发射光谱分析仪) (日本精工电子工业株式会社制, JY38P II 型) 分析了催化剂的金属浓度。高效液相色谱测定

了反应混合物的组成和成分浓度。利用这种方法可以测定反应混合物中芳香族多羟基化合物，其残基（被结合到来源于作为原料物质、反应物和所需产物的芳香族碳酸酯的含有羰基的基团上），芳香族单羟基化合物和苯甲醚的浓度。而且，关于与催化剂结合的芳香族多羟基化合物的残基浓度，是在使用三氟乙酸配位体交换后用高效液相色谱测定的。

全部浓度都是用重量浓度表示的。

实施例 1

（催化剂的制备）

在 180 °C 下，将 30 千克苯酚、10 千克甲基苯基碳酸酯和 8 千克二丁基锡氧化物加热 10 小时，与苯酚共沸除去生成的水。然后减压蒸馏除去大部分残存的苯酚和甲基苯基碳酸酯，在氮气氛下冷却，用这种方法制备了催化剂 A。

（芳香族碳酸酯的制备）

使用图 2 所示的由塔高 1 米、直径 4 英寸的蒸馏塔 24（其中充填有 6 毫米直径的狄克松环）和容积 200 升的备有搅拌机的反应釜 100 组成的装置制造了芳香族碳酸酯。

在 20 千克/小时速度下，通过导管 3 以液态连续向反应釜 100 中供给由二甲基碳酸酯、苯酚（在苯酚中，作为多羟基化合物的 4，4'-二羟基联苯的浓度为 100 重量 ppm）和催化剂 A 组成的混合物，使之进行反应。上述混合物中，二甲基碳酸酯与苯酚之间的重量比为 50/50，使用的催化剂量使导管 13 中的 Sn 浓度达到 0.4 重量% [所说的催化剂浓度，可以使用从导管 13 上设置的取样管（图中未示出）放出的反应混合物进行测定]。反应釜的温度为 200 °C，蒸馏塔 24 的塔顶压力为 6.2 千克/厘米²-G。在反应釜 100 中形成的含有甲醇和二甲基碳酸酯的气体由导管 30 导入蒸馏塔 24 中。从蒸馏塔 24 放出的二甲基碳酸酯经过导管 32 被回流到反应釜 100 中，同时从蒸馏塔 24 的塔顶馏出的含有甲醇和二甲基碳酸酯的气体流经导管 25 后，在冷凝器 26 中被冷凝。所得到的冷凝物一部分在回流比等于 50 的条件下经过导管 27 和 28 回流，其余的经导管 29 以 2.3 千克/小时的速度连续排出。含有作为目的产物的甲基苯基碳酸酯、催化剂和芳香族多羟基化合物及其残基的反应混合物以 17.7 千克/小时的速度从导管 13 连续放出

后，送入蒸发器 14 中。蒸发器 14 中的含有甲基苯基碳酸酯的蒸发物经过导管 21 和冷凝器 22 由导管 23 以 16.67 千克/小时的速度排出。同时在蒸发器 14 中形成了含有催化剂、芳香族多羟基化合物及其残基的浓缩液。一部分这种浓缩液由导管 15 和 16 送入再沸器 17 中，经过导管 18 循环到蒸发器 14 中。其余的浓缩液从蒸发器 14 中放出，经过导管 15、19 和 3 以 1 千克/小时的速度再次供给到反应釜 100 中。开始操作后，于 300 ~ 2000 小时时间内，将蒸发器 14 中形成的一部分上述浓缩液，以 0.03 千克/小时的速度，从导管 20 中连续排出到体系之外。由导管 3 供给催化剂，其供给量与由导管 20 向体系外排出的量相当，即所说的数量能够使导管 13 中的 Sn 浓度保持在 0.4 重量%。运转了 2000 小时。其间没有发现催化剂析出和附着的问题，各个导管的流量和组成都能稳定地运转。操作经过 500、1000、1500 和 2000 小时后，分别在各时间点通过设置在导管 13 上的上述取样口取出从反应釜 100 中放出的反应混合物样品。测定了各样品中的含有芳基的物质（芳香族多羟基化合物及基残基），即二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度。操作开始后 500、1000、1500 和 2000 小时得到的各样品中含有芳基的物质相对于 Sn 的重量比（WR），分别为：0.19、0.19、0.20 和 0.20。而且经过 2000 小时运转后，导管 13 中反应混合物的组成为：苯酚（以下记作 PhOH）51 重量%，甲基苯基碳酸酯（以下记作 MPC）6 重量%，二苯基碳酸酯（以下记作 DPC）0.4 重量%，苯甲醚（以下记作 ANS）0.6 重量%，Sn 0.4 重量%。停止运转后，检查了设备各部分的情况，结果发现，反应釜 100、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的配管等上都不存在催化剂附着的问题。

