



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 496 765** (13) **C2**

(51) МПК

C07C 68/06 (2006.01)

C25B 1/26 (2006.01)

C07C 68/02 (2006.01)

C02F 1/28 (2006.01)

C02F 1/461 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C25B 1/46 (2006.01)

C01D 3/04 (2006.01)

C01D 3/06 (2006.01)

C25B 1/34 (2006.01)

C01B 31/28 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010127421/04, 22.11.2008

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
22.11.2008

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
06.12.2007 DE 102007058701.7

(43) Дата публикации заявки: 20.01.2012 Бюл. № 2

(45) Опубликовано: 27.10.2013 Бюл. № 30

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2005/0115901 A1, 02.06.2005. US 6340736
B1, 22.01.2002. US 6680400 A, 20.01.2004. RU
2041869 C1, 20.08.1995.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 06.07.2010

(86) Заявка РСТ:
EP 2008/009910 (22.11.2008)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2009/071211 (11.06.2009)

Адрес для переписки:

105064, Москва, а/я 88, "Патентные
поверенные Квашнин, Сапельников и
партнеры"

(72) Автор(ы):

ООМС Питер (DE),
БУЛАН Андреас (DE),
РЕХНЕР Йоханн (DE),
ВЕБЕР Райнер (DE),
БУТС Марк (BE),
ВАНДЕН ЭЙНДЕ Йохан (BE)

(73) Патентообладатель(и):

Байер МатериальСайенс АГ (DE)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИАРИЛКАРБОНАТА

(57) Реферат:

Изобретение относится к способу получения диарилкарбоната в сочетании с электролизом образующихся содержащих хлорид щелочного металла отработанных водных растворов. Способ получения диарилкарбоната и переработки, по крайней мере, одной части образующегося при этом содержащего хлорид щелочного металла раствора включает следующие стадии: а) взаимодействие фосгена, полученного при взаимодействии хлора с монооксидом углерода, с по крайней мере одним

монофенолом в присутствии основания и, при необходимости, в присутствии основного катализатора с образованием диарилкарбоната и содержащего хлорид щелочного металла раствора, б) отделение и выделение образовавшегося на стадии а) диарилкарбоната, в) отделение остающегося после стадии б) содержащего хлорид щелочного металла раствора от остатков растворителя и, при необходимости, остатков катализатора с последующей обработкой адсорбентами, причем перед обработкой адсорбентами значение рН в содержащем

хлорид щелочного металла растворе устанавливают равным 8 или менее 8, г) электрохимическое окисление, по крайней мере, одной части содержащего хлорид щелочного металла раствора со стадии в), протекающее с образованием хлора, раствора гидроксида щелочного металла и в соответствующем случае водорода, причем при этом по крайней мере одну часть полученного хлора используют для получения фосгена, и/или д) возвращение по крайней мере одной части полученного на стадии г) раствора

гидроксида щелочного металла на стадию получения диарилкарбоната а), где по крайней мере часть образовавшегося на стадии в) содержащего хлорид щелочного металла раствора возвращают на стадию а). Соответствующий изобретению способ наряду с другими преимуществами обеспечивает улучшенную утилизацию с помощью электролиза образующегося при получении диарилкарбоната раствора, содержащего хлорид щелочного металла. 11 з.п. ф-лы, 4 пр.

RU 2 4 9 6 7 6 5 C 2

RU 2 4 9 6 7 6 5 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 68/06 (2006.01)*C25B 1/26* (2006.01)*C07C 68/02* (2006.01)*C02F 1/28* (2006.01)*C02F 1/461* (2006.01)*C07C 69/96* (2006.01)*C25B 1/46* (2006.01)*C01D 3/04* (2006.01)*C01D 3/06* (2006.01)*C25B 1/34* (2006.01)*C01B 31/28* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2010127421/04, 22.11.2008**(24) Effective date for property rights:
22.11.2008

Priority:

(30) Convention priority:
06.12.2007 DE 102007058701.7(43) Application published: **20.01.2012 Bull. 2**(45) Date of publication: **27.10.2013 Bull. 30**(85) Commencement of national phase: **06.07.2010**(86) PCT application:
EP 2008/009910 (22.11.2008)(87) PCT publication:
WO 2009/071211 (11.06.2009)

Mail address:

**105064, Moskva, a/ja 88, "Patentnye poverennye
Kvashnin, Sapel'nikov i partnery"**

(72) Inventor(s):

**OOMS Piter (DE),
BULAN Andreas (DE),
REKhNER Jokhann (DE),
VEBER Rajner (DE),
BUTS Mark (BE),
VANDEN EhJNDE Jokhan (BE)**

(73) Proprietor(s):

Bajer Matirial'Sajens AG (DE)**(54) METHOD OF PRODUCING DIARYL CARBONATE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to a method of producing diaryl carbonate coupled with electrolysis of the formed alkali metal chloride-containing spent aqueous solutions. The method of producing diaryl carbonate and treating at least a portion of the formed alkali metal chloride-containing solution comprises the following steps: a) reacting phosgene, obtained from reacting chlorine with carbon monoxide, with at least one monophenol in the presence of a base and, optionally, in the presence of a base catalyst to form diaryl carbonate and an alkali metal chloride-containing solution, b) separating and extracting the diaryl carbonate formed at step (a), c) separating the alkali metal chloride-containing solution remaining after step (b) from solvent residue and, optionally, catalyst residue with subsequent treatment with adsorbents, wherein

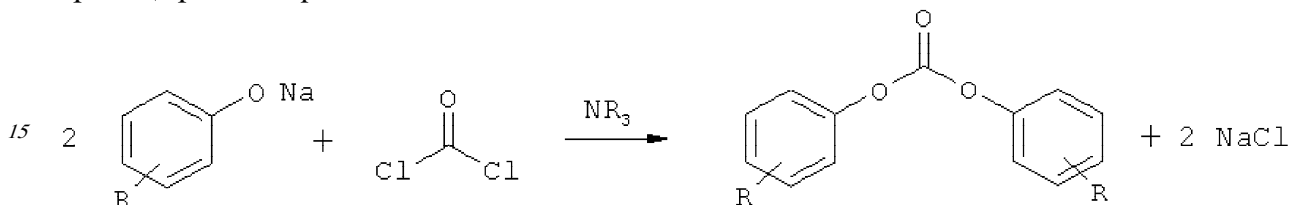
before treatment with adsorbents, pH of the alkali metal chloride-containing solution is set equal to or lower than 8, d) electrochemical oxidation of at least a portion of the alkali metal chloride-containing solution from step (c), which takes place with formation of chlorine, an alkali metal hydroxide solution and in the corresponding case hydrogen, wherein at least a portion of the obtained chlorine is used to produce phosgene and/or e) returning at least a portion of the alkali metal hydroxide solution obtained at step (d) to step (a) for producing diaryl carbonate, where at least a portion of the alkali metal chloride-containing solution formed at step (c) is returned to step (a).

EFFECT: along with other advantages, the disclosed method improves recycling through electrolysis of the alkali metal chloride-containing solution formed when producing diaryl carbonate.

12 cl, 4 ex

Изобретение относится к способу получения диарилкарбоната в сочетании с электролизом образующихся при этом содержащих хлорид щелочного металла отработанных водных растворов. Соответствующий изобретению способ наряду с другими преимуществами обеспечивает улучшенную утилизацию с помощью электролиза образующегося при получении диарилкарбоната раствора, содержащего хлорид щелочного металла.

Получение диарилкарбонатов (диарилкарбоната) проводят обычно по непрерывной схеме, с получением фосгена и с последующей реакцией монофенолов и фосгена в инертном растворителе в присутствии щелочи и азотного катализатора на границе раздела фаз.



Получение диарилкарбонатов, например, при взаимодействии на границе раздела фаз, в принципе описано в литературе, см., например, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H.Schnell, Том 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), с.50/51.

В патенте США №4016190 представлен способ получения диарилкарбонатов, который реализуют при температурах выше 65°C. В соответствии с этим способом значение pH вначале поддерживают низким (pH 8-9), а затем высоким (pH 10-11).

Оптимизация способа путем интенсификации перемешивания и поддержания значений температуры и pH в узких пределах, а также способ выделения продукта представлены в заявках на европейский патент №1219589 A1, №1216981 A2, №1216982 A2 и №784048 A1.

