

發明專利說明書

公告本

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號：P6132353

※ 申請日期：P6.8.31

※IPC 分類：C07C 68/02 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C05B 1/34 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

製造二芳基碳酸酯之方法及處理來自其的鹼金屬氯化物溶液之方法
PROCESSES FOR THE PRODUCTION OF DIARYL CARBONATES
AND TREATMENT OF ALKALICHLORIDE SOLUTIONS
RESULTING THEREFROM

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

拜耳材料科學股份有限公司

BAYER MATERIALSCIENCE AG

代表人：(中文/英文)

1. 潘尼爾/PERCHENEK, NILS

2. 包彼得/BAILLY, PETER

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國利佛可生城 51368 號

51368 LEVERKUSEN, GERMANY

國 籍：(中文/英文)

德國/ GERMANY

三、發明人：(共 6 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 安卓斯/BULAN, ANDREAS

2. 歐派特/OOMS, PIETER

3. 魏瑞納/WEBER, RAINER

4. 雷喬恩/RECHNER, JOHANN

5. 布馬可/BUTS, MARC

6. 文喬漢/VANDEN EYNDE, JOHAN

國 籍：(中文/英文)

- 1.、3.-4.皆為德國/GERMANY
- 2.為荷蘭/THE NETHERLANDS
- 5.-6.皆為比利時/BELGIUM

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項 ☐ 第一款或 ☐ 第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

☒ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

☒ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

德國；西元 2006 年 09 月 02 日；10 2006 041 465.9

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

五、中文發明摘要：

一種方法包括：(a)在適合的催化劑存在下，碳醯氯 (phosgene)和一種一羥基芳基化合物反應形成碳酸二芳基酯和含鹼金屬氯化物的溶液；(b)從溶液中分離碳酸二芳基酯；(c)調節溶液的 pH 小於或等於 8 以得到調節 pH 後的溶液；(d)用吸附劑處理調節 pH 後的溶液以得到處理後的溶液；(e)對至少一部分處理後的溶液進行電化學氧化以得到氯和一種鹼金屬氫氧化物溶液；和(f)回收利用氯和鹼金屬氫氧化物溶液中的一種或兩者的至少一部分。

六、英文發明摘要：

Processes comprising : (a) reacting phosgene and a monohydroxyl aryl compound in the presence of a suitable catalyst to form a diaryl carbonate and a solution comprising an alkali chloride; (b) separating the diaryl carbonate from the solution; (c) adjusting the pH of the solution to a value of less than or equal to 8 to form a pH-adjusted solution; (d) treating the pH-adjusted solution with an adsorbent to form a treated solution; (e) subjecting at least a portion of the treated solution to electrochemical oxidation to form chlorine and an alkali hydroxide solution; and (f) recycling at least a portion of one or both of the chlorine and the alkali hydroxide solution.

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（無）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

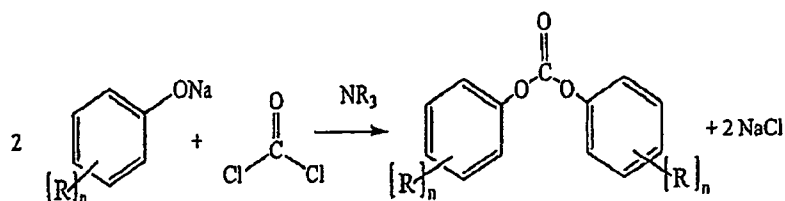
九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明總的來說涉及一種用於製造碳酸二芳基酯和電解含有鹼金屬氯化物的方法廢水的聯合方法。本發明還特別涉及處理含有鹼金屬氯化物廢液並將其進一步用在碳酸二芳基酯生產方法中，尤其是用於碳酸二苯酯的生產方法中（“DPC 方法”）的方法。

【先前技術】

製造碳酸二芳基酯，尤其是碳酸二苯酯，通常是用連續方法進行，通過製造或者引進碳醯氯並且隨後讓碳醯氯和一元酚在惰性溶劑中於鹼和氮催化劑存在下在反應介面上按照以下的通用反應式進行反應：



製造碳酸二芳基酯，例如通過介面縮聚，在各種文獻材料中已有報導，如在“Chemistry and Physics of Polycarbonates”，POLYMER REVIEWS，H.Schnell，Vol. 9，John Wiley and Sons，Inc. (1964)pp. 50-51，其中的整個內容在本發明中引用作為參考。

眾所周知製造碳酸二芳基酯的方法在溫度 $>65^{\circ}\text{C}$ 的條件下進行。在此方法過程中，pH 先被調節到一個低值(pH

為約 8~9)，然後調節到一個高值(pH 為約 10 ~11)。

通過改善攪拌，維持窄小的溫度和 pH 範圍，和/或分離產品來優化此方法也已經為人所知。

5 然而，在此已知的方法中，廢水具有高的殘留苯酚值，這會污染環境並使汙水處理廠必須完成昂貴的提純操作來解決面臨的增加廢水問題。因此，在文獻中已經建議通過二氯甲烷萃取來去除廢水中的有機雜質。含有鹼金屬氯化物的廢液通常被去除溶劑和有機殘餘後丟棄。

10 然而，眾所周知含氯化鈉的廢水可通過臭氧分解被淨化然後適用於氯化鈉電解。臭氧分解的缺點是這樣的方法成本十分昂貴。

還已知含氯化鈉的廢水可被蒸發直到所有的水被去除，殘存的鹽和有機雜質一起可再通過熱處理以破壞有機成分。優選紅外輻射用於上述方法。此方法的缺點是水不得不
15 完全被蒸發，因此該方法不能經濟地運行。