对照例 1

除了不进行从导管 20 向体系外放出在蒸发器 14 中形成的含有催化剂、芳香族多羟基化合物及其残基的浓缩液的操作之外，进行了与实施例 1 基本相同的操作。在操作开始 500、1000、1500 和 2000 小时的各时间点，经由在导管 13 上设置的上述取样口取出从反应釜 100 中排出的反应混合物样品。测定了各样品中含有芳基的物质（即芳香族多羟基化合物及其残基）也就是二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度。操作开始后 500、1000、1500 和 2000 小时得到的各样品中含有芳基的物质与 Sn 之间的重量

比 (WR), 分别为: 0.4、1.0、1.5 和 2.1。而且经过 2000 小时运转后, 导管 13 中反应混合物的组成为: PhOH 53 重量%, MPC 3.5 重量%, DPC 0.1 重量%, ANS 0.5 重量%, Sn 0.3 重量%。停止运转后, 检查了设备各部分的情况, 结果发现在反应釜 100、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的一部分配管上附着了催化剂。

对照例 2

除了使用含有 600 重量 ppm 的 4, 4'-二羟基联苯的苯酚之外, 其余与实施例 1 基本相同, 在这样的条件下进行了操作。在操作开始 500、1000、1500 和 2000 小时的各时间点, 经由在导管 13 上设置的上述取样口取出从反应釜 100 中排出的反应混合物样品。测定了各样品中含有芳基的物质 (即芳香族多羟基化合物及其残基) 也就是二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度。操作开始后 500、1000、1500 和 2000 小时得到的各样品中含有芳基的物质与 Sn 之间的重量比 (WR), 分别为: 0.9、1.5、2.0 和 2.6。而且经过 2000 小时运转后, 导管 13 中反应混合物的组成为: PhOH 53 重量%, MPC 3.3 重量%, DPC 0.1 重量%, ANS 0.5 重量%, Sn 0.3 重量%。停止运转后, 检查了设备各部分的情况, 结果发现在反应釜 100、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的一部分配管上附着了催化剂。

实施例 2

(催化剂的制备)

在 50 °C 和氮气流下, 将 40 千克苯酚和 8 千克四氯化钛加热 10 小时, 蒸馏除去生成的氯化氢。然后减压蒸馏除去大部分残存的苯酚, 在氮气氛下冷却, 用这种方法制备了催化剂 B。

(芳香族碳酸酯的制备)

除了使用一定量催化剂 B 作为催化剂, 使导管 13 中的钛浓度达到 0.2 重量%之外, 采用基本上与实施例 1 同样的条件进行了反应。操作进行了 2000 小时。其间没有发现催化剂析出和附着的问题, 各个导管的流量和组成都能稳定地运转。操作经过 500、1000、1500 和 2000 小时后, 分别在各时间点通过设置在导管 13 上的上述取样口取出从反应釜 100 中放出的反应混合物样品。测定了各样品中作为含有芳基的物质 (即芳香族多羟基化合物及其残基) 的二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度。操作开始后

500、1000、1500 和 2000 小时得到的各样品中含有芳基的物质相对于 Ti 的重量比 (WR)，分别为：0.37、0.38、0.39 和 0.40。而且经过 2000 小时运转后，导管 13 中反应混合物的组成为：PhOH 51 重量%，MPC 6 重量%，DPC 0.4 重量%，ANS 0.4 重量%，Ti 0.2 重量%。停止运转后，检查了设备各部分的情况，结果发现，反应釜 100、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的配管等上都不存在催化剂附着的问题。