Однако для этих известных способов требуются дорогостоящие операции по очистке, связанные с высоким содержанием в отработанных водных растворах этих процессов остаточных фенолов, которые могут создавать угрозу окружающей среде и в связи с этим появляется серьезная проблема по нейтрализации отработанных водных растворов на очистных сооружениях. В соответствии с этим в международной заявке на патент №03/070639 A1 описано удаление органических примесей в сточных водах путем экстракции метиленхлоридом.

Обычно содержащий хлорид щелочного металла, в предпочтительном случае содержащий хлорид натрия, раствор освобождают от растворителей и органических остатков, которые должны быть направлены на переработку.

В соответствии с заявкой на европейский патент №1200359 В1 или с патентом США №6340736 известно также, что содержащие хлорид натрия отработанные водные растворы могут быть очищены с помощью озонлиза и после этого использованы для электролиза хлорида натрия. Недостаток этого способа состоит в том, что этот способ включает очень затратную операцию.

В соответствии с заявкой на европейский патент №541114 A2 содержащие хлорид натрия отработанные водные растворы упаривают до полного удаления воды и оставшуюся соль с органическими примесями подвергают термической обработке, в результате которой органические составляющие разлагаются. При этом особое предпочтение отдается использованию инфракрасного излучения. Недостаток данного способа состоит в том, что воду необходимо выпаривать полностью, поэтому способ оказывается экономически несостоятельным.

В соответствии с международной заявкой на патент №03/70639 А1 отработанные водные растворы из производства дифенилкарбоната очищают с помощью экстракции и после этого подают их на электролиз хлорида натрия. Однако с помощью описанного способа можно использовать не более 26% хлорида натрия из отработанных водных растворов производства дифенилкарбоната, так как при подаче на электролиз более значительных количеств содержащих хлорид натрия отработанных водных растворов производства дифенилкарбоната поступающая в их составе на электролиз вместе с хлоридом натрия вода нарушает водный баланс при электролизе хлорида натрия.

Содержащие хлорид щелочного металла растворы, в предпочтительном случае содержащие хлорид натрия растворы, которые образуются при производстве дифенилкарбоната, содержат обычно хлорид щелочного металла, в предпочтительном случае хлорид натрия, в количестве от 13 до 17 мас.%. В соответствии с этим, ни при каких условиях весь присутствующий в растворах хлорид щелочного металла не может быть утилизирован таким способом. При концентрации хлорида щелочного металла 17 мас.% при проведении стандартного электролиза хлорида щелочного металла, в предпочтительном случае стандартного электролиза хлорида натрия, с приобретаемыми коммерческим путем ионообменными мембранами, которые работают с переносом 3,5 молей воды на каждый моль натрия, удается использовать только около 23% хлорида натрия из таких содержащих хлорид натрия растворов. Даже при повышении концентрации до насыщенного состояния раствора хлорида натрия, равного примерно 25 мас.%, количество утилизируемого в рецикле хлорида натрия составит 38% от всего содержащегося в растворе хлорида натрия. Полный рецикл раствора, содержащего хлорид щелочного металла, до настоящего времени не известен. В соответствии с международной заявкой на патент №01/38419 А1 содержащий хлорид натрия раствор можно упаривать термическим способом и направлять в электролизную ячейку высококонцентрированный раствор хлорида натрия. Однако упаривание представляет собой энергоемкий и дорогостоящий процесс.

В соответствии с представленным выше уровнем техники задача изобретения состояла в разработке способа получения диарилкарбоната, продукция которого образуется с высоким выходом и высокой чистотой и при этом также снижается давление на окружающую среду, а также, соответственно, становится возможным решение связанных с очистными сооружениями проблем за счет максимального рецикла хлорида щелочного металла из содержащих хлорид щелочного металла отработанных водных растворов производства диарилкарбоната.

В частности, при организации рецикла следует учитывать, что превращение хлорида щелочного металла, в предпочтительном случае хлорида натрия, в хлор и раствор щелочи, в предпочтительном случае раствор гидроксида натрия, а также в случае необходимости в водород, должно протекать с минимальной затратой энергии при сокращении расхода материалов.

Неожиданно было обнаружено, что при получении диарилкарбонатов по реакции монофенолов с фосгеном в инертном растворителе в присутствии основания и при необходимости в присутствии основного катализатора можно более успешно использовать путем электролиза хлорида щелочного металла образующийся при получении диарилкарбоната содержащий хлорид щелочного металла раствор в том случае, когда в образующемся при получении диарилкарбоната содержащем хлорид щелочного металла растворе концентрация хлорида щелочного металла составляет

от 18 до 25 мас.% из расчета на общую массу содержащего хлорид щелочного металла раствора. В соответствии с изобретением такое содержание хлорида щелочного металла от 18 до 25 мас.% в образующемся при получении диарилкарбонатов содержащем хлорид щелочного металла растворе может быть достигнуто за счет того, что при взаимодействии монофенола и фосгена в присутствии основания монофенол и содержащее гидроксид щелочного металла основание используют в таком количестве, которое обеспечивает присутствие фенолята щелочного металла, образующегося из содержащего гидроксид щелочного металла основания и монофенола, в определенной специально выбранной области, в предпочтительном случае от 31 до 40 мас.% фенолята натрия из расчета на общую массу раствора. В дополнение к этому или в альтернативном случае можно возвращать в процесс по крайней мере часть образующегося при получении диарилкарбонатов содержащего хлорид щелочного металла раствора, например, для замены определенного количества используемой воды для того, чтобы также повысить концентрацию образующегося при получении диарилкарбонатов содержащего хлорид щелочного металла раствора до концентрации хлорида щелочного металла, составляющей от 18 до 25 мас.%.

Этого нельзя было ожидать, поскольку повышение содержания фенолята натрия в исходном растворе при получении диарилкарбонатов с последующим экзотермическим образованием диарилкарбонатов должно сопровождаться повышенным тепловым эффектом и приводить в соответствии с этим к повышенному образованию побочных продуктов. Кроме того, при возвращении содержащего хлорид щелочного металла раствора на стадию получения диарилкарбоната, например, при замене им определенного количества используемой воды, надо считаться с тем, что присутствие хлорида щелочного металла в исходном растворе приведет к уменьшению растворимости фенола и вместе с тем к его осаждению. Неожиданно оказалось, что в рамках выбранных в соответствии с изобретением пределов содержания хлорида щелочного металла от 18 до 25 мас.% из расчета на общую массу содержащего хлорид щелочного металла раствора не наблюдается ни одно из этих явлений. Удивительно, что соответствующий изобретению способ в отличие от этого обеспечивает возможность возвращения в процесс с помощью электролиза и вместе с тем возможность повторного использования значительно больших количеств хлорида щелочного металла, содержащегося в водных отходах реакции получения диарилкарбоната.

Объектом настоящего изобретения является способ получения диарилкарбоната и переработки по крайней мере части образующегося при этом содержащего хлорид щелочного металла раствора в следующем далее электролизе щелочного металла, включающий представленные далее стадии:

а) получение фосгена при взаимодействии хлора с монооксидом углерода,

б) взаимодействие полученного на стадии а) фосгена с не менее чем одним монофенолом в присутствии основания и в случае необходимости в присутствии основного катализатора, протекающее с образованием диарилкарбоната и содержащего хлорид щелочного металла раствора,

в) отделение и выделение образовавшегося на стадии б) диарилкарбоната,

г) отделение образовавшегося на стадии в) содержащего хлорид щелочного металла раствора от остатков растворителя и остатков катализатора, если он использовался, в частности, с помощью продувки раствора водяным паром и/или с помощью обработки адсорбентами, в частности, активированным углем, когда перед

обработкой адсорбентами значение рН в содержащем хлорид щелочного металла растворе устанавливают равным 8 или менее 8,

д) электрохимическое окисление по крайней мере части содержащего хлорид щелочного металла раствора со стадии г) с образованием хлора, раствора гидроксида щелочного металла и в соответствующем случае водорода,

е) возвращение в процесс по крайней мере части полученного на стадии д) хлора для получения фосгена в соответствии со стадией а) и/или

ж) возвращение в процесс по крайней мере части полученного на стадии д) раствора гидроксида щелочного металла для получения диарилкарбоната в соответствии со стадией б),

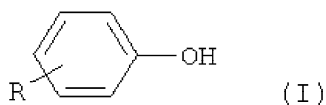
отличающийся тем, что образовавшийся на стадии б) содержащий хлорид щелочного металла раствор имеет содержание хлорида щелочного металла от 18 до 25 мас.% из расчета на общую массу содержащего хлорид щелочного металла раствора и/или тем, что по крайней мере часть образовавшегося на стадии г) содержащего хлорид щелочного металла раствора возвращают на стадию б).