還已知來自 DPC 製造過程的廢水可通過萃取被淨化然後再注入到氯化鈉電解過程。然而已知通過這樣的方法最多只有 26%的氯化鈉可從 DPC 生產的廢水中被回收，因為如果更大量的氯化鈉被回收，和廢水一起被引入到電解過程中的水將會破壞氯化鈉電解的水量平衡。
20

在製造 DPC 的過程中形成的含氯化鈉的溶液一般含有 13 至 17%(重量)的氯化鈉。因此存在於溶液中的氯化鈉永遠不能通過已知的方法完全被回收。當具有 17%(重量)的氯化鈉濃度時,在使用水輸運量為每摩爾鈉 3.5 摩爾水的商業離

子交換膜的標準氯化鈉電解中,氯化鈉溶液中只有大約 23% 的氯化鈉被成功利用。即使通過濃縮達到約 25%(重量)的飽和氯化鈉溶液,氯化鈉溶液中含有的氯化鈉只有 38%可以實現迴圈再利用。目前還未知曉完全再利用氯化鈉溶液的例子。也有建議可以用加熱方法將含氯化鈉的溶液蒸發,從而可以將高度濃縮的氯化鈉溶液送入電解槽,然而蒸發需要大量的能量並且成本高。

因此,技術上需要提供一種碳酸二芳基酯製造方法,它能製造高純度和高產量的產品,同時還通過最大程度地回收利用來自碳酸二芳基酯製造過程中的含鹼金屬氯化物方法廢水溶液中的鹼金屬氯化物來減少環境污染或生產區域內污水處理廠的廢水問題。

此外,在回收利用的過程中還需要提供一種能量投入最低,從而保護資源的方法。

【發明內容】

發明概述

已經發現在連續生產碳酸二芳基酯的過程中,例如在一元酚和碳醯氯於惰性溶劑中在鹼和胺催化劑存在下於介面上反應的過程中,形成的含鹼金屬氯化物的廢水溶液,可被直接注入到得到的鹼金屬氯化物的電化學氧化過程中以形成氯、鹼金屬氫氧化物溶液和任選產生的氫,而無需昂貴的淨化處理。已發現這可以通過將廢水溶液在調節至 pH 小於或等於 8 並用吸附劑如活性碳簡單處理之後,引入到電化學

氧化中得以完成。從電化學氧化中獲得的氯可被再利用於製造碳醯氯。此外，鹼金屬氫氧化物溶液可在碳酸二芳基酯製造反應中作為鹼性催化劑被再利用。

5 本發明的一個實施方案中的方法包括：(a)在適合的催化劑存在下，碳醯氯和一種一羥基芳基化合物反應形成碳酸二芳基酯和含鹼金屬氯化物的溶液；(b)從溶液中分離碳酸二芳基酯；(c)調節溶液的 pH 小於或等於 8 以得到 pH 調節後的溶液；(d)用吸附劑處理 pH 調節後的溶液以得到處理後的溶液；(e)對至少一部分處理後的溶液進行電化學氧化以得
10 到氯和鹼金屬氫氧化物溶液；和(f)回收利用氯和鹼金屬氫氧化物溶液中的一種或兩者的至少一部分。

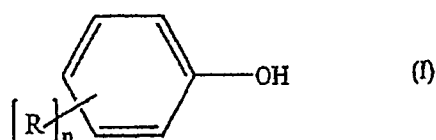
本發明的另一個實施方案中的方法包括：(a)在適合的催化劑存在下，碳醯氯和一種一羥基芳基化合物反應形成碳酸二芳基酯和含鹼金屬氯化物的溶液；(b)從溶液中分離碳酸二芳基酯；(c)調節溶液的 pH 小於或等於 7 以得到調節 pH
15 後的溶液；(d)用吸附劑處理調節 pH 後的溶液以得到處理後的溶液；(e)對至少一部分處理後的溶液進行電化學氧化以得到氯和一種鹼金屬氫氧化物溶液；和(f)回收利用氯和鹼金屬氫氧化物溶液中的一種或兩者的至少一部分；其中回收利用至少一部分氯，包括將其與一氧化碳反應以形成至少一部分與一羥基芳基化合物起反應的碳醯氯；其中回收利用至少一部分鹼金屬氫氧化物溶液包括將其加入到碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應中；並且其中電化學氧化是在電流密度
20 為 2 至 6kA/m² 膜面積，溫度為 70 至 100°C，絕對壓力為 1.0

至 1.4 巴，和陽極室與陰極室之間的壓差為 20 至 150 毫巴的條件下進行。

發明內容

5 作為在此使用的單數術語“一”和“這一”是同義詞並可和“一種或多種”交換使用。因此，例如，在此或在其從屬申請專利範圍中提到的“一種氣體”可以是指單一氣體或多種氣體。此外，所有數值，除非特別注明，均被理解為用單詞“約”來修飾。

10 適合在依照本發明方法的各種實施方案中使用的優選的一羥基芳基化合物為包括具有通式(I)的苯酚化合物：



15 其中每個 R 獨立地表示氫，鹵素或者有支鏈或無支鏈的 C₁₋₉ 的烷基，烷氧基，羰基或者烷氧羰基，並且 n 表示 0 到 5 的整數。

20 可用於本發明方法中的優選的通式(I)的苯酚化合物包括苯酚，烷基酚比如甲酚，對-叔丁苯酚，對-枯基酚，對-正辛基苯酚，對-異辛基苯酚，對-n-壬基苯酚 和 對-異壬基苯酚，鹵酚比如對-氯酚，2,4-二氯苯酚，對-溴苯酚和 2,4,6-三溴酚或水楊酸甲酯。特別優選苯酚。

