



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0115319  
(43) 공개일자 2010년10월27일

(51) Int. Cl.  
C07C 68/02 (2006.01) C07C 68/08 (2006.01)  
C07C 69/96 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-0035157  
(22) 출원일자 2010년04월16일  
심사청구일자 없음  
(30) 우선권주장  
10 2009 017 862.7 2009년04월17일 독일(DE)

(71) 출원인  
바이엘 머티리얼사이언스 아게  
독일, 51368 레버쿠젠, 카이저-빌헬름 알레  
(72) 발명자  
움스, 피터  
독일 47800 크레펠트 도에르페르호프스트라쎄 16  
블란, 안드레아스  
독일 40764 랑겐펠트 알트 랑겐펠트 15  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
양영준, 위혜숙

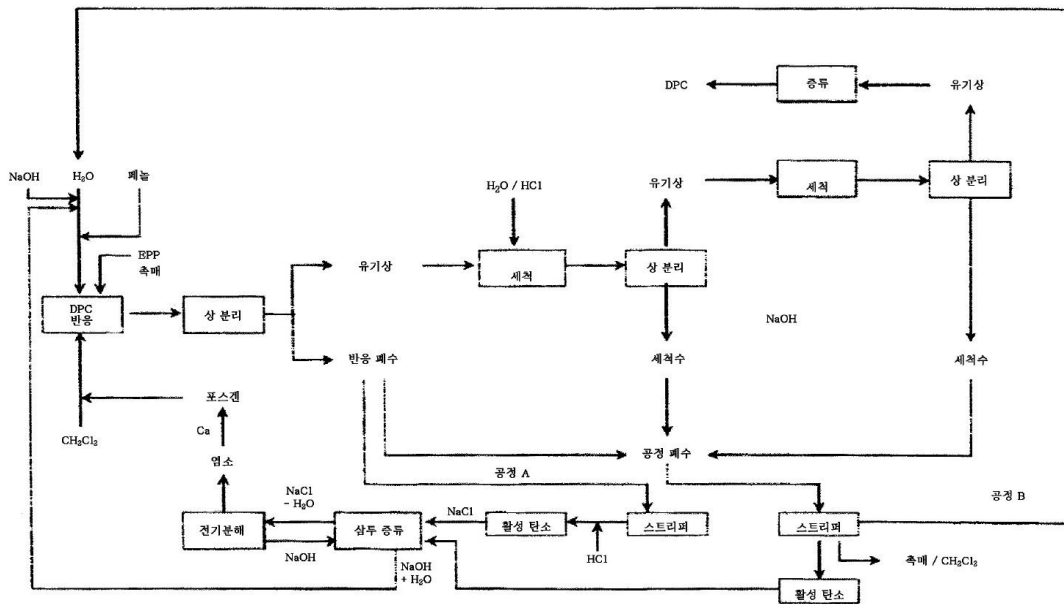
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 디아릴 카르보네이트의 제조 방법

(57) 요약

디아릴 카르보네이트를 제조하고, 디아릴 카르보네이트 제조 공정(디페닐 카르보네이트 공정)을 위한 전기분해로부터 수득된 수산화 나트륨 용액을 동시에 회석하면서, 염화 나트륨을 함유하는 폐수 층의 농도를 증가시켜 공정 폐수의 적어도 일부를 삼투 막 증류에 의한 전기분해를 위해 사용하기 위한 방법.

대표도



(72) 발명자

**레흐너, 요한**

독일 47906 쾰펜 프리드리히-크라머-스트라쎬 2

**베버, 라이너**

독일 51519 오펜탈 포르스트스트라쎬 15아

**트라핑, 미하엘**

독일 51399 부르샤이트 임 부슈펠트 1

**부츠, 마르크**

벨기에 2570 두펠 보스스트라트 46

**판덴 아인데, 요한**

벨기에 9052 즈비즈나르데 헤케르스 81

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

- a) 염소를 일산화 탄소와 반응시켜 포스겐을 제조하고;
- b) 단계 a)에서 형성된 포스겐을 수성 알칼리 금속-함유 염기, 및 임의로 질소 촉매의 존재 하에 적어도 1종의 모노페놀과 반응시켜 디아릴 카르보네이트, 및 알칼리 금속 염화물을 포함하는 반응 폐수 용액을 형성하고;
- c) 단계 b)에서 형성된 디아릴 카르보네이트를 분리 및 후처리하고;
- e) 단계 c) 후에 남아있는 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 적어도 일부의 농도를 삼투 막 증류에 의해 증가시키고;
- f) e)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 적어도 일부를 전기화학적으로 산화시켜 염소, 알칼리 금속 수산화물, 및 임의로 수소를 형성하는 것을 포함하는, 디아릴 카르보네이트의 제조 방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서, 상기 수성 알칼리 금속-함유 염기가 나트륨-함유 염기이고 상기 알칼리 금속 염화물이 염화 나트륨인 방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서, 단계 d)에서, 단계 c) 후에 남아있는 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액으로부터 용매 잔류물 및 임의로 촉매 잔류물을 분리하고 이어서 상기 용액을 단계 e)에서의 삼투 막 증류에 공급하는 방법.

**청구항 4**

제 3 항에 있어서, 상기 분리가 추출, 또는 증기에 의한 용액의 스트리핑 및/또는 흡착제를 이용한 처리에 의해 수행되는 방법.