实施例 3

(催化剂的制备)

在 180℃ 下，将 40 千克苯酚和 8 千克一氧化铅加热 10 小时，与苯酚共沸蒸馏除去生成的水，用这种方法制备了催化剂 C。

(芳香族碳酸酯的制备)

使用附图 1 所示的包括装有 20 级筛板塔盘的高 6 米、直径 6 英寸的筛板塔组成的连续多级蒸馏塔 1 的装置，制造了芳香族碳酸酯。

在 32 千克/小时的速度下，经过导管 3、预热器 4 和导管 5 以液态连续地由距离连续多级蒸馏塔 1 塔顶 2 为 0.5 米的位置处，供给由二甲基碳酸酯、苯酚（苯酚中作为多羟基化合物的 4，4'-二羟基联苯的浓度为 150 重量 ppm）和催化剂 C 组成的混合物，使之在连续多级蒸馏塔 1 内以向下流动的方式进行反应。上述混合物中二甲基碳酸酯与苯酚之间的重量比为 62：38；使用了一定量催化剂 C，使导管 13 中目的铅浓度达到 0.1 重量% [上述的铅浓度可以使用由导管 13 上设置的取样口（图中未示出）放出的反应混合物测定]。二甲基碳酸酯经由导管 7 被送入蒸发器 8，转变成气态后的二甲基碳酸酯以 26 千克/小时的速度经导管 9 供入连续多级蒸馏塔 1 的塔底 6。连续多级蒸馏塔 1 的塔底温度为 203℃，塔顶压力为 6.5 千克/厘米²-G。从塔顶 2 馏出的气体经导管 10 进入冷凝器 11 中被冷凝，然后由导管 12 以 25 千克/小时的速度连续排出。以 34 千克/小时的速度从塔底 6 被连续排出的、含有目的产物甲基苯基碳酸酯、催化剂和多羟基化合物及其残基的反应混合物经导管 13 导入蒸发器 14 中。蒸发器 14 中的含有甲基苯基碳酸酯的蒸发物，以 32.95 千克/小时的速度，先后经过导管 21、冷凝器 22 和导管 23 排出。同时在蒸发器 14 中形成了含有催化剂、芳香族多羟基化合物及其残基的浓缩液。这种浓缩液，一部分由导管 15 和 16

送入再沸器 17 中, 进而经过导管 18 被循环到蒸发器 14 中. 其余的浓缩液, 从蒸发器 14 放出后, 经过导管 15、19 和 3, 以 1 千克/小时的速度被再次供给到连续多级蒸馏塔 1 中. 运转开始后于 400 ~ 3000 小时时间内, 在蒸发器 14 中形成的一部分浓缩液, 以 0.05 千克/小时的速度由导管 20 连续被排出体系之外. 由导管 3 供给的催化剂量, 相当于由导管 20 排出体系之外的数量, 即该数量足以使导管 13 中的铅浓度维持在 0.1 重量%. 操作进行了 3000 小时. 其间没有发现催化剂析出和附着的问题, 各个导管的流量和组成都能稳定地运转. 运转 500、1200、2100 和 3000 小时后, 分别在各时间点通过设置在导管 13 上的上述取样口取出从连续多级蒸馏塔 1 中放出的反应混合物样品. 测定了各样品中作为含有芳基的物质 (即芳香族多羟基化合物及其残基) 的二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度. 操作开始后 500、1200、2100 和 3000 小时得到的各样品中含有芳基的物质相对于 Pb 的重量比 (WR), 分别为: 0.11、0.11、0.12 和 0.12. 而且经过 3000 小时运转后, 导管 13 中反应混合物的组成为: PhOH 31 重量%, MPC 9 重量%, DPC 0.5 重量%, ANS 0.1 重量%, Pb 0.1 重量%. 停止运转后, 检查了设备各部分的情况, 结果发现, 连续多级蒸馏塔 1、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的配管等上都不存在催化剂附着的问题.