用於碳醯氯和一羥基芳基化合物形成酚化物的反應的

合適催化劑包括鹼性化合物，例如，鹼金屬氫氧化物。適合的鹼金屬氫氧化物包括氫氧化鈉，氫氧化鉀和氫氧化鋰。適合的氫氧化物，最優選氫氧化鈉，能以溶液形式使用，並優選以 10 至 55%(重量)的溶液形式使用。

5 碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應可通過附加的催化成分加速，比如叔胺，N-烷基哌啶和/或鎘鹽。優選使用三丁胺，三乙胺和 N-乙基哌啶。

使用的胺催化劑可是開鏈或環狀的，特別優選三乙胺和乙基哌啶。優選胺催化劑以 1 至 55%(重量)的溶液形式使用。

10 在此使用的術語“鎘鹽”是指化合物比如 NR_4X ，其中 R 可是烷基和/或芳基和/或 H，並且 X 是一陰離子。

與一羥基芳基化合物起反應的碳醯氯可以液體或氣態或溶解在惰性溶劑中被引入到反應中。

15 用於本發明方法的惰性有機溶劑優選包括，例如，二氯甲烷，甲苯，各種二氯乙烷和氯丙烷化合物，氯苯和氯甲苯。優選使用二氯甲烷。

20 碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應優選連續進行並且特別優選以無任何顯著反向混合的塞流方式進行。因此，這可在例如管式反應器中實現。二相(水相和有機相)的混合可通過，例如，嵌入管中的擋板，靜態混合器和/或例如泵完成。

碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應特別優選分兩階段進行。

在此優選實施方案的第一階段，反應是通過將原料(i)

碳醯氯，(ii) 惰性溶劑，其優選首先作為溶解碳醯氯的溶劑使用，和(iii) 一羥基芳基化合物，其優選事先已經溶解在鹼金屬氫氧化物溶液中，混合在一起而開始的。第一階段的停留時間一般是 2 至 300 秒，特別優選 4 至 200 秒。在第一階段的過程中優選通過調節鹼液/一元酚/碳醯氯的比值使得 pH 為 11~12，優選 11.2~11.8，特別優選 11.4~11.6。在第一階段的過程中反應溫度，經由冷卻，優選 $<40^{\circ}\text{C}$ ，特別優選 $<35^{\circ}\text{C}$ 。

在優選實施方案的第二階段，完成產生碳酸二芳基酯的反應。第二階段的停留時間一般為 1 分鐘到 2 小時，優選 2 分鐘到 1 小時，特別優選 3 分鐘到 30 分鐘。第二階段可通過持續監測 pH 值(優選通過已知方法在連續方法中線上測量)並且相應地通過添加鹼金屬氫氧化物調節 pH 值而進行調整。優選對加入的鹼金屬氫氧化物量進行調節以使第二階段的反應混合物的 pH 為 7.5~10.5，優選 8~9.5，尤其優選 8.2~9.3。第二階段的反應溫度，通過冷卻，優選 $<50^{\circ}\text{C}$ ，特別優選 $<40^{\circ}\text{C}$ ，尤其優選 $<35^{\circ}\text{C}$ 。

在此描述各種過程參數的寬範圍，優選的範圍，更優選的範圍和最優選的範圍可隨意地相互結合使用，換句話說，一個參數的一般值可與另一個參數的優選值，以及另一個參數的更優選值一起使用。

在本發明的各種優選實施方案中，碳醯氯與一羥基芳基化合物可以碳醯氯與一羥基芳基化合物的摩爾比為 1:2 至 1:2.2 進行反應。在反應之後，溶劑可被混合到反應中以使

碳酸二芳基酯以 5 至 60% 溶液，優選 20 至 45% 溶液的形式存在。

以使用的一元酚為基準，胺催化劑的濃度優選為 0.0001 至 0.1 摩爾。

5 在碳醯氯和一羥基芳基化合物反應之後，包含碳酸二芳基酯的有機相優選被洗滌，一般使用水性液體並可任選地重複洗滌，並且在每次洗滌操作之後盡可能的從水相中分離有機相。洗滌優選使用去離子水。碳酸二芳基酯溶液一般在沖洗和分離洗滌液之後是混濁的。水性液體能作為用於分離催
10 化劑的洗液使用，例如，稀無機酸比如 HCl 或者 H_3PO_4 ，和去離子水用於進一步提純。洗液中的 HCl 或者 H_3PO_4 的濃度可以是，例如：0.5 至 1.0% (重量)。有機相例如及優選被洗兩次。

作為用於從有機相中分離洗液的相分離裝置，可以使用
15 原理已知的分離容器，相分離器，離心機或者凝聚篩檢程式或者這些裝置的組合。

依據本發明的各種實施方案，在方法的這一階段，不考慮仍將被分離的溶劑，可獲得驚人的 >99.85% 的高純度的碳酸二芳基酯。

20 在本發明的方法的這些優選實施方案中，依照 (b) 中的分離過程分離得到的洗液可任選地在分離殘留催化劑和/或殘留有機溶劑之後被回用到依照本發明的方法反應 b) 中。

就此而論，在碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應產生的碳酸二芳基酯依照 (b) 進行的分離和後處理優選至少包含以

下步驟：

(aa)分離包含碳酸二芳基酯的有機相和包含鹼金屬氯化物溶液的廢水溶液；

(bb)洗滌在步驟(aa)中獲得的包含碳酸二芳基酯的有機相至少一次，優選至少兩次，特別優選兩次，同時分離各自的洗液。

可能必須通過添加至少一種鹼性化合物，來調節 pH 值為至少 9，優選至少 10，特別優選 10 至 11，然後用至少一種惰性有機溶劑萃取溶液，或者優選接著用蒸汽對溶液進行汽提以此從依照步驟(bb)中得到的至少一種洗液中分離殘留催化劑和可能的殘留有機溶劑。用於調節 pH 值的適合的鹼性化合物為，例如，鹼金屬或者鹼土金屬氫氧化物或者碳酸鹽。鹼性化合物可以固態或者以水溶液的形式被使用，優選使用鹼金屬氫氧化物，特別優選氫氧化鈉。