Благоприятное для реализации соответствующего изобретению способа на стадии электролиза повышенное содержание хлорида щелочного металла, составляющее от 18 до 25 мас.% из расчета на общую массу содержащего хлорид щелочного металла раствора, может быть достигнуто за счет того, что на стадии б) в качестве основания используют основание, содержащее щелочь, в предпочтительном случае основание, содержащее натрий, и это содержащее щелочь основание и монофенол используют в таких количествах, которые обеспечивают в образующемся из содержащего щелочь основания и монофенола растворе содержание фенолята натрия от 31 до 40 мас.% фенолята натрия из расчета на общую массу раствора и/или за счет того, что по крайней мере часть образующегося на стадии г) содержащего хлорид щелочного металла раствора возвращают на стадию б). При этом на стадию б) может быть возвращено до 80 мас.%, в предпочтительном случае до 50 мас.% образующегося на стадии г) содержащего хлорид щелочного металла раствора.

В том случае, когда по крайней мере часть образующегося на стадии г) содержащего хлорид щелочного металла раствора возвращают на стадию б), в предпочтительных вариантах реализации соответствующего изобретению способа остающийся после проведения стадии в) содержащий хлорид щелочного металла раствор по крайней мере частично объединяют с промывными водами, которые получают при выделении диарилкарбоната в соответствии со стадией в) и также используют их на стадии г). Дополнительное преимущество такого способа проведения процесса состоит в том, что отпадает необходимость в нейтрализации всего количества образующихся при промывке фаз.

Предпочтительно, когда на стадии б) содержание фенолята натрия от 31 до 40 мас.% в растворе, образующемся из содержащего щелочной металл основания и монофенола, получают в результате взаимодействия монофенола с содержащим щелочной металл основанием, в частности, с содержащим натрий основанием, с концентрацией от 14 до 21 мас.%.

Монофенолами, которые более всего подходят для использования в новом способе, являются фенолы формулы (I)



где

R означает атом водорода, галогена или же разветвленный или неразветвленный алкильный остаток с числом атомов углерода от одного до девяти или алкоксикарбонильный остаток.

5 Алкильный остаток с числом атомов углерода от одного до девяти в рамках настоящего изобретения в предпочтительном случае означает, например, метальную, этильную, н-пропильную, изопропильную, н-бутильную, втор-бутальную, трет-бутильную, н-пентильную, 1-метилбутильную, 2-метилбутильную, 3-метилбутильную, неопентильную, 1-эталпропильную, циклогексильную, циклопентильную, н-гексильную, н-гептильную, н-октильную, изооктильную, н-нонильную, изононильную
10 группу.

Атом галогена в рамках настоящего изобретения означает, например и в предпочтительном случае, атом фтора, хлора, брома или иода, предпочтение отдается атомам хлора или брома.

15 Подходящими монофенолами, которым отдается предпочтение, являются в соответствии с этим фенол, такие алкилфенолы, как крезолы, п-трет-бутилфенол, п-кумилфенол, п-н-октилфенол, п-изооктилфенол, п-н-нонилфенол и п-изононилфенол, такие галогензамещенные фенолы, как п-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, п-бромфенол и 2,4,6-трибромфенол, или метиловый эфир салициловой кислоты. Особое
20 предпочтение отдается фенолу.

В качестве основания при проведении взаимодействия монофенола с фосгеном могут быть использованы, например, соли щелочных металлов, в предпочтительном случае такие гидроксиды щелочных металлов, как, например, гидроксиды натрия,
25 калия или лития, особое предпочтение отдается водному гидроксиду натрия. В предпочтительном случае основание в соответствующем изобретению способе используют в виде водного раствора с концентрацией от 14 до 21 мас. %.

Взаимодействие на стадии б) может быть ускорено такими основными
30 катализаторами, как третичные амины, N-алкилпиперидины или ониевые соли. Предпочтение отдается азотсодержащим катализаторам. Особое предпочтение отдается использованию трибутиламина, триэтиламина и N-этилпиперидина.

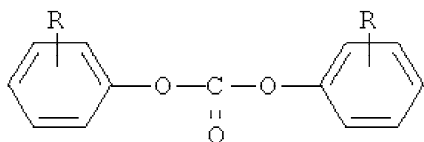
Используемый основной катализатор может иметь открытую цепь или же он может быть циклическим, особое предпочтение отдается триэтиламину и
35 этилпиперидину. В предпочтительном случае реализации настоящего изобретения катализатор используют в виде раствора с концентрацией от 1 до 55 мас. %.

В рамках настоящего изобретения понятие ониевых солей в предпочтительном случае относится к таким соединениям, как NR_4X , при этом остатки R независимо друг
40 от друга могут означать атом водорода и/или алкильные, и/или арильные группы и X означает такой анион, как, например, хлоридный, бромидный или иодидный ион.

На стадии б) фосген может быть использован в виде жидкости, газа или в виде раствора в инертном растворителе.

В соответствующем изобретению способе на стадии б) в предпочтительном случае
45 используют подходящие инертные растворители, прежде всего ароматические растворители, в предпочтительном случае галогенированные, преимущественно хлорированные, алифатические или ароматические растворители или же их смеси. К ним относятся, например, толуол, дихлорметан, различные дихлорэтаны и хлорпропановые соединения, хлорбензол или хлортолуол или же их смеси. Особое
50 предпочтение отдается использованию дихлорметана.

Получаемые соответствующим изобретению способом б) диарилкарбонаты в предпочтительном случае имеют общую формулу (II)



(II)

5

где R имеет приведенное в формуле (I) значение. В особо предпочтительном случае соответствующим изобретению способом получают дифенилкарбонат.

10

Предпочтительно, когда реакцию на стадии б) проводят по непрерывной схеме и в особо предпочтительном случае ее проводят в пробочном режиме без значительного продольного перемешивания. В соответствии с этим процесс может протекать, например, в трубных реакторах. Перемешивание двух фаз (водной и органической фазы) можно обеспечивать, например, за счет встроенных в трубки диафрагм, статических смесителей и/или насосов.

15

Соответствующую стадии б) реакцию в особо предпочтительном случае проводят в два этапа.

20

На первом этапе предпочтительного варианта реализации способа реакция протекает при смешивании исходных продуктов, представленных фосгеном, по крайней мере одним инертным органическим растворителем, который в предпочтительном случае служил растворителем для фосгена, и монофенолом, который в предпочтительном случае предварительно был растворен в растворе основания, в предпочтительном случае в водной щелочи. Время пребывания на первом этапе в типичном случае лежит в пределах от 2 секунд до 300 секунд, в особо предпочтительном случае от 4 секунд до 200 секунд. Целесообразно, когда значение pH на первом этапе устанавливают за счет соотношения основания (в предпочтительном случае раствора гидроксида щелочного металла), монофенола и фосгена так, чтобы значение pH лежало в пределах от 11,0 до 12,0, в предпочтительном случае от 11,2 до 11,8, в особо предпочтительном случае от 11,4 до 11,6. Температуру реакции на первой стадии поддерживают с помощью охлаждения в предпочтительном случае ниже 40°C, в особо предпочтительном случае она составляет 35°C или лежит еще ниже.