对照例 3

除了不进行从导管 20 将蒸发器 14 中形成的含有催化剂、芳香族多羟基化合物及其残基的浓缩液排出体系外的操作之外, 其余与实施例 3 基本上同样进行反应. 操作经过 500、1200、2100 和 3000 小时后, 分别在各时间点通过设置在导管 13 上的上述取样口取出从连续多级蒸馏塔 1 中放出的反应混合物样品. 测定了各样品中作为含有芳基的物质 (即芳香族多羟基化合物及其残基) 的二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度. 操作开始后 500、1200、2100 和 3000 小时得到的各样品中含有芳基的物质相对于 Pb 的重量比 (WR), 分别为: 0.2、0.7、1.4 和 2.1. 而且经过 3000 小时运转后, 导管 13 中反应混合物的组成为: PhOH 33 重量%, MPC 6.5 重量%, DPC 0.2 重量%, ANS 0.1 重量%, Pb 0.1 重量%. 停止运转后, 检查了设备各部分的情况, 结果发现, 连续多级蒸馏塔 1、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的配管的部分表面上都发现催化剂附着的问题.

题。

对照例 4

除了使用按照二苯基碳酸酯与双酚 A 之间的酯交换反应制造聚碳酸酯时副产的苯酚作为原料之外，其余与实施例 3 基本上同样进行反应。但是，苯酚中分别含有 15 重量%二苯基碳酸酯和 500 重量 ppm 双酚 A。操作经过 500、1200、2100 和 3000 小时后，分别在各时间点通过设置在导管 13 上的上述取样口取出从连续多级蒸馏塔 1 中放出的反应混合物样品。测定了各样品中作为含有芳基的物质（即芳香族多羟基化合物及其残基）的二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度。操作开始后 500、1200、2100 和 3000 小时得到的各样品中含有芳基的物质相对于 Pb 的重量比（WR），分别为：0.7、1.7、2.6 和 4.0。而且经过 3000 小时运转后，导管 13 中反应混合物的组成为：PhOH 34 重量%，MPC 5.8 重量%，DPC 0.2 重量%，ANS 0.1 重量%，Pb 0.1 重量%。停止运转后，检查了设备各部分的情况，结果发现，连续多级蒸馏塔 1、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的配管的部分表面上都发现催化剂附着的问题。

实施例 4

使用附图 3 所示的包括装有 20 级筛板塔盘的高 6 米、直径 6 英寸的筛板塔组成的连续多级蒸馏塔 1 在内的装置，以及实施例 3 的催化剂 C，以甲基苯基碳酸酯为原料制造了二苯基碳酸酯。

在 10 千克/小时的速度下，经过导管 3、预热器 4 和导管 5 以液态连续地由距离连续多级蒸馏塔 1 塔顶 2 为 2.0 米的位置处，供给由甲基苯基碳酸酯和催化剂 C 组成的混合物，使之在连续多级蒸馏塔 1 内以向下流动的方式进行反应。使用了一定量催化剂 C，使导管 13 中的铅浓度达到 0.1 重量% [上述的铅浓度可以使用在导管 13 上设置的取样口（图中未示出）放出的反应混合物进行测定]。连续多级蒸馏塔 1 的塔底温度为 195℃，塔顶压力为 194 mm Hg。从塔顶 2 馏出的气体经导管 25 进入冷凝器 26 中被冷凝，一部分由导管 27 和 28 被再循环到塔顶 2，其余的浓缩液经过导管 27 和 29 以 2.4 千克/小时的速度连续排出。连续多级蒸馏塔 1 塔底 6 的一部分反应混合物从导管 30 经过再沸器 31 和导管 32 被再循环到塔底 6，其余的反应混合物以 7.6 千克/小时的速度由导管 13 供给到蒸发器 14。蒸

