

酯交换法合成碳酸二苯酯生产工艺研究

唐山好誉科技开发有限公司

杜鹏举

碳酸二苯酯 (简称 DPC) 是生产聚碳酸酯 (简称 PC) 的重要原料, 随着 PC 需求量的不断增加, 以及酯交换法清洁生产 PC 技术的推广, DPC 需求量也迅速增加。DPC 的合成方法有光气法、苯酚氧化羰基化法和酯交换法。由于光气剧毒, 对环境污染严重, 正在逐步被淘汰; 苯酚氧化羰基化法使用的催化剂昂贵且转化效率低, 尚未见工业化报道; 酯交换法合成 DPC 主要方法有, 草酸二甲酯和苯酚酯交换法、碳酸二甲酯 (简称 DMC) 和苯酚酯交换法、DMC 与醋酸苯酯酯交换法和碳酸二丁酯与苯酚酯交换法。

经研究发现, 从绿色化学的基本原理角度出发, DMC 与苯酚酯交换法 (以下所述酯交换法均为此合成方法) 合成 DPC 可避免使用有毒溶剂和含氯原料, 通过研究开发新型催化剂和工艺技术, 用无毒、无污染的 DMC 代替光气与苯酚进行酯交换反应合成 DPC, 可达到清洁生产 DPC 的目的, 而 DMC 和苯酚酯交换法被认为是目前合成 DPC 的适宜方法。这种方法得到的 DPC 质量高, 能满足光学级 PC 生产的要求, 是目前合成 DPC 最具吸引力的路线, 也是唯一已经实现工业化的酯交换工艺路线。

酯交换法合成 DPC 反应通常分两步进行: 第一步反应是苯酚与 DMC 合成甲基苯基碳酸酯 (简称 MPC), 第二步反应是 MPC 自身发生歧化反应得到 DPC, 两步反应均为平衡反应, 平衡常数很小, 且存在副反应为 DMC 与苯酚甲基化反应生成苯甲醚。

DMC 与苯酚酯交换合成 DPC 的总反应方程式如下:

酯交换法反应分为两步, 反应方程式如下:

酯交换法生产 DPC 过程中, 苯酚与 DMC 副反应生成苯甲醚, 反应方程式如下:

由于酯交换法生成 DPC 系统内反应较多, 每步反应的平衡常数很小, 反应器的选型和

设计困难，副反应难以控制，循环流量大，分离困难，能耗高，其工业化存在很多的问题，酯交换法合成 DPC 工艺^[1]主要分为反应系统和分离系统。

1、反应系统

酯交换法合成 DPC 分为两步反应，第一步是放热反应，在 200℃条件下，第一步反应的平衡常数仅为 1.74×10^{-3} ，在封闭系统中直接由 DMC 与苯酚合成 DPC 较为困难，需要将产物甲醇连续地从反应系统中分离出来，以使平衡向生成方向移动。由于 DMC 与甲醇形成共沸物，采用连续反应精馏装置，及时移除反应产生的甲醇，提高苯酚转化率。第二步是吸热反应，MPC 歧化反应在减压条件下转化率可大幅提高，反应生成 DPC 和等摩尔的 DMC，采用连续反应精馏装置，可以控制歧化反应的压力和温度，同时及时的移出产物之一 DMC，提高歧化反应的转化率。因此采用两塔连续反应精馏装置^[2]可以有效的解决 DPC 合成的两步反应的装置问题，连续进出料，连续反应，容易工业放大，实现大规模生产。

催化剂^[3]方面需同时满足以下条件：同时能催化两步反应，提高两步反应的反应速度；由于在精馏塔中进行，不能有固体析出；可重复使用，性质稳定，易于分离回收。目前，国内外学者针对此问题开发出多种催化剂，包括碱金属、路易斯酸、路易斯酸的金属化合物、钛和锡有机金属化合物、镧系金属的烷氧化合物等，优缺点各不相同，主要以有机锡和有机钛的活性更佳，但它们对各步反应的催化活性又不一样，有机钛类对第一步反应的催化作用较好，有机锡类则对第二步反应催化作用较好。我公司开发了一种新型金属离子液体催化剂，其各项性能均能满足要求，与有机钛和有机锡类催化剂相比，减少了催化剂配制工艺，缩短工艺流程，减少投资成本，这种金属离子催化剂对两步反应的催化活性有所增强，分离更加容易，使用过程中损耗很小，补充量少，减少运行成本。

副反应生成的苯甲醚可用于有机合成，也可用作溶剂、香料和驱虫剂。例如用于配制许多花香型香精，用作啤酒的抗氧化剂，乙烯聚合物紫外线稳定剂和肠内杀虫剂的原料，用作液相色谱分析的溶剂和萃取剂。但是其市场容量小，故应对其副反应加以控制，尽量减少生成副产物苯甲醚产品的量，从反应体系入手，分析其副反应发生的条件，副反应主要伴随在第一步反应的同时发生，控制第一步反应的温度压力，应满足有利于主反应的进行同时抑制副反应发生，还可适当的增加回收循环物料中苯甲醚的含量，进一步抑制副反应，从而控制苯甲醚的生成量。