30

35

Предпочтительно, чтобы реакция на втором этапе соответствующего изобретению способа завершалась образованием диарилкарбоната. Время пребывания в предпочтительном случае реализации способа составляет от 1 минуты до 2 часов, в более предпочтительном случае от 2 минут до 1 часа и в самом предпочтительном случае от 3 минут до 30 минут. На втором этапе предпочтительного варианта реализации способа постоянно контролируется значение pH, которое в предпочтительном случае проведения процесса по непрерывной схеме определяется в основном известными способами в текущем режиме, при этом соответствующее значение pH регулируется за счет добавления раствора гидроксида щелочного металла. В частности, количество подаваемого основания, в предпочтительном случае раствора щелочного металла, регулируют так, чтобы значение pH в реакционной смеси на втором этапе процесса лежало в пределах от 7,5 до 10,5, в предпочтительном случае от 8 до 9,5, в особо предпочтительном случае от 8,2 до 9,3. Предпочтительно, когда температуру реакции на втором этапе поддерживают с помощью охлаждения ниже 50°C, в особо предпочтительном случае ниже 40°C и в самом предпочтительном случае она составляет 35°C или лежит еще ниже. В соответствии с этим полученный на стадии б) раствор, содержащий хлорид щелочного металла, непосредственно после завершения реакции образования диарилкарбоната в предпочтительном случае имеет

50

температуру ниже 50°C, в особо предпочтительном случае ниже 40°C и в самом предпочтительном случае температура составляет 35°C или еще ниже.

Однако приведенные в данной заявке общие или предпочтительные области значений параметров или, соответственно, характеристик могут сочетаться между собой или в соответствующих пределах и в границах предпочтительных значений пределов в любых вариантах.

В предпочтительных вариантах реализации соответствующего изобретению способа на стадии б) используют фосген в мольных отношениях от 1:2 до 1:2,2 из расчета на монофенол. Инертный органический растворитель прибавляют так, чтобы после реакции диарилкарбонат получался в виде раствора с концентрацией от 5 до 50 мас.%, в предпочтительном случае от 20 до 45 мас.% из расчета на органическую фазу.

Используемый в случае необходимости катализатор в предпочтительном случае берут в количествах от 0,0001 моля до 0,1 моля из расчета на используемый монофенол.

Предпочтительно, когда после проведения реакции б) содержащую диарилкарбонат органическую фазу промывают обычно на стадии в) водной жидкостью и как можно более тщательно после каждой промывки отделяют ее от водной фазы. В качестве водных жидкостей используют водные растворы для отделения катализатора, например, такие разбавленные минеральные кислоты, как соляная кислота или фосфорная кислота, а для более полной очистки используют полностью обессоленную воду. Концентрация соляной кислоты или фосфорной кислоты в промывной жидкости в предпочтительном случае может составлять от 0,5 до 1,0 мас.%. Например и в предпочтительном случае, органическую фазу промывают два раза.

В качестве устройств для разделения водной жидкости и органической фазы могут быть в принципе использованы известные аппараты для разделения, сепараторы для фаз, центрифуги и отстойники или также сочетания этих устройств.

Благодаря этому получают удивительно высокие степени чистоты диарилкарбоната, превышающие 99,85%, без учета растворителя, который надо еще отделить.

После получения диарилкарбоната его выделяют в виде раствора в использовавшемся при получении инертном органическом растворителе, например в метиленхлориде.

Для получения диарилкарбоната высокой чистоты в предпочтительном случае проводят отгонку растворителя. Отгонка может проводиться на нескольких ступенях отгонки. Так, например, это происходит на одной или на нескольких последовательно подключенных дистилляционных колоннах, на которых идет отделение растворителя от диарилкарбоната.

Эта стадия очистки (эти стадии очистки) в) могут, например, проводиться по непрерывной схеме так, чтобы температура в кубе колонны при перегонке составляла от 150°C до 310°C, в предпочтительном случае от 160 до 230°C. При этом используемое для проведения этой дистилляции давление составляет, в частности, от 1 до 1000 мбар, в предпочтительном случае от 5 до 100 мбар.

Очищенные таким способом диарилкарбонаты отличаются особенно высокой чистотой (по данным анализа с помощью газовой хроматографии она превышает 99,95%), они также очень хорошо проявляют себя при переэтерификации, вследствие чего они очень хорошо подходят для следующего далее получения поликарбонатов высшего качества. Применение диарилкарбонатов для получения ароматических олиго- и поликарбонатов способом переэтерификации в расплаве

представлено в литературе, например, в Encyclopedia of Polymer Science, Том 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H.Schnell, Том 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), или в патенте США №5340905.

5 Остающийся после разделения фаз на стадии в) водный раствор, содержащий хлорид щелочного металла - далее для него будет использоваться понятие «содержащие хлорид щелочного металла водные отходы», в предпочтительном случае освобождают от таких легколетучих органических загрязнений, как, например, остатки использовавшегося при проведении синтеза органического растворителя, и от 10 остатков катализатора, если он использовался; для этого используют, например, дистилляцию или продувку водяным паром. После этого остается содержащий хлорид щелочного металла раствор с высоким содержанием растворенного хлорида щелочного металла от 18 до 25 мас.% из расчета на всю массу содержащего хлорид щелочного металла раствора, который к тому же содержит еще растворенные 15 карбонаты натрия в количестве от 0,3 до 1,5 мас.% из расчета на всю массу содержащего хлорид щелочного металла раствора. Эти карбонаты щелочных металлов могут получаться, например, в результате гидролиза фосгена в качестве побочной реакции при получении диарилкарбоната. Кроме того, содержащие хлорид щелочного металла водные отходы, содержат органические соединения, например, 20 фенолы (например, незамещенный фенол, алкилфенолы).

За этим следует обработка предварительно очищенных отработанных водных отходов, содержащих хлорид щелочного металла, адсорбентами, в предпочтительном случае активированным углем. Перед этой обработкой адсорбентами в содержащих 25 хлорид щелочного металла водных отходах устанавливают значение рН менее 8 или равное 8, в предпочтительном случае устанавливают значение рН менее 7.

Предпочтительно, когда такое снижение значения рН на стадии способа г) происходит за счет прибавления протонных кислот. В предпочтительном случае 30 снижение значения рН на стадии способа г) проводят с помощью соляной кислоты или газообразного хлористого водорода. В общем случае можно представить себе и нежелательное в рамках данного способа использование дорогостоящей серной кислоты, поскольку такой способ снижения значения рН приведет к образованию сульфата натрия, который при следующем за этим электролизе с рециклом анолита 35 будет накапливаться в нем. По данным производителя ионообменные мембраны могут быть использованы, например, только до определенной концентрации сульфата натрия в анолите и поэтому появляется необходимость в выводе из процесса большего количества анолита, чем при использовании соляной кислоты или хлористого 40 водорода, продуктом реакции которых к тому же снова становится предпочтительный хлорид натрия.

По крайней мере часть содержащих хлорид щелочного металла водных отходов со стадии г) после этого направляют на электрохимическое окисление, представляющее собой в предпочтительном случае электролиз хлорида щелочного металла с 45 образованием хлора, водной щелочи и в случае необходимости водорода.

Далее приводится более детальное описание процесса электролиза хлорида щелочного металла. Следующее далее описание, относящееся к электролизу хлорида натрия, следует рассматривать всего лишь как пример, поскольку, как уже 50 указывалось выше, принципиально в способе может быть использован хлорид любого щелочного металла (в частности, хлориды лития, натрия, калия). Поскольку использование хлорида натрия и, соответственно, гидроксида натрия на предшествующих стадиях соответствующего изобретению способа представляет собой

предпочтительный вариант реализации способа, электролиз хлорида натрия представляет собой предпочтительный вариант соответствующего изобретению способа.

5 Обычно для электролиза содержащих хлорид натрия растворов используют, например, мембранные способы электролиза (это представлено в книге Peter Schmittinger, CHLORINE, издательство Wiley-VCH, 2000). Для этого используют
10 разделенную на две части электролизную ячейку, состоящую из анодного пространства с анодом и катодного пространства с катодом. Анодное и катодное пространства разделены ионообменной мембраной. В анодное пространство подают
15 содержащий хлорид натрия раствор с концентрацией хлорида натрия обычно более 300 г/л. На аноде происходит окисление хлоридных ионов до хлора, который выводят из ячейки вместе с содержащим хлорид натрия раствором, концентрация которого понизилась. Под действием электрического поля ионы натрия проходят
20 через ионообменную мембрану в катодное пространство. При этом перемещении каждый моль натрия в зависимости от мембраны переносит от 3,5 до 4,5 молей воды. Это приводит к тому, что в анолите содержание воды уменьшается. В отличие от анолита на катодной стороне идет электролиз воды до гидроксидных ионов и
25 водорода, то есть вода расходуется. Поступающей с ионами натрия в катодное пространство воды достаточно для того, чтобы поддерживать концентрацию в растворе гидроксида натрия на выходе в пределах от 31 до 32 мас.% при концентрации на входе 30% и плотности тока 4 кА/м². В катодном пространстве идет
электрохимическое восстановление воды, которое приводит к образованию гидроксидных ионов и водорода.