優選使用至少一部分來自步驟(bb)的洗液替換一部分水，用來配製在依照步驟(a)進行的碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應時所使用的氫氧化鈉，特別用於調節在依照步驟(a)進行的碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應中使用的氫氧化鈉的濃度。優選至少一部分來自步驟(bb)的洗液，用來稀釋按照電化學氧化反應(e)製備鹼金屬氫氧化鈉，然後將其回收利用於依照步驟(a)進行的碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應製造碳酸二芳基酯。依照本發明方法的此優選實施方案，其中依照步驟(b)中的分離過程分離得到的洗滌液被再迴圈到本發明的方法中，具有廢水排放較少的附加優點。

在合成碳酸二芳基酯之後，碳酸二芳基酯以在合成中可能使用的有機溶劑（例如二氯甲烷）中溶液的形式被分離。

為了獲得高純度的碳酸二芳基酯，溶劑可被蒸發。蒸發可在幾個蒸發器中分步進行。例如，通過一個或多個串聯排列的蒸餾塔進行，其中溶劑從碳酸二芳基酯中分離。

這樣的碳酸二芳基酯提純可連續進行，例如，蒸餾的塔底溫度是 150°C 至 310°C，優選 160 至 230°C。用來進行蒸餾的壓力特別是 1 至 1000 毫巴，優選 5 至 100 毫巴。

用這樣的方式淨化的碳酸二芳基酯的特點是特別高純度(GC >99.95%)和極好的酯基轉移性能，由此可製得品質優越的聚碳酸酯。

使用碳酸二芳基酯通過熔體酯基轉移法製造芳族低聚/聚碳酸酯是文獻中已知的，描述於例如，Encyclopedia of Polymer Science，Vol. 10(1969)，Chemistry and Physics of Polycarbonates，Polymer Reviews，H. Schnell，Vol. 9，John Wiley and Sons，Inc.(1964)和 U.S. Pat. No. 5,340,905，以上各文獻的全部內容在此引用作為參考。

包含殘留水性鹼金屬氯化物的廢水溶液，在分離碳酸二芳基酯之後，通過例如蒸餾或者汽提，可方便的去除易揮發的有機雜質，例如，用於合成的有機溶劑的殘留物和任意存在的催化劑。然後廢水溶液中剩餘高含量的溶解氯化鈉(約 10 至 20%(重量))和溶解碳酸鈉(約 0.3 至 1.5%(重量))。碳酸鹽可通過例如碳酸二芳基酯製造的副反應即碳醯氯的水解產生。另外，廢水可被有機化合物，例如，苯酚(例如未取

代的酚，和/或烷基酚)污染。

用吸附劑處理事先已經淨化的廢水溶液可優選使用活性碳。

5 依照本發明方法的各種優選實施方案，可使用鹽酸或者氯化氫調節（例如，降低）pH 值。使用廉價的硫酸在原則上可以，但在本方法中並不理想，它會導致在降低 pH 值的過程中形成硫酸鈉，硫酸鈉會在接下來的電解中在陽極液迴圈中富集。因為，例如，依照廠商的說明，離子交換膜一般
10 僅在陽極電解液中的硫酸鈉濃度處在一定數值以下時才工作，與反應產物是所要的氯化鈉的使用鹽酸或者氯化氫的情形相比，必須排放更多的陽極電解液。

接下來將對鹼金屬氯化物電化學氧化(電解)做更詳細的描述。提供了以下描述作為氯化鈉電解的例子，儘管如此，如前所述，原則上任何鹼金屬氯化物都可用於此方法(特
15 別是 LiCl , NaCl , KCl)。在本發明方法的各種實施方案中優選使用鈉。

膜電解方法，傳統上用於例如含氯化鈉溶液的電解，比如在 Peter Schmittinger ,CHLORINE ,Wiley -VCH Verlag ,
2000 中描述的，其中的整個內容在此引用作為參考，能被
20 用於依照本發明的各種實施方案中的電化學氧化中。在這樣的方法中，使用分成兩個隔間的電解槽，即，具有陽極的陽極室和具有陰極的陰極室。陽極室和陰極室用離子交換膜分開。氯化鈉濃度通常超過 300g/l 的含氯化鈉溶液被引入陽極室。在陽極，氯離子被氧化形成氯，和貧化的氯化鈉溶液(約

200g/l)一起從電解室中流出。在電場的影響下，鈉離子通過離子交換膜移動進入陰極室。在移動過程中，每摩爾鈉輸送3.5至4.5摩爾之間的水，視膜而定。這導致陽極電解液消耗了水。與陽極電解液相反，在陰極面水通過電解成氫氧離子和氫被消耗。在入口濃度為30%和電流密度為 4kA/m^2 的條件下，和鈉離子一起進入陰極電解液的水足夠保持排放液中氫氧化鈉溶液的濃度為31至32%(重量)。在陰極室，水通過電化學還原並導致產生氫氧離子和氫。

或者是，也可以用一種氣體擴散電極作陰極，在此氧得到電子變為氫氧離子，沒有氫產生。氫氧離子和通過離子交換膜進入陰極室的鈉離子一起形成氫氧化鈉。一般是30%(重量)的氫氧化鈉溶液注入陰極室同時排出31至32%(重量)的氫氧化鈉溶液。目的是得到盡可能高濃度的氫氧化鈉溶液，因為氫氧化鈉溶液一般以50%(重量)鹼液存儲或者轉運。然而，目前的商業膜不能忍耐濃度高於32%(重量)的鹼液，因此氫氧化鈉溶液不得不通過熱蒸發被濃縮。