由于反应体系受诸多条件的制约，我公司经过多年研究，制定了一套针对 DPC 合成两步反应的方案，该方案同样采用两塔连续反应精馏，针对第一步反应：从设备上改进的同时，从控制条件入手，控制第 MPC 合成塔的温度 180—230℃，压力 0.35MPa—0.6MPa，

循环物料中苯甲醚的含量在 15%—25%，在此条件下，苯酚的单程转化率可以达到 40%，选择性提高到 99.5%以上，副产的苯甲醚相对 DPC 的收率降低到 1%以下。针对第二步反应，我们优化了塔内设计，在不影响真空度的同时，增加液体停留时间，使 MPC 歧化反应更充分，单程转化率达 45%。

2、分离系统

由于两步反应的转化率低，并且伴随副反应的发生，造成后续分离量大、种类多，分离困难的同时，能量消耗高。后续分离分为两个系统：共沸物分离系统和产品分离系统，

共沸物分离系统可采取两种方案：一种方案是在 PC 生产装置内进行分离回收，得到甲醇副产品，并且回收 DMC^[4]；另一种方案是将共沸物返回到 DPC 上游工段，合成 DMC 的工艺中，与 DMC 合成工段中的共沸物一起进行处理^[5]。两种方案各有利弊：前一种方案可增加 DPC 装置的灵活性，不受上游 DMC 合成工段的制约；后一种方案可减少设备，节省投资。

产品分离系统包括 DPC 产品系统和苯甲醚副产品系统，DPC 产品系统组分较多，其中包括催化剂的分离回收系统^[6]，DPC 产品精制系统^[7]；苯甲醚回收系统组分较少，难点在于设计阶段应选择合适的采出点，准确计算对副反应控制后苯甲醚的产量，进行合理设计。

由于分离的流量大、组分多，针对酯交换法合成 DPC 工艺的分离系统，制定合理的能量综合利用方案非常必要，首先在 DPC 合成系统内设计回收方案，制定能量集成系统^[8]。由于 DPC 工艺中余热的温度较高，可用于其上游 DMC 合成工段中，将两个装置结合起来，回收热量可观^[9]，以 10 万吨 DPC 装置及其配套的 4 万吨 DMC 能量综合利用为例，每小时可节省热量 3100 万千瓦，相当于每吨 DPC 节省 2.5MPa 蒸汽 5.7 吨。热量回收方案部分示意图如附图所示。

经过对酯交换法合成 DPC 工艺技术的研究，结合多年来 DMC 合成装置的实践经验，我公司设计有完整的 10 万吨酯交换法生产 DPC 和与之匹配的 4 万吨 DMC 工艺软件包，不止在工艺上有很大改进，在能量综合利用上更有独到的见解，更好的迎接聚碳酸酯行业快速发展的需求。

参考专利:

- 1、一种生产碳酸二苯酯的方法, CN201610112435.4;
- 2、用于碳酸二苯酯生产的两塔连续反应精馏装置, CN201520127190.3;
- 3、用于碳酸二苯酯生产的催化剂合成装置, CN201520386992.6;
- 4、一种生产碳酸二苯酯回收碳酸二甲酯的装置, CN201520653358.4;
- 5、碳酸二甲酯工艺中回收碳酸二苯酯工艺共沸物的装置, CN201520787802.1;
- 6、一种回收碳酸二苯酯催化剂的装置, CN201520127257.3;
- 7、用于提纯碳酸二苯酯的减压精馏装置, CN201520315190.6;
- 8、用于碳酸二苯酯生产的热能综合利用装置, CN201520127059.7;
- 9、碳酸二甲酯工艺与碳酸二苯酯工艺的热量综合利用装置, CN201520787801.7。

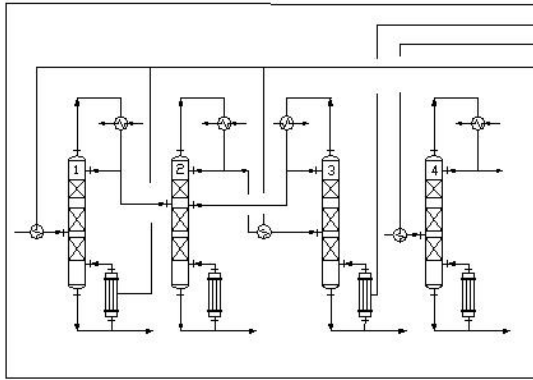
地址: 唐山市路北区中环广场商务楼 1-1-905

电话: 15830546750

网址: <http://tangshanhrkj.com>

邮箱: 727387420@qq.com

DMC 合成装置



DPC 合成装置