В альтернативном варианте в качестве катода можно также использовать газодиффузионный электрод, на котором происходит взаимодействие кислорода с
30 электронами с образованием гидроксидных ионов, и тогда водород не образуется. С поступающими в катодное пространство через ионообменную мембрану ионами натрия гидроксидные ионы образуют гидроксид натрия. В катодное пространство
обычно подают раствор гидроксида натрия с концентрацией 30 мас.%. Выводят же раствор гидроксида натрия с концентрацией от 31 до 32 мас.%. При этом преследуется
35 цель получения как можно более высокой концентрации раствора гидроксида натрия, поскольку обычно раствор гидроксида натрия хранят и перемещают в виде 50%-ной щелочи. Однако в настоящее время приобретаемые коммерческим путем мембраны неустойчивы к действию щелочи с концентрацией, превышающей 32 мас.%, из-за чего
40 полученный раствор гидроксида натрия приходится концентрировать путем термического упаривания.

В результате использования содержащих хлорид натрия отработанных водных
45 растворов при электролизе хлорида натрия в рамках соответствующего изобретению способа в анолит поступает дополнительная вода, но через мембрану в католит переходит только вода. Когда количество воды, поступающей с содержащим хлорид натрия раствором, превышает то ее количество, которое может поступить в католит,
концентрация хлорида натрия в анолите падает, и электролиз уже нельзя проводить по непрерывной схеме. При очень низких концентрациях хлорида натрия может идти
50 побочная реакция образования кислорода.

Экономически оправдано использование максимального количества содержащих хлорид натрия растворов и тогда может оказаться целесообразным увеличение
транспорта воды через мембрану. Этот эффект можно получить за счет выбора
подходящих мембран, как это представлено в патенте США №4025405. Эффект

увеличенного транспорта воды приводит к тому, что используемое обычно добавление воды для поддержания концентрации щелочи может оказаться излишним.

В соответствии с патентом США №3773634 электролиз, сопровождающийся переносом большого количества воды через мембрану, можно проводить в тех случаях, когда концентрация щелочи составляет от 31 до 43 мас.% и концентрация хлорида натрия составляет от 120 до 250 г/л.

Недостаток двух этих способов состоит в низком выходе по току при реализации двух этих способов.

В рамках соответствующего изобретению способа отделение содержащих хлорид щелочного металла водных отходов происходит на стадии в) в результате разделения фаз. После этого на стадии г) следует удаление растворителя и катализатора, если он использовался, в частности, это происходит в результате продувки водяным паром, а также в результате обработки адсорбентами после установления значения pH. После этого содержащие хлорид щелочного металла водные отходы можно непосредственно направлять на электролиз д).

В предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа из содержащих хлорид щелочного металла водных отходов можно удалить дополнительное количество воды с использованием способов концентрирования для того, чтобы повысить концентрацию хлорида щелочного металла. В соответствии с этим предпочтение отдается способу, отличающемуся тем, что содержащий хлорид щелочного металла раствор со стадии г) перед электролизом на стадии д) концентрируют способом мембранной дистилляции или способом обратного осмоса. В отличие от способа, в соответствии с которым при получении диарилкарбоната образуется только один содержащий хлорид натрия отработанный водный раствор с содержанием хлорида щелочного металла до 17 мас.% из расчета на общую массу содержащего хлорид щелочного металла раствора, в соответствующем изобретению способе при концентрировании надо удалять значительно меньше воды для достижения той же самой, концентрации хлорида щелочного металла.

При этом можно, например, использовать способ обратного осмоса или в особо предпочтительном случае мембранную дистилляцию или мембранные контакторы (см. MELIN; RAUTENBACH, Membranverfahren; SPRINGER, Берлин, 2003). Благодаря комбинированию соответствующего изобретению способа проведения электролиза и способов концентрирования можно теоретически возвращать в процесс до 100% хлорида натрия из отработанных водных растворов.

В еще одном предпочтительном варианте соответствующего изобретению способа содержащие хлорид щелочного металла отработанные воды, образующиеся при получении диарилкарбоната, концентрируют путем прибавления твердого хлорида щелочного металла и направляют на электролиз хлорида щелочного металла. В соответствии с таким предпочтительным вариантом соответствующего изобретению способа можно снова использовать более 50% хлорида щелочного металла из отработанных водных растворов производства диарилкарбоната, возвращая его в процесс. Однако это возможно лишь в том случае, когда хлор и раствор щелочи используются не только для производства диарилкарбоната. В отличие от способов, в соответствии с которыми при производстве диарилкарбоната образуются только содержащие хлорид щелочного металла отработанные водные растворы с концентрацией хлорида щелочного металла до 17 мас.% из расчета на общую массу содержащего хлорид щелочного металла раствора, при реализации соответствующего изобретению способа для концентрирования требуется все же добавление значительно

меньшего количества твердого хлорида щелочного металла.

Соответствующий изобретению способ электролиза хлорида щелочного металла можно проводить также так, чтобы на катоде не происходило выделение водорода, когда катод заменяют газодиффузионным электродом, на котором происходит
5 восстановление кислорода с образованием гидроксидных ионов. Если, например, на производственной площадке не используется водород для химических реакций, то можно отказаться от получения водорода как обязательного побочного продукта. Преимущество такого способа состоит в том, что при этом происходит экономия
10 энергии при электролизе, обусловленная более низким напряжением при электролизе с использованием газодиффузионного электрода.

В общем случае электролиз хлорида щелочного металла следует проводить так, чтобы концентрация хлорида щелочного металла в выходящем из ячейки растворе хлорида щелочного металла лежала в пределах от 100 до 280 г/л хлорида натрия и/или
15 чтобы концентрация водной щелочи, которая выходит из ячейки, составляла от 13 до 33 мас.%. Особое предпочтение отдается концентрациям, которые позволяют ячейке работать при более низких напряжениях. Для этого концентрация выходящего из ячейки раствора хлорида щелочного металла должна в предпочтительном случае
20 лежать в пределах от 110 до 220 г/л хлорида щелочного металла и/или концентрация раствора щелочи, выходящей из ячейки, должна составлять от 20 до 30 мас.%. В предпочтительном варианте реализации соответствующего изобретению способа электролиз хлорида щелочного металла проводят так, чтобы выходящий из ячейки
25 раствор хлорида щелочного металла имел концентрацию для случая хлорида натрия менее 200 г/л. Параллельно этому концентрация выходящего из ячейки раствора щелочи может составлять менее 30 мас.%.
30

Перенос воды через мембрану зависит не только от рабочих параметров, но и от типа используемой мембраны. В рамках соответствующего изобретению способа
35 предпочтение отдается использованию таких ионообменных мембран, которые при соответствующих изобретению условиях, относящихся к концентрации хлорида натрия и щелочи, обеспечивают перенос воды через мембрану в количестве более 4,5 молей воды на моль натрия.

При этом плотность тока определяют из расчета на поверхность мембраны, в частности, она составляет от 2 до 6 кА/м². В особо предпочтительном случае
40 используют аноды с увеличенной поверхностью. Понятие анодов с увеличенной поверхностью относится к таким анодам, у которых физическая поверхность значительно превышает геометрическую, то есть проецируемую поверхность. Анодами с увеличенной поверхностью являются, например, пористые электроды или
45 электроды фетрового типа. Благодаря этому для анодных процессов представляется очень большая поверхность электродов и значительно снижается локальная плотность тока. Поверхность анода в предпочтительном случае выбирают так, чтобы локальная плотность тока из расчета на физическую поверхность электрода не
50 превышала 3 кА/м². Чем больше поверхность и чем ниже локальная плотность тока, тем ниже может быть выбранная концентрация хлорида щелочного металла в рассоле и тем большее количество хлорида натрия в отработанных водах может быть
55 утилизировано.