蒸发器 14 中含有二苯基碳酸酯的蒸发物，以 5.55 千克/小时的速度，先后经过导管 21、冷凝器 22 和导管 23 排出。同时在蒸发器 14 中形成了含有催化剂、芳香族多羟基化合物及其残基的浓缩液。这种浓缩液，一部分由导管 15 和 16 送入再沸器 17 中，进而经过导管 18 被循环到蒸发器 14 中。其余的浓缩液，从蒸发器 14 放出后，经过导管 15、19 和 3，以 2 千克/小时的速度被再次供给到连续多级蒸馏塔 1 中。运转开始后于 400 ~ 3000 小时时间内，在蒸发器 14 中形成的一部分上述浓缩液，以 0.05 千克/小时的速度由导管 20 连续被排出体系之外。由导管 3 供给的催化剂量，相当于 400 小时之后由导管 20 排出体系之外的量，即该量足以使导管 13 中的铅浓度维持在 0.1 重量%。运转进行了 3000 小时。其间没有发现催化剂堵塞等问题，各个导管的流量和组成都能稳定地运转。操作经过 500、1200、2100 和 3000 小时后，分别在各时间点通过设置在导管 13 上的上述取样口取出从连续多级蒸馏塔 1 中放出的反应混合物样品。测定了各样品中作为含有芳基的物质（即芳香族多羟基化合物及其残基）的二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度。操作开始后 500、1200、2100 和 3000 小时得到的各样品中含有芳基的物质相对于 Pb 的重量比（WR），分别为：0.20、0.21、0.21 和 0.21。而且经过 3000 小时运转后，导管 13 中反应混合物的组成为：MPC 24.1 重量%，DPC 75.6 重量%，Pb 0.1 重量%。停止运转后，检查了设备各部分的情况，结果发现，连续多级蒸馏塔 1、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的配管等上都不存在催化剂附着的问题。

实施例 5

使用附图 4 所示的装置和实施例 3 得到的催化剂 C，制造了二苯基碳酸酯。

使用了装有 40 级筛板塔盘的高 2 米、直径 8 英寸塔板塔组成的连续多级蒸馏塔 1，在距该连续多级蒸馏塔 1 塔顶 2 的 0.5 米位置处，液态下连续以 31 千克/小时的速度，将来自导管 3 并经由预热器 4 和导管 5 供给由二甲基碳酸酯、苯酚（苯酚中作为芳香族多羟基化合物的 4，4'-二羟基联苯浓度：200 重量 ppm）和甲基苯基碳酸酯组成的混合物，使之在连续多级蒸馏塔 101 内以向下流动的方式进行反应。上述混合物中各成分用量，应当使操作时导管 5 中的溶液（导管 5 中的溶液，是由从蒸发器 14 中

回收的导管 19 中的溶液、从连续多级蒸馏塔 1 中回收的 129 中的溶液和由导管 3 送入的上述混合物混合而成的) 组成为: 二甲基碳酸酯 49.9 重量%, 苯酚 44.7 重量%, 甲基苯基碳酸酯 4.9 重量%。通过导管 7 将二甲基碳酸酯导入蒸发器 8 中, 使之变成气态后, 以 55 千克/小时的速度经导管 9 供入连续多级蒸馏塔的塔底 6。由供给催化剂用的导管 224 供给一定量催化剂 C, 使得导管 13 中的 Pb 浓度达到 0.2 重量% [上述的铅浓度可以使用在导管 13 上设置的取样口 (图中未示出) 放出的反应混合物进行测定]。连续多级蒸馏塔 1 的塔底温度为 203 °C, 塔顶压力为 6.5 千克/厘米²-G。其中, 连续多级蒸馏塔 1 使用绝热材料保温, 而且用加热器 (图中未示出) 部分加热。从塔顶 2 馏出的气体经导管 10 进入冷凝器 11 中被冷凝, 然后由导管 12 以 55 千克/小时的速度连续排出。以 31 千克/小时的速度从塔底 6 连续排出的反应混合物经导管 13 导入蒸发器 14 中。在蒸发器 14 中形成含有催化剂、芳香族多羟基化合物及其残基的浓缩液。将一部分这种浓缩液从导管 15 和 16 放出, 经过再沸器 17 和导管 18 被再循环到蒸发器 14 中。其余的浓缩液从蒸发器 14 中放出后, 经过导管 15、19 和 3, 以 1 千克/小时的速度再次被供给到连续多级蒸馏塔 1 中。运转开始后 400 ~ 3000 小时期间内, 一部分在蒸发器 14 中形成的浓缩物, 以 0.05 千克/小时的速度, 经过导管 20 连续排出到体系之外。通过导管 224 供给催化剂 C, 其供给量与从导管 20 排出体系之外的量相当, 即足以使导管 13 中的 Pb 浓度保持在 0.2 重量%。同时在蒸发器 14 中的蒸发物通过导管 21 送入冷凝器 22 中冷凝, 所得到的冷凝液经过导管 23 和 105, 在与塔顶 102 距离 2.0 米位置处供入由装有 20 级筛板塔盘的高 6 米直径 10 英寸的筛板塔组成的连续多级蒸馏塔 101 之中, 使之在连续多级蒸馏塔 101 内反应。导管 105 中液体 (导管 105 中液体是由从导管 23 和蒸发器 114 中回收的导管 119 中液体组成的) 的组成为: 二甲基碳酸酯 43.1 重量%, 苯酚 24.5 重量%, 甲基苯基碳酸酯 27.1 重量%, 二苯基碳酸酯 4.5 重量%。其中通过导管 124 供给催化剂, 其供给量足以使导管 113 中的 Pb 浓度 [上述 Pb 浓度可以利用由导管 113 上设置的取样口 (图中未示出) 放出的反应混合物测定] 达到 0.2 重量%。连续多级蒸馏塔 101 的塔底温度为 198 °C, 塔顶压力为 280 mm Hg。从塔顶 102 蒸馏出来的气体经由导管 125 送入冷凝器 126 中冷凝, 其中一部分由导