在氯化鈉電解的情況下，補給水可通過含氯化鈉的溶液被引入陽極電解液，但是只有水通過膜排出到陰極電解液。如果通過含氯化鈉溶液引入的水多於可被輸送到陰極電解液的水，陽極電解液將耗盡氯化鈉而電解將不能連續不斷的運行。在十分低的氯化鈉濃度下，生成氧的副反應將開始。

為了經濟的供給最大量的氯化鈉溶液到氯化鈉電解中，也許增加通過膜的水分轉移是有用的。這可通過選擇適合的膜實現，比如在美國專利 No.4,025,405 中描述的，其中

的整個內容在此引用作為參考。增加水分轉移的效果是可以省去其他傳統的加入水以保持鹼液濃度的方法。

依照美國專利 No .3773634，其中的整個內容在此引用作為參考，當使用的鹼液濃度為 31 至 43%(重量)和氯化鈉濃度為 120 至 250g/l 時，電解可在高水準的水分透膜轉移量下進行。

在美國專利中透露的此方法的一個缺點是方法的電流效率較低。

依照本發明方法的各種優選實施方案，從溶液中分離二烷基的碳酸鹽包括相分離，接下來通過蒸汽汽提去除溶劑和任意使用的催化劑，分離後接著是調節溶液的 pH 值，隨後是用活性碳處理。在這個順序之後，包含鹼金屬氯化物的廢水溶液(即調節 pH 值和吸附劑處理後的溶液)可被直接注入到電解過程中。

依照本發明的各種實施方案的方法，其中來自廢水溶液中超過 26% 的鹼金屬氯化物可通過電解被回收，優於已知的現有技術的方法，其中存在於來自 DPC 製造廢水中的氯化鈉可被用於 NaCl 電解的不超過 26%。

在本發明方法的各種優選實施方案中，來自含鹼金屬氯化物的廢水溶液中的水可通過濃縮法被去除，因此一種優選方法的特點在於，在電解之前通過膜蒸餾方法或者反滲透使含鹼金屬氯化物溶液被濃縮。

可以使用例如反滲透或者，特別優選，膜蒸餾或者膜接觸器，比如在 MELIN ; RAUTENBACH Membranverfahren ;

SPRINGER, BERLIN, 2003 中描述的, 其中的整個內容在此引用作為參考。通過聯合運行依照本發明的電解槽和濃縮法, 理論上能從廢水中實現回收 100% 的氯化鈉。

依照本發明的方法也能在陰極沒有氫產生而且陰極被可還原氧以形成氫氧離子的氣體擴散電極替代的情況下進行鹼金屬氯化物電解。

例如, 如果在可直接收到一個或者更多的電解產品的綜合生產地點, 化學反應不再需要氫, 那就可能省略強制製氫。一個優點是在電解的過程中節能, 這歸功於當利用氣體擴散電極時較低的電解電壓。

來自 DPC 製造的含氯化鈉溶液一般具有不高於 17%(重量)的氯化鈉含量, 只要其是來自反應的廢水。如果來自反應的廢水和洗滌水混在一起, NaCl 濃度為, 例如, 約 13%(重量)。如果電解唯一地只為 DPC 製造供應氯和氫氧化鈉溶液, 將只有小部分含氯化鈉的廢水可被用於電解。因此, 在傳統的離子交換膜和標準的氯化鈉電解操作參數下, 含 17%(重量)的氯化鈉的 DPC 廢水中只有最多 26% 的氯化鈉能被使用。NaCl 電解的標準操作參數是排出液中的鹽水濃度為 200 至 240g/l, NaOH 濃度為 31 至 32%(重量)。因此, 到目前為止, 完全回收利用已經生成的氯化鈉是不可能的。通過熱蒸發濃縮水目前是不經濟的, 因為氯化鈉是一種十分便宜的產品。

依照發明的方法, 所形成的濃度為 17%(重量)的廢水中可再利用的氯化鈉明顯超過 26%, 只要氯化鈉電解唯一地

只為 DPC 製造供應氯和氫氧化鈉溶液。氯化鈉電解一般在化學製造一體化的地方進行並與各種氯消耗裝置連接，這樣氯化鈉廢水溶液不必用於各自的氯消耗裝置的回收利用。在氯化鈉電解不是唯一地只為碳酸二芳基酯製造提供氯和氫氧化鈉溶液時，來自廢水的氯化鈉可再利用比例可以增加。

另一個本發明方法的優選變化形式是來自碳酸二芳基酯製造的廢水被固體鹼金屬氯化物濃縮並注入到鹼金屬氯化物電解中。結果，DPC 廢水中超過 50% 的鹼金屬氯化物可以被再利用。

然而，這要假定氯和鹼液不是唯一使用於碳酸二芳基酯製造。

pH 小於 7 的含鹼金屬氯化物的廢水特別優選用於或者供應給電解。pH 調節優選用鹽酸進行，但是也能用氣態氯化氫進行。

依照另一個優選方法實施方案，NaCl 能在這樣的方式下進行電解，即來自電解槽的 NaCl 溶液的濃度低於 200g/l。同時從電解室中排放的氫氧化鈉濃度能小於 30%(重量)。

通過膜的水分轉移不僅依賴於操作參數而且還依賴於使用膜的種類。在本發明的方法中，優選使用那些在依據本發明的鹼金屬氯化物和鹼金屬氫氧化物濃度條件下，每通過每摩爾鹼金屬（優選鈉）時，通過膜的水能超過 4.5 摩爾的離子交換膜。