Перед электролизом на стадии д) значение рН в содержащих хлорид щелочного металла водных отходах в предпочтительном случае должно быть менее 7, в особо предпочтительном случае это значение должно лежать в пределах от 0,5 до 6. Установку значения рН можно проводить путем прибавления протонных кислот, в

предпочтительном случае соляной кислоты или газообразного хлористого водорода.

Используемые при электролизе ионообменные мембраны должны в предпочтительном случае обеспечивать перенос воды на моль натрия в количестве более 4,0 молей воды на моль натрия, в особо предпочтительном случае от 5,5 до 6,5 молей воды на моль натрия.

В предпочтительном случае способ реализуют так, чтобы температура при электролизе д) была в пределах от 70 до 100°C, в более предпочтительном случае от 80 до 95°C.

Электролиз проводят при абсолютном давлении от 1 до 1,4 бара, в предпочтительном случае от 1,1 до 1,2 бара. В частности, соотношение давлений между анодным и катодным пространством выбирают так, чтобы давление в катодном пространстве было выше давления в анодном пространстве. Различие в давлениях между катодным и анодным пространством в особо предпочтительном варианте реализации способа должно составлять от 20 до 150 мбар, в предпочтительном случае от 30 до 100 мбар.

При пониженных концентрациях хлорида щелочного металла могут быть также использованы специальные покрытия для анодов. В частности, покрытие для анода наряду с оксидом рутения может содержать также другие компоненты из благородных металлов седьмой и восьмой побочных групп Периодической системы элементов. Так, например, анодное покрытие может быть дотировано соединениями палладия. Точно так же могут быть использованы покрытия на основе алмазов.

Если речь идет о водных отходах реакции, то получаемый обычно в соответствии с известными способами производства дифенилкарбоната (диарилкарбонатов) содержащий хлорид натрия отработанный водный раствор (содержащие хлорид натрия отработанные водные растворы) имеет содержание хлорида натрия до 17 мас.%. Если же водные отходы реакции дополнительно объединяют с промывными водами, образующимися при выделении продукта в соответствии со стадией в), то концентрация хлорида натрия составляет, например, всего лишь только около 13 мас.%. В случае, когда хлор и раствор гидроксида натрия используются только для производства дифенилкарбоната, содержащие хлорид натрия отработанные водные растворы могут быть направлены на электролиз только в виде небольшой части. В соответствии с этим при обычных ионообменных мембранах и стандартных параметрах проведения электролиза хлорида натрия в производстве дифенилкарбоната может быть использовано всего лишь не более 26% хлорида натрия из 17%-ных содержащих хлорид натрия отработанных водных растворов. Стандартные параметры по ходу проведения электролиза хлорида натрия таковы: концентрация рассола от 200 до 240 г/л и концентрация гидроксида натрия от 31 до 32 мас.%. Полный рецикл образующегося хлорида натрия в соответствии с этим до настоящего времени был невозможен. Концентрирование путем термического испарения воды в настоящее время неэкономично, поскольку хлорид натрия представляет собой очень дешевый продукт.

В рамках соответствующего изобретению способа можно возвращать в процесс значительно больше чем 26% хлорида натрия из образующихся водных отходов с содержанием хлорида натрия от 18 до 25 мас.% в том случае, когда электролиз хлорида натрия поставляет хлор и раствор гидроксида натрия только для производства дифенилкарбоната. Обычно процессы электролиза хлорида натрия на площадках химических производств работают на несколько потребителей хлора, тогда как не все потребители получают пригодный для рецикла раствор с

содержанием хлорида натрия. В соответствии с этим доля утилизируемого хлорида натрия из водных отходов возрастает в том случае, когда электролиз хлорида натрия должен поставлять раствор гидроксида натрия и хлор не только для производства диарилкарбоната.

5 В сравнении с уровнем техники (международная заявка на патент №03/70639 А1), в соответствии с которым только 26% хлорида натрия, содержащегося в водных отходах производства дифенилкарбоната, можно использовать при электролизе хлорида натрия, соответствующий изобретению способ позволяет возвращать
10 более 26% хлорида натрия из отработанных водных растворов.

Следующие далее примеры предназначены для иллюстрации настоящего изобретения, однако они не могут быть использованы для ограничения объема его притязаний.

Примеры

15 Примеры представляют соответствующий изобретению способ, в котором используются образующиеся при получении дифенилкарбоната отработанные водные растворы, содержащие хлорид натрия.

Пример 1

20 Добавление водных отходов реакции с повышенным содержанием хлорида натрия в электролиз хлорида натрия - подпитка электролиза хлорида натрия образующимся при получении дифенилкарбоната раствором хлорида натрия с концентрацией 22,5 мас. %

а) Отделение водных отходов реакции при получении дифенилкарбоната

25 В вертикально установленный охлаждаемый трубный реактор непрерывно подают смесь 145,2 кг/ч 14,5%-ного раствора гидроксида натрия, полученного разбавлением 65,8 кг/ч 32,0%-ного раствора гидроксида натрия полностью обессоленной водой в количестве 79,4 кг/ч, и 48,3 кг/ч фенола с раствором 27,5 кг/ч
30 фосгена в 86,2 кг/ч метилхлорида (избыток по фосгену 8 мольн. % из расчета на фенол). Эту реакционную смесь охлаждают до температуры 33°C; по истечении среднего времени пребывания 15 секунд измеренное значение рН составляет 11,5. К этой реакционной смеси на второй стадии процесса прибавляют 5,4 кг/ч 50,0%-ного гидроксида натрия, в результате чего значение рН на второй стадии реакции по
35 истечении времени пребывания, равного еще 5 минутам, составляет 8,5. В протекающей по непрерывной схеме реакции возникающие колебания в дозировании компенсируются соответствующей регуляцией подачи гидроксида натрия. На второй стадии способа реакционную смесь постоянно перемешивают пропусканием через
40 трубку с диафрагмами. С помощью охлаждения температуру реакции после нового прибавления гидроксида натрия устанавливают равной 30°C. После отделения органической фазы от водной фазы (отработанные водные растворы реакции) промывают раствор дифенилкарбоната 0,6%-ной соляной кислотой и водой. После удаления растворителя получают 99,9%-ный дифенилкарбонат. Водные отходы
45 реакции объединяют с промывочными фазами и освобождают их от остатков растворителя и катализатора продувкой водяным паром. После нейтрализации соляной кислотой и обработки активированным углем водные отходы реакции содержат 13,2 мас. % хлорида натрия и менее 2 частей на миллион фенола. Они без
50 дополнительной очистки могут быть возвращены в процесс.

б) Обогащение хлоридом натрия водных отходов путем возвращения отработанных вод со стадии а) на получение дифенилкарбоната

Получение дифенилкарбоната проводят так, как это описано в примере 1, но

вместо 79,4 кг/ч полностью обессоленной воды непрерывно подают смесь 37,9 кг/ч полностью обессоленной воды и 47,7 кг/ч полученных по примеру 1а) отработанных вод.

5 После отделения органической фазы от водной фазы (водные отходы реакции) промывают органическую фазу 0,6%-ной соляной кислотой и водой. После удаления растворителя получают 99,9%-ный дифенилкарбонат. Водные отходы реакции без предварительного объединения их с промывными фазами освобождают от остатков растворителя и катализатора продувкой водяным паром. После нейтрализации
10 соляной кислотой и обработки активированным углем получают водные отходы реакции с содержанием хлорида натрия 22,5 мас.% и с содержанием фенола менее 2 частей на миллион.