管 128 被再循环到塔顶 102，其余的冷凝液，经过导管 127、129 放出，经过预热器 4 和导管 5 被再循环至连续多级蒸馏塔 1 中。当从导管 129 向连续多级蒸馏塔 1 的再循环开始后，重新由导管 3 供给苯酚，使导管 5 中的液体组成达到上述的数值。在重新供给的苯酚中，作为芳香族多羟基化合物，含有 200 重量 ppm 的 4,4'-二羟基苯酚。连续多级蒸馏塔塔底 106 处的反应混合物，一部分从导管 130 排出后，经过再沸器 131 和导管 132 被再循环至塔底 106，其余的反应混合物以 6.9 千克/小时的速度从导管 113 供给到蒸发器 114 中。在蒸发器 114 中形成了含有催化剂、芳香族多羟基化合物及其残基的浓缩液。一部分这种浓缩液从导管 115 和 116 排出后，经过再沸器 117 和导管 118 被再循环到蒸发器 114 中。其余的浓缩液从蒸发器 114 中排出后，经过导管 115、119 和 105，以 2 千克/小时的速度被再次供给到连续多级蒸馏塔 101 中。运转开始后于 400 ~ 3000 小时时间内，在蒸发器 114 中形成的一部分上述浓缩液，以 0.1 千克/小时的速度由导管 120 连续被排出体系之外。由导管 124 供给的催化剂量，相当于由导管 120 向体系之外排出的数量，即该量足以使导管 113 中的铅浓度维持在 0.2 重量%。蒸发器 114 中的蒸发物经过导管 121 送入冷凝器 122，然后以 6.8 千克/小时的速度从导管 123 排出。导管 123 中液体组成为含有 98% 二苯基碳酸酯。操作进行了 3000 小时。其间没有发现催化剂堵塞等问题，各个导管的流量和组成都能稳定地运转。操作经过 500、1200、2100 和 3000 小时后，分别在各时间点通过设置在导管 13 和 113 上的取样口分别取出从连续多级蒸馏塔 1 和 101 中放出的反应混合物样品。测定了各样品中作为含有芳基的物质（即芳香族多羟基化合物及其残基）的二羟基联苯和二羟基二苯甲酮及其残基的浓度。操作开始后 500、1200、2100 和 3000 小时得到的各样品中含有芳基的物质相对于 Pb 的重量比（WR），在导管 13 中的分别为：0.40、0.41、0.42 和 0.42；在导管 113 中的分别为：0.16、0.17、0.17 和 0.18。停止运转后，检查了设备各部分的情况，结果发现，连续多级蒸馏塔 1、蒸发器 14、再沸器 17 及其四周的配管等上都不存在催化剂附着的问题。