電流密度是以膜的面積為基準計算出的，並且優選 2 至 6kA /m²。特別優選使用具有大表面積的陽極。具有大表面

積的陽極將被理解為物理表面積顯著大於投影表面積。具有大表面積的陽極是，例如，具有泡沫或毛氈類似結構的電極。結果，十分大的陽極電極表面區域被提供並且局部電流密度被顯著減少。最好是選擇陽極的表面面積使以電極的物理表面積為基準的局部電流密度小於 $3\text{kA}/\text{m}^2$ 。表面積越大和局部電流密度越低，則在鹽水中可選擇的氯化鈉濃度越低，並且來自廢水的氯化鈉可被再利用的比例越高。

在電解之前，含鹼金屬氯化物的廢水 pH 值優選小於 7，特別優選為 0.5 至 6。

鹼金屬氯化物電解應該通過以下方式進行，即使來自電解槽的鹼金屬氯化物溶液的濃度為 100 至 280g/l 氯化鈉和/或來自電解槽的鹼金屬氫氧化物的濃度為 13 至 33%(重量)。

特別優選能使電解槽在較低的電壓下操作的濃度。出於此目的，來自電解槽的鹼金屬氯化物溶液的濃度優選為 110 至 220g/l 氯化鈉和/或來自電解槽的鹼金屬氫氧化物的濃度為 20-30%(重量)。

用於電解的離子交換膜的每摩爾鈉的水輸運量優選大於 4.0 摩爾 H_2O /摩爾鹼金屬，特別優選 5.5 至 6.5 摩爾 H_2O /摩爾鹼金屬。

本發明方法優選電解在溫度為 70 至 100°C 的條件下進行，更優選在 80 至 95°C。

電解可在絕對壓力為 1 至 1.4 巴的條件下運行，優選壓力為 1.1 至 1.2 巴。

優選陽極室和陰極室之間的壓力比率為陰極室的壓力高於陽極室的壓力。陰極和陽極室之間的壓力差優選為 20

至 150 毫巴，更優選 30 至 100 毫巴。

在較低的鹼金屬氯化物濃度的情形，還可以使用特殊陽極鍍層。特別是，陽極鍍層除氧化鈦之外可包含其他的來自元素週期表的 7 和 8 副族的貴金屬成分。例如，陽極鍍層可以摻雜鈮化合物。也可以使用基於金剛石的鍍層。

以下實施例說明了依照本發明方法的一個基於在製造碳酸二苯酯的過程中產生的含氯化鈉廢水的實施方案，並且僅作參考而並不是限制。

【實施方式】

實施例

實施例 1：添加含氯化鈉的反應廢水到氯化鈉電解中—添加來自 DPC 製造中產生的 17%(重量)氯化鈉溶液。

一種 145.2kg /h 的 14.5%(重量)的氫氧化鈉溶液和 48.3kg /h 的苯酚的混合物與 86.2kg/h 的二氯甲烷和 27.5kg/h 的碳醯氯(以苯酚為基準超出 8%(摩爾))的溶液在一個垂直放置並被冷卻的管式反應器中混合在一起，反應混合物被冷卻至 33℃，在平均停留時間 15 秒之後，測量 pH 值為 11.5。在本方法的第二步驟中，接著計量加入 5.4kg /h 的 50%NaOH 至反應混合物中以便第二反應階段的 pH 值在進一步停留 5 分鐘之後為 8.5。在連續進行的反應中，通過調節在每種情況下添加的 NaOH 來抵銷存在的計量波動。在本方法的第二步驟，反應混合物通過裝有縮頸的管道進行連續的混合。在重新開始添加 NaOH 之後，反應溫度通過冷卻調節到 30℃。

在從水相(反應廢水)中分離有機物之後，用 0.6%的鹽酸和水洗滌 DPC 溶液。在去除溶劑之後，獲得 99.9%的碳酸二苯酯。反應廢水在此不和洗滌相混合，並通過蒸汽汽提去除剩餘的溶劑和催化劑。在用鹽酸中和和活性碳處理之後，反應廢水包含 17%NaCl 和 <2ppm 的苯酚。

它無需進一步淨化即可被注入氯化鈉電解槽中。

電解可在例如一具有 0.01m^2 陽極面積的實驗室電解槽中進行，電流密度是 4kA/m^2 ，陰極側的排放溫度 88°C ，陽極側的排放溫度 89°C 。使用一種具有來自 DENORA (德國) 的標準陽極和陰極鍍層的電解槽。使用來自 DuPont 的 Nafion 982 WX 離子交換膜。電解的電壓是 3.02 伏特。含氯化鈉的溶液以 0.98kg/h 的質量流量通過陽極室被泵入。注入陽極室的溶液濃度是 25%(重量)的 NaCl。從陽極室可以去除 20%(重量)的 NaCl 溶液。 0.121kg/h 的 17%(重量)的來自碳酸二苯酯製造的反應廢水和 0.0653kg/h 的固體氯化鈉被加入到從陽極室中去除的 NaCl 溶液中。然後溶液被回注入陽極室。通過膜輸送的水量為每摩爾鈉 3.5 摩爾的水。

在陰極側，含氫氧化鈉的溶液以 1.107kg/h 的質量流量被泵入。注入陰極側的氫氧化鈉溶液的濃度為 30%(重量)的 NaOH，從陰極側去除的氫氧化鈉溶液濃度為 32%NaOH。 0.188kg/h 的 31.9%鹼液從體積流量中被去除同時剩餘的鹼液用 0.0664kg/h 的水加足後被回注入陰極室。