в) Электрохимическое окисление водных отходов реакции со стадии б)

15 В качестве примера электролиз проводят в лабораторной электролизной ячейке с поверхностью анода 0,01 м². Плотность тока равна 4 кА/м², температура на выходе с катодной стороны составляет 88°C, температура на выходе с анодной стороны составляет 89°C. Используют электролизную ячейку со стандартными покрытиями на аноде и на катоде фирмы DENORA, Германия. Используют ионообменную мембрану
20 фирмы DuPont Nafion 982 WX. Напряжение при электролизе составляет 3,02 В. Через анодное пространство прокачивают содержащий хлорид натрия раствор в виде материального потока со скоростью 0,96 кг/ч. Концентрация поступающего в анодное пространство раствора составляет 25,0 мас.% хлорида натрия. Из анодного пространства можно отбирать раствор хлорида натрия с концентрацией 20 мас.%.
25 К выходящему из анодного пространства раствору хлорида натрия добавляют 0,14 кг/ч водных отходов реакции со стадии получения дифенилкарбоната б) с концентрацией 22,5 мас.% и 0,0543 кг/ч твердого хлорида натрия. После этого раствор снова подают в анодное пространство. Транспорт воды через мембрану
30 составляет 3,8 моля воды на каждый моль натрия.

На катодной стороне в режиме циркуляции прокачивают раствор гидроксида натрия в виде материального потока со скоростью 0,849 кг/ч. Концентрация подаваемого в катодное пространство раствора гидроксида натрия составляет 30,0
35 мас.% по гидроксиду натрия, выходящий с катодной стороны раствор гидроксида натрия имеет концентрацию 32,1 мас.% по гидроксиду натрия. От этого объемного потока отбирают 0,186 кг/ч 32,1%-ной щелочи, а остаток после добавления 0,057 кг/ч воды снова подают в катодное пространство.

В прореагировавшем хлориде натрия 35,7% составляет хлорид натрия из состава отработанных водных растворов со стадии получения дифенилкарбоната.

Пример 2

Добавление водных отходов реакции с повышенным содержанием хлорида натрия в электролиз хлорида натрия - подпитка электролиза хлорида натрия образующимся при получении дифенилкарбоната раствором хлорида натрия с концентрацией 18,0
45 мас.%

а) Обогащение поваренной солью водных отходов реакции путем возврата водных отходов в процесс получения дифенилкарбоната

Способ реализуют по аналогии с примером 1б), но в отличие от этого водные отходы реакции объединяют с промывочными фазами и после этого освобождают их от остатков растворителя и катализатора продувкой водяным паром. После
50 нейтрализации соляной кислотой и обработки активированным углем водные отходы реакции содержат 18 мас.% хлорида натрия и менее 2 частей на миллион органических

примесей. Они без дополнительной очистки могут быть возвращены на электрохимическое окисление с образованием хлора.

б) Электрохимическое окисление обогащенных отработанных вод реакции со стадии а)

5 В качестве примера электролиз проводят в лабораторной электролизной ячейке с поверхностью анода $0,01 \text{ м}^2$. Плотность тока равна 4 кА/м^2 , температура на выходе с катодной стороны составляет 88°С , температура на выходе с анодной стороны составляет 89°С . Используют электролизную ячейку со стандартными покрытиями на
10 аноде и на катоде фирмы DENORA, Германия. Используют ионообменную мембрану фирмы DuPont Nafion 982 WX. Напряжение при электролизе составляет $3,02 \text{ В}$. Через анодное пространство прокачивают содержащий хлорид натрия раствор в виде материального потока со скоростью $0,96 \text{ кг/ч}$. Концентрация поступающего в анодное пространство раствора составляет $25,0 \text{ мас.}\%$ хлорида натрия. Из анодного
15 пространства можно отбирать раствор хлорида натрия с концентрацией $20 \text{ мас.}\%$. К выходящему из анодного пространства раствору хлорида натрия добавляют $0,133 \text{ кг/ч}$ водных отходов реакции со стадии получения дифенилкарбоната а) с концентрацией $18 \text{ мас.}\%$ и $0,062 \text{ кг/ч}$ твердого хлорида натрия. После этого раствор
20 снова подают в анодное пространство. Транспорт воды через мембрану составляет $3,8$ моля воды на каждый моль натрия.

На катодной стороне в режиме циркуляции прокачивают раствор гидроксида натрия в виде материального потока со скоростью $0,849 \text{ кг/ч}$. Концентрация
25 подаваемого в катодное пространство раствора гидроксида натрия составляет $30,0 \text{ мас.}\%$ по гидроксиду натрия, выходящий с катодной стороны раствор гидроксида натрия имеет концентрацию $32,2 \text{ мас.}\%$ по гидроксиду натрия. От этого объемного потока отбирают $0,185 \text{ кг/ч}$ $32,2\%$ -ной щелочи, а остаток после добавления $0,057 \text{ кг/ч}$ воды снова подают в катодное пространство.

30 В прореагировавшем хлориде натрия $27,0\%$ составляет хлорид натрия из состава отработанных водных растворов со стадии получения дифенилкарбоната.

Пример 3

Добавление водных отходов реакции с повышенным содержанием хлорида натрия в электролиз хлорида натрия - подпитка электролиза хлорида натрия образующимся
35 при получении дифенилкарбоната раствором хлорида натрия с концентрацией $22,3 \text{ мас.}\%$

а) Обогащение поваренной солью водных отходов реакции путем повышения концентрации фенолята натрия в процесс получения дифенилкарбоната

40 Способ реализуют по аналогии с примером 1а), но в отличие от этого вместо $79,4 \text{ кг/ч}$ используют только $54,6 \text{ кг/ч}$ полностью обессоленной воды. После отделения органической фазы от водной фазы (водные отходы реакции) промывают органическую фазу $0,6\%$ -ной соляной кислотой и водой. После удаления растворителя получают $99,9\%$ -ный дифенилкарбонат. Водные отходы реакции без
45 предварительного объединения с промывочными фазами освобождают от остатков растворителя и катализатора продувкой водяным паром. После нейтрализации соляной кислотой и обработки активированным углем водные отходы реакции содержат $22,3 \text{ мас.}\%$ хлорида натрия и менее 2 частей на миллион фенола.

50 б) Электрохимическое окисление обогащенных отработанных вод реакции со стадии а)

В качестве примера электролиз проводят в лабораторной электролизной ячейке с поверхностью анода $0,01 \text{ м}^2$. Плотность тока равна 4 кА/м^2 , температура на выходе с

катодной стороны составляет 88°C, температура на выходе с анодной стороны составляет 89°C. Используют электролизную ячейку со стандартными покрытиями на аноде и на катоде фирмы DENORA, Германия. Используют ионообменную мембрану фирмы DuPont Nafion 982 WX. Напряжение при электролизе составляет 3,02 В. Через анодное пространство прокачивают содержащий хлорид натрия раствор в виде материального потока со скоростью 0,96 кг/ч. Концентрация поступающего в анодное пространство раствора составляет 25,0 мас.% хлорида натрия. Из анодного пространства можно отбирать раствор хлорида натрия с концентрацией 20 мас.%. К выходящему из анодного пространства раствору хлорида натрия добавляют 0,14 кг/ч водных отходов реакции со стадии получения дифенилкарбоната а) с концентрацией 22,3 мас.% и 0,0546 кг/ч твердого хлорида натрия. После этого раствор снова подают в анодное пространство. Транспорт воды через мембрану составляет 3,8 моля воды на каждый моль натрия.

На катодной стороне в режиме циркуляции прокачивают раствор гидроксида натрия в виде материального потока со скоростью 0,849 кг/ч. Концентрация подаваемого в катодное пространство раствора гидроксида натрия составляет 30,0 мас.% по гидроксиду натрия, выходящий с катодной стороны раствор гидроксида натрия имеет концентрацию 32,2 мас.% по гидроксиду натрия. От этого объемного потока отбирают 0,186 кг/ч 32,2%-ной щелочи, а остаток после добавления 0,057 кг/ч воды снова подают в катодное пространство.

В прореагировавшем хлориде натрия 35,3% составляет хлорид натрия из состава отработанных водных растворов со стадии получения дифенилкарбоната.