产业上应用的可能性

按照本发明，在含有金属催化剂的存在下，利用原料物质和反应物质

之间的酯交换反应制造芳香族碳酸酯，对于酯交换反应体系内含有催化剂的液相混合物进行测定，一边使来自原料物质、反应物质和/或酯交换反应副产物的特定芳香族多羟基化合物及其残基中选出的至少一种含有芳基的物质相对于催化剂金属的重量比（WR）保持在2.0以下，一边进行所说的酯交换反应。按照本发明方法能够防止催化剂在反应器和配管上的析出和附着等有害现象发生，而且利用这种方法能够长期稳定地制造芳香族碳酸酯。

按照本发明方法，以芳香族聚碳酸酯为原料制造重要的芳香族碳酸酯时，可以采用间歇式或连续式进行酯交换反应。尤其是以连续式制备芳香族碳酸酯时，通过从酯交换反应体系中放出一部分所说的含有催化剂的液相混合物，可以长时间、高效和连续地制造芳香族碳酸酯。

图 1

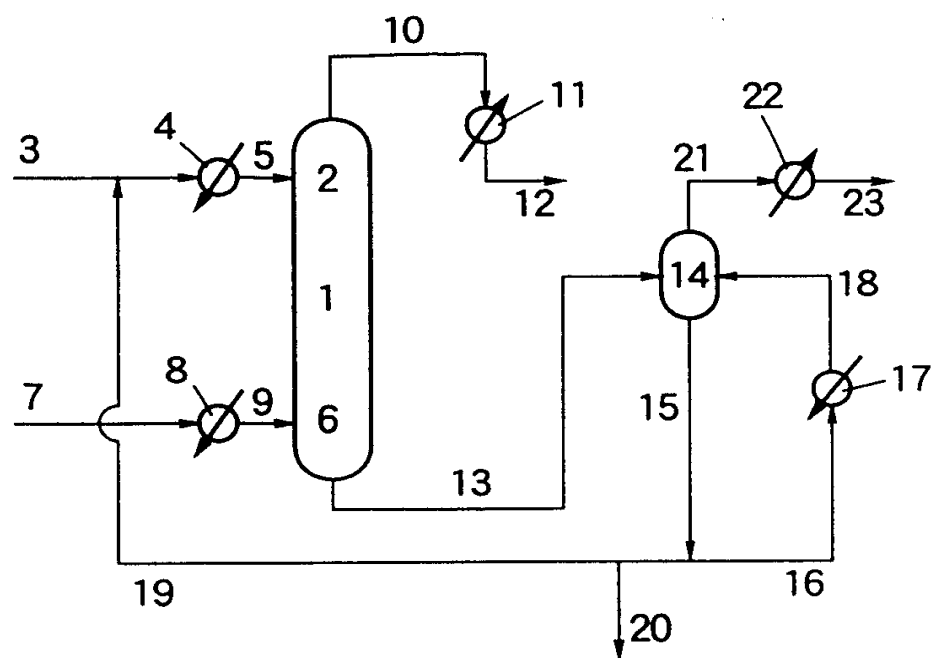


图 2

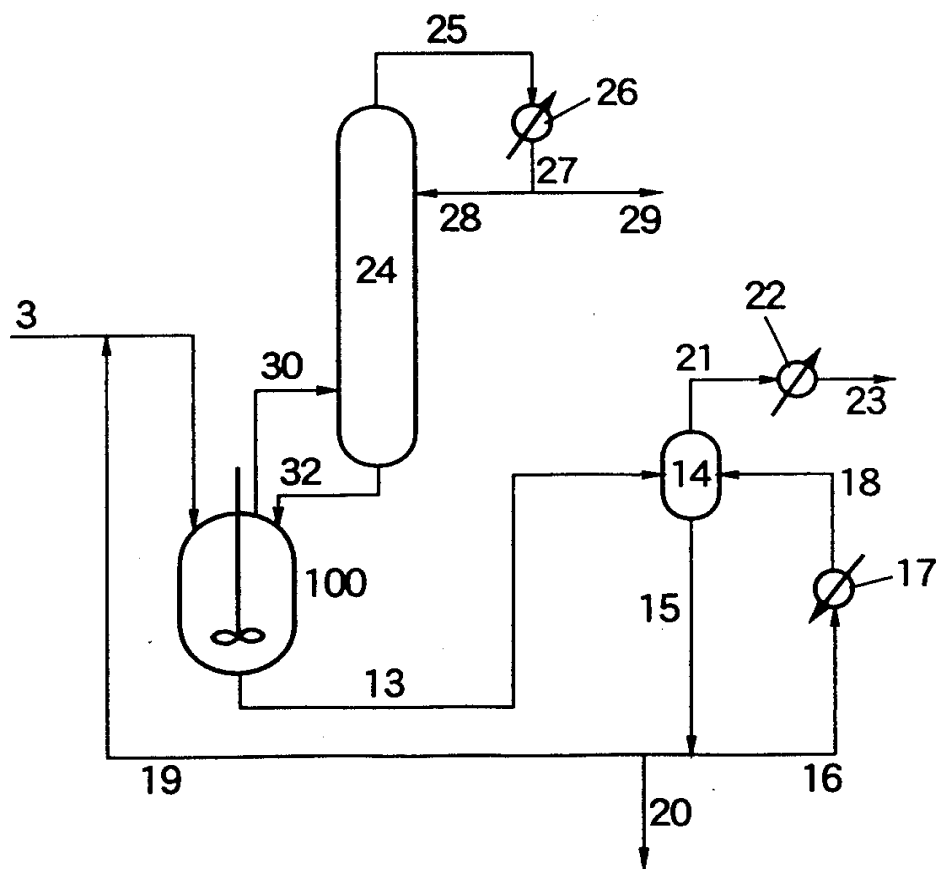


图 3

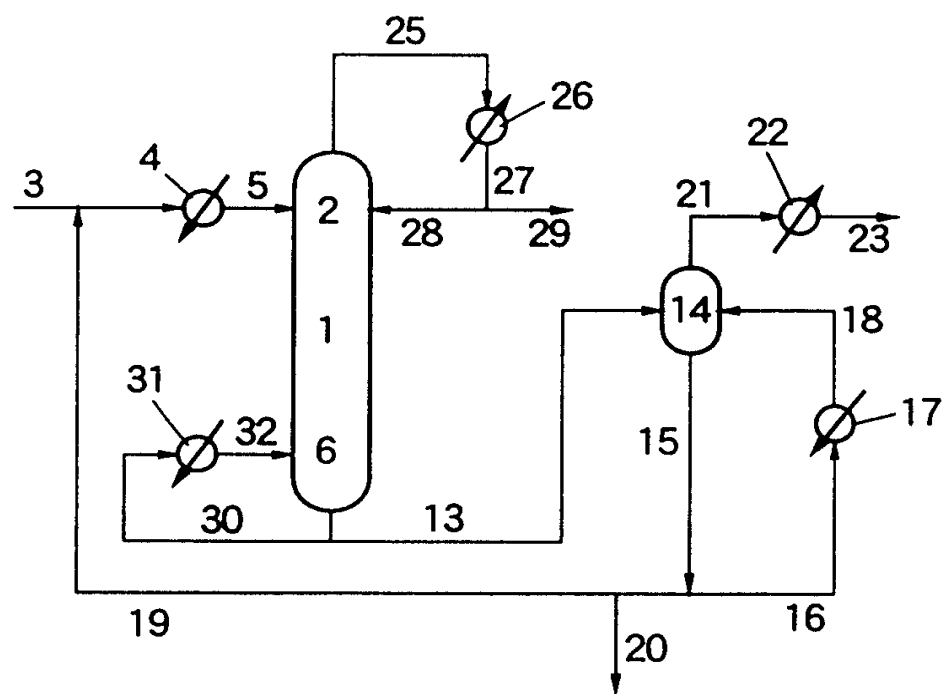


图 4