23.3%起反應的氯化鈉來自於 DPC 反應廢水。

實施例 2：添加含氯化鈉的反應廢水到使用氣體擴散電極的氯化鈉電解中—添加來自 DPC 製造中產生的 17%(重量)氯化鈉溶液。

廢水成分與依照實施例 1 得到的廢水成分相同。因為製造 DPC 不需要氫，在電解過程中可省略生成氫。因此電解用氣體擴散電極進行。電流密度是 4kA/m^2 ，陰極側出口溫度是 88°C ，陽極側出口溫度為 89°C 。使用來自 DENORA（德國）的帶有標準陽極鍍層的電解槽。使用 DuPont 的 Nafion 982 WX 離子交換膜。電解的電壓是 2.11 伏特。從陽極室中去除的溶液的氯化鈉濃度為 17%(重量)NaCl。0.166kg/h 的 17%(重量)的反應廢水和 0.0553kg/h 的固體氯化鈉被加入到從陽極室中去除的 NaCl 溶液中。然後該溶液被回注入陽極室。通過膜輸送的水量為每摩爾鈉 4.9 摩爾的水。

在陰極側，氫氧化鈉溶液以 0.848kg/h 的質量流量被泵入。注入陰極側的氫氧化鈉溶液的濃度為 30%(重量)的 NaOH，從陰極側去除的氫氧化鈉溶液的濃度為 32%NaOH。0.192kg /h 的 31.2%鹼液從體積流量中被去除同時剩餘的鹼液用 0.033kg/h 的水加足後被回注入陰極室。

來自於 DPC 反應廢水的氯化鈉起反應的比例為 32.4%。

實施例 3：添加含氯化鈉的反應廢水到具有氣體擴散電極的氯化鈉電解中—添加來自 DPC 製造的 17%(重量)的氯化鈉溶液(反應廢水)。

廢水成分與依照實施例 1 得到的廢水成分相同。因為製造 DPC 不需要氫，在電解過程中可省略生成氫。因此電解在有氣體擴散電極的情況下進行，電流密度是 4kA/m^2 ，陰極側出口溫度是 88°C ，陽極側出口溫度為 89°C 。使用來自 DENORA（德國）的具有標準陽極鍍層的電解槽。使用 DuPont 的 Nafion 2030 離子交換膜。電解的電壓是 1.96 伏特。從陽極室中去除的溶液的氯化鈉濃度為 15%（重量）NaCl。0.178kg/h 的 17%（重量）的反應廢水和 0.0553kg/h 的固體氯化鈉被加入到從陽極室中去除的 NaCl 溶液中。然後該溶液被回注入陽極室。通過膜輸送的水量為每摩爾鈉 5.26 摩爾的水。

在陰極側，氫氧化鈉的溶液以 0.295kg/h 的質量流量被泵入。注入陰極側的氫氧化鈉濃度為 30%（重量）的 NaOH，從陰極側去除的氫氧化鈉溶液濃度為 32%NaOH。0.188kg/h 的 32%鹼液從體積流量中被去除，剩餘的鹼液用 0.0184kg/h 的水加足後被回注入陰極室。

來自於 DPC 反應廢水的 NaCl 起反應的比例為 34.4%。

實施例 4：回收利用來自 DPC 製造中 DPC 後處理的洗滌相—添加來自酸洗的廢水相到 DPC 製造中。

如在實施例 1 中進行的方法，不同的是，在從水相（反應廢水）中分離有機相之後，用 0.6% 的鹽酸（酸洗）洗滌 DPC 溶液，然後再一次用水洗（中性洗滌）。來自 DPC 後處理的酸性的洗滌相用 NaOH 調節到 pH 為 10，然後通過二氯甲

烷萃取或者通過蒸汽汽提去除剩餘的溶劑和催化劑。在相分離之後，獲得含 1.5%(重量)NaCl 的水相，其可作為配製 14.5%(重量)的 NaOH 溶液中所需的一部分水的替代品再用於 DPC 製造中。

5

實施例 5：將來自 DPC 後處理中的洗滌相再迴圈到 DPC 製造中—添加中性洗滌相到 DPC 製造中。

10

如在實施例 4 中進行的方法，來自 DPC 後處理的中性洗滌相可不用進一步處理而被作為配製 14.5%(重量)的 NaOH 溶液中所需的一部分水的替代品再用於 DPC 製造中。

實施例 6：將來自 DPC 後處理中的洗滌相再迴圈到 DPC 製造中—添加來自酸性和中性洗滌液的純化後的廢水到 DPC 製造中。

15

如在實施例 4 中進行的方法，來自 DPC 後處理的酸性和中性的洗滌相進行混合，用 NaOH 調節 pH 為 10，然後通過二氯甲烷萃取或者通過蒸汽汽提去除剩餘的溶劑和催化劑。在相分離之後，獲得含 1%(重量)NaCl 的水相，其可作為配製 14.5%(重量)的 NaOH 溶液中所需的一部分水的替代品再用於 DPC 製造中。

20

在不偏離本發明的寬泛概念的前提下，本領域技術人員可以對上面描述的實施例進行修改。因此本發明不局限於所公開的具體的實施方案，它還打算包括在所附申請專利範圍限定的本發明的主題和範圍之內所做的修改。

十、申請專利範圍：

1. 一種方法，包括：

- (a) 在適合的催化劑存在下，碳醯氯(phosgene)和一種已事先溶解在鹼金屬氫氧化物溶液中之一羥基芳基化合物反應形成碳酸二芳基酯和含鹼金屬氯化物的溶液；
- (b) 從溶液中分離碳酸二芳基酯；
- (c) 調節溶液的 pH 小於或等於 8 以得到 pH 調節後的溶液；
- (d) 用吸附劑處理調節 pH 後的溶液以得到處理後的溶液；
- (e) 對至少一部分處理後的溶液進行電化學氧化以得到氯和鹼金屬氫氧化物溶液；
- (f) 回收利用氯和鹼金屬氫氧化物溶液中的一種或兩者的至少一部分。