Пример 4 (пример сравнения)

Добавление содержащих хлорид натрия водных отходов реакции в электролиз хлорида натрия - подпитка раствором хлорида натрия, образующимся при получении дифенилкарбоната, с концентрацией 17 мас.%

а) Отделение водных отходов реакции при получении дифенилкарбоната

В вертикально установленный охлаждаемый трубный реактор непрерывно подают смесь 145,2 кг/ч 14,5%-ного раствора гидроксида натрия, полученного разбавлением 65,8 кг/ч 32,0%-ного раствора гидроксида натрия полностью обессоленной водой в количестве 79,4 кг/ч, и 48,3 кг/ч фенола с раствором 27,5 кг/ч фосгена в 86,2 кг/ч метилхлорида (избыток по фосгену 8 мольн. % из расчета на фенол). Эту реакционную смесь охлаждают до температуры 33°C; по истечении среднего времени пребывания 15 секунд измеренное значение рН составляет 11,5. К этой реакционной смеси на второй стадии процесса прибавляют 5,4 кг/ч 50,0%-ного гидроксида натрия, в результате чего значение рН на второй стадии по истечении времени пребывания, равного еще 5 минутам, составляет 8,5. В протекающей по непрерывной схеме реакции возникающие колебания в дозировании компенсируются соответствующей регуляцией подачи гидроксида натрия. На второй стадии способа реакционную смесь постоянно перемешивают пропусканием через трубку с сужениями. С помощью охлаждения температуру реакции после нового прибавления гидроксида натрия устанавливают равной 30°C. После отделения органической фазы от водной фазы (водные отходы реакции) промывают раствор дифенилкарбоната 0,6%-ной соляной кислотой и водой. После удаления растворителя получают 99,9%-ный дифенилкарбонат. Водные отходы реакции не объединяют с промывочными фазами и освобождают их от остатков растворителя и катализатора продувкой водяным паром. После нейтрализации соляной кислотой и обработки активированным углем водные отходы реакции содержат 17 мас.% хлорида натрия и

менее 2 частей на миллион фенола. Они без дополнительной очистки могут быть возвращены в ячейку электролиза хлорида натрия.

б) Электрохимическое окисление отработанных вод реакции со стадии а)

В качестве примера электролиз проводят в лабораторной электролизной ячейке с поверхностью анода $0,01 \text{ м}^2$. Плотность тока равна 4 кА/м^2 , температура на выходе с катодной стороны составляет 88°С , температура на выходе с анодной стороны составляет 89°С . Используют электролизную ячейку со стандартными покрытиями на аноде и на катоде фирмы DENORA, Германия. Используют ионообменную мембрану фирмы DuPont Nafion 982 WX. Напряжение при электролизе составляет $3,02 \text{ В}$. Через анодное пространство прокачивают содержащий хлорид натрия раствор в виде материального потока со скоростью $0,98 \text{ кг/ч}$. Концентрация поступающего в анодное пространство раствора составляет $25,0 \text{ мас.}\%$ хлорида натрия. Из анодного пространства можно отбирать раствор хлорида натрия с концентрацией $20 \text{ мас.}\%$. К выходящему из анодного пространства раствору хлорида натрия добавляют $0,121 \text{ кг/ч}$ водных отходов реакции со стадии получения дифенилкарбоната по примеру 4а) с концентрацией $17 \text{ мас.}\%$ и $0,0653 \text{ кг/ч}$ твердого хлорида натрия. После этого раствор снова подают в анодное пространство. Транспорт воды через мембрану составляет $3,5$ моля воды на каждый моль натрия.

На катодной стороне в режиме циркуляции прокачивают раствор гидроксида натрия в виде материального потока со скоростью $1,107 \text{ кг/ч}$. Концентрация подаваемого в катодное пространство раствора гидроксида натрия составляет $30 \text{ мас.}\%$ по гидроксиду натрия, выходящий с катодной стороны раствор гидроксида натрия имеет концентрацию $32 \text{ мас.}\%$ по гидроксиду натрия. От этого объемного потока отбирают $0,188 \text{ кг/ч}$ $31,9\%$ -ной щелочи, а остаток после добавления $0,0664 \text{ кг/ч}$ воды снова подают в катодное пространство.

В прореагировавшем хлориде натрия только $23,3\%$ составляет хлорид натрия из состава отработанных водных растворов со стадии получения дифенилкарбоната.

Представленные выше соответствующие изобретению примеры от 1 до 3 показывают при сопоставлении с примером сравнения, что при концентрировании содержащих хлорид натрия отработанных водных растворов в процессе следующего за этим электролиза значительно увеличивается доля прореагировавшего хлорида натрия, который образовался при получении дифенилкарбоната, а также уменьшается количество дополнительно прибавляемого перед электролизом твердого хлорида натрия. Это приводит к значительному улучшению утилизации хлорида натрия в отработанных водах и к уменьшению количества направляемых на обезвреживание солевых отработанных водных растворов процесса.

Формула изобретения

1. Способ получения диарилкарбоната и переработки, по крайней мере, одной части образующегося при этом содержащего хлорид щелочного металла раствора в следующем далее электролизе хлорида щелочного металла, включающий следующие стадии:

- а) взаимодействие фосгена, полученного при взаимодействии хлора с монооксидом углерода, с по крайней мере одним монофенолом в присутствии основания и, при необходимости, в присутствии основного катализатора с образованием диарилкарбоната и содержащего хлорид щелочного металла раствора,
- б) отделение и выделение образовавшегося на стадии а) диарилкарбоната,
- в) отделение остающегося после стадии б) содержащего хлорид щелочного металла

раствора от остатков растворителя и, при необходимости, остатков катализатора с последующей обработкой адсорбентами, причем перед обработкой адсорбентами значение рН в содержащем хлорид щелочного металла растворе устанавливают равным 8 или менее 8,

5 г) электрохимическое окисление, по крайней мере, одной части содержащего хлорид щелочного металла раствора со стадии в), протекающее с образованием хлора, раствора гидроксида щелочного металла и в соответствующем случае водорода, причем при этом, по крайней мере, одну часть полученного хлора используют для
10 получения фосгена и/или

д) возвращение, по крайней мере, одной части полученного на стадии г) раствора гидроксида щелочного металла на стадию получения диарилкарбоната а), отличающийся тем, что по крайней мере часть образовавшегося на стадии в) содержащего хлорид щелочного металла раствора возвращают на стадию а).

15 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что отделение на стадии в) осуществляют путем продувки водяным паром.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве адсорбента используют активированный уголь.

20 4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве основания на стадии а) используют содержащее гидроксид щелочного металла основание, предпочтительно содержащее натрий основание, и это содержащее гидроксид щелочного металла основание и монофенол используют в количестве, которое обеспечивает содержание фенолята натрия в растворе, образующемся из содержащего гидроксид щелочного
25 металла основания и монофенола, составляющее от 31 до 40 мас.% фенолята натрия из расчета на общую массу раствора.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что до 80 мас.%, предпочтительно до 50 мас.% образующегося на стадии в) содержащего хлорид щелочного металла раствора
30 возвращают на стадию а).

б. Способ по п.1, отличающийся тем, что электрохимическое окисление по крайней мере части содержащего хлорид щелочного металла раствора со стадии в), протекающее с получением хлора и раствора гидроксида натрия, проводят с использованием газодиффузионных электродов в качестве катода.

35 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что по крайней мере одну часть очищенного содержащего хлорид щелочного металла раствора со стадии в) подают в циркулирующий рассол мембранного электролиза для получения хлора, раствора гидроксида натрия и при необходимости водорода.

40 8. Способ по п.1, отличающийся тем, что к содержащему хлорид щелочного металла раствору при электролизе г) прибавляют дополнительно хлорид щелочного металла для повышения концентрации хлорида щелочного металла.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что в содержащем хлорид щелочного металла растворе перед обработкой адсорбентами на стадии в) устанавливают значение рН
45 менее 7, в частности, с использованием соляной кислоты или хлористого водорода.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что при электролизе г) используют ионообменные мембраны, обеспечивающие перенос более четырех молей воды на моль натрия, предпочтительно от 5,5 до 6,5 молей воды на моль натрия.

50 11. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве монофенола на стадии а) используют фенол, алкилфенолы с числом атомов углерода в алкильной группе от одного до девяти, в частности крезолы, п-трет-бутилфенол, п-кумилфенол, п-н-октилфенол, п-изооктилфенол, п-н-нонилфенол и п-изононилфенол, галоген-

замещенные фенолы, в частности, п-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, п-бромфенол и 2,4,6-трибромфенол, более предпочтительно фенол.

12. Способ по одному из пп.1-11, отличающийся тем, что при электролизе г) в ячейках используют аноды с поверхностью, которая больше поверхности мембран.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50