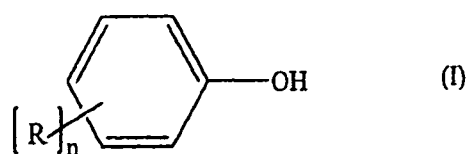
2. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中回收利用至少一部分氯包括這部分氯與一氧化碳反應生成至少一部分與一羥基芳基化合物反應的碳醯氯。

3. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中回收利用至少一部分鹼金屬氫氧化物溶液包含將其加入到碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應中。

4. 如申請專利範圍第 1 項的方法，進一步包括對一種或多種溶液，調節 pH 值後的溶液和處理後的溶液，進行分離以去除一定數量的殘留溶劑。

5. 如申請專利範圍第 4 項的方法，其中分離包括汽提。
6. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中電化學氧化用包含氣體擴散電極的陰極進行。
7. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中進一步包括將一部分處理後的溶液注入到膜電解方法中的迴圈鹽水中。
8. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中進一步包括添加附加的鹼金屬氯化物到電化學氧化中。
9. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中溶液的 pH 被調節到小於或等於 7。
10. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中調節溶液的 pH 包括添加氯化氫。
11. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中在電化學氧化前處理過的溶液具有 100-280g/L 的鹼金屬氯化物濃度。
12. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中鹼金屬氫氧化物溶液具有 13 至 33 重量％的濃度。
13. 如申請專利範圍第 11 項的方法，其中鹼金屬氫氧化物溶液具有 13 至 33 重量％的濃度。
14. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中進行的電化學氧化使用具有水輸送量超過每摩爾鹼金屬離子 4 摩爾 H_2O 的離子交換膜。
15. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中進行的電化學氧化使用具有水輸送量為每摩爾鹼金屬離子 5.5 至 6.5 摩爾 H_2O 的離子交換膜。

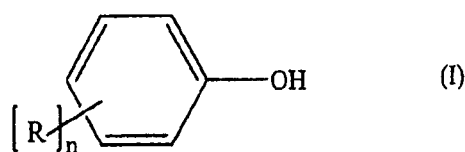
16. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中電化學氧化在 2 至 6kA/m^2 膜的電流強度下進行。
17. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其中電化學氧化在 2 至 6kA/m^2 膜的電流強度下進行。
- 5 18. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中電化學氧化在 70 至 100°C 溫度下進行。
19. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中電化學氧化在 1.0 至 1.4 巴的絕對壓力下進行。
20. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中電化學氧化在陽極室和陰極室的壓力差為 20 至 150 毫巴下進行。
- 10 21. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中進行的電化學氧化使用具有鍍層的陽極，該鍍層包含氧化鈦和選自第 4 族、第 7 族、第 8 族的元素的化合物及其組合物。
22. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中進行的電化學氧化使用具有一陽極和一膜的電解槽，其中陽極的表面積大於膜的表面積。
- 15 23. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中電化學氧化在 2 至 6kA/m^2 膜的電流強度；70 至 100°C 的溫度；1.0 至 1.4 巴的絕對壓力；和 20 至 150 毫巴的陽極室與陰極室之間的壓力差的條件下進行。
- 20 24. 如如申請專利範圍第 1 項的方法，其中一羥基芳基化合物包括具有通式(I)的苯酚化合物：



其中各 R 獨立地表示選自包含下面基團的取代基：氫，鹵素，C₁₋₉ 的烷基，C₁₋₉ 的烷氧基，C₁₋₉ 的羰基和 C₁₋₉ 的烷氧羰基，並且 n 表示 0 到 5 的整數。

25. 一種方法，包括：

- (a) 在適合的催化劑存在下，碳醯氯和具有通式(I)的苯酚化合物反應形成碳酸二芳基酯和含鹼金屬氯化物的溶液；



其中各 R 獨立地表示選自包含下面基團的取代基：氫，鹵素，C₁₋₉ 的烷基，C₁₋₉ 的烷氧基，C₁₋₉ 的羰基和 C₁₋₉ 的烷氧羰基，並且 n 表示 0 到 5 的整數。

- (b) 從溶液中分離碳酸二芳基酯；
- (c) 用氯化氫調節溶液的 pH 小於或等於 7 以得到調節 pH 後的溶液；
- (d) 用吸附劑處理調節 pH 後的溶液以得到處理後的溶液；
- (e) 對至少一部分處理後的溶液進行電化學氧化以得到氯和鹼金屬氫氧化物溶液；及

(f) 回收利用氯和鹼金屬氫氧化物溶液中的一種或兩者的至少一部分；

其中回收利用至少一部分氯，包括將該部分與一氧化碳反應以形成至少一部分與一羥基芳基化合物起反應的碳醯氯；其中回收利用至少一部分鹼金屬氫氧化物溶液包含將該部分加入到碳醯氯和一羥基芳基化合物的反應中；其中電化學氧化是在電流密度為 2 至 6kA/m² 膜面積，溫度為 70 至 100°C，絕對壓力為 1.0 至 1.4 巴，和陽極室與陰極室之間的壓差為 20 至 150 毫巴的條件下進行。

26. 如申請專利範圍第 1 項的方法，其中依照(b)從溶液中分離碳酸二芳基酯至少包含以下步驟：

(aa) 分離包含碳酸二芳基酯的有機相和包含鹼金屬氯化物的廢水溶液；

(bb) 洗滌在步驟(aa)中獲得的包含碳酸二芳基酯的有機相至少一次，

並且其中使用至少一部分來自(bb)的洗滌相，任選地在分離殘留催化劑和可能的殘留有機溶劑之後，作為用於替代一部分配製氫氧化鈉的水用於依照(a)的碳醯氯和一羥基芳基化合物之間的反應。