**청구항 5**

제 4 항에 있어서, 상기 흡착제가 활성 탄소인 방법.

**청구항 6**

제 3 항에 있어서, d)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 농도가, 물 수용체로서 수산화 나트륨 용액을 사용하는 단계 e)에서의 삼투 증류에 의해 증가되는 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서, 단계 e)에서의 삼투 막 증류가 20 내지 50℃ 범위의 온도에서 수행되는 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서, 단계 e)에서의 삼투 막 증류가 1.1 내지 1.2 bar 범위의 절대 압력에서 수행되는 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서, 단계 e)에서의 삼투 막 증류가 30 내지 100 bar 범위의 차압에서 수행되는 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서, d)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 적어도 일부의 삼투 막 증류가 아큐렐(Accurel) PP 막을 이용하여 수행되는 방법.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서, e)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 적어도 일부의 염소 및 수산화 나트륨으로의 전기화학적 산화가 음극으로서 기체 확산 전극을 이용하여 수행되는 방법.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서, e)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 정제된 반응 폐수 용액의 적어도 일부를, 염소 및 수산화 나트륨을 제조하기 위한 막 전기분해의 염수 회로 내에 도입하는 방법.

**청구항 13**

제 1 항에 있어서, 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액에 추가의 알칼리 금속 염화물을 가하여 전기분해 f)에서 알칼리 금속 염화물 농도를 증가시키는 방법.

**청구항 14**

제 1 항에 있어서, 단계 c)의 단리 또는 단계 d)의 정제에서 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 pH를 8 미만으로 만드는 방법.

**청구항 15**

제 14 항에 있어서, 단계 c)의 단리 또는 단계 d)의 정제에서, 염산 또는 기체상 염화 수소를 이용하여, 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 pH를 조절하는 방법.

**청구항 16**

제 1 항에 있어서, 단계 f)의 전기분해에 공급되는 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 알칼리 금속 염화물 농도가 100 내지 280 g/l의 범위이고/이거나, 단계 f)의 전기분해로부터 수득되는 알칼리 수산화물 용액의 농도가 13 내지 50 중량% 범위인 방법.

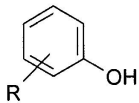
**청구항 17**

제 16 항에 있어서, 단계 f)의 전기분해에 공급되는 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 알칼리 금속 염화물 농도가 110 내지 220 g/l의 범위이고/이거나, 단계 f)의 전기분해로부터 수득되는 알칼리 수산화물 용액의 농도가 14 내지 32 중량% 범위인 방법.

**청구항 18**

제 1 항에 있어서, 단계 b)에서의 상기 적어도 1종의 모노페놀이 하기 화학식 (I)의 것인 방법:

<화학식 I>



식 중, R은 수소, 할로겐 또는 분지쇄 또는 직쇄의 C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-알킬 라디칼 또는 알콕시카르보닐 라디칼이다.

**청구항 19**

제 1 항에 있어서, 단계 b)에서의 상기 적어도 1종의 모노페놀이 페놀, 알킬페놀 및 할로페놀로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서, 상기 알킬페놀이 크레졸, p-tert-부틸페놀, p-큐밀페놀, p-n-옥틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-n-노닐페놀, 및 p-이소노닐페놀로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 할로페놀이 p-클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, p-브로모페놀 및 2,4,6-트리브로모페놀로 이루어진 군에서 선택되는 것인 방법.

**청구항 21**

제 19 항에 있어서, 단계 b)에서의 상기 적어도 1종의 모노페놀이 페놀인 방법.

**명세서**

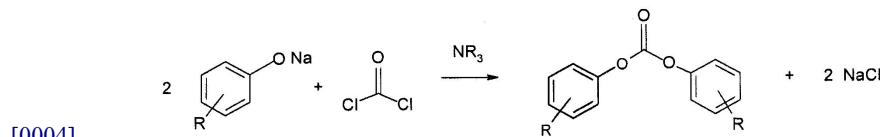
**기술분야**

[0001] 본 출원은 2009년 4월 17일자 출원된 독일 특허 출원 제 10 2009 017 862.7에 대한 우선권을 주장하며, 이는 모든 유용한 목적을 위해 그 전체로서 여기에 참고문헌으로 도입된다.

[0002] 본 발명은 디아릴 카르보네이트를 제조하며, 디페닐 카르보네이트 제조 공정을 위한 전기분해로부터 수득된 수산화 나트륨 용액을 동시에 회석하면서 삼투 증류에 의해 염화 나트륨 함유 폐수를 농축시키는 조합된 방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0003] 디아릴 카르보네이트 (디페닐 카르보네이트)의 제조는 포스겐의 제조, 및 이어지는 모노페놀과 포스겐의 비활성 용매 중 계면에 알칼리 및 질소 촉매 존재 하의 반응에 의한 연속 공정에 의해 통상적으로 수행된다.



[0005] 예를 들면 상 계면 공정에 의한 디아릴 카르보네이트의 제조는 예를 들면 [Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pp. 50/51]에서와 같이 문헌에 원리적으로 기재되어 있다.

[0006] US-A-4 016 190은 65°C를 초과하는 온도에서 수행되는 디아릴 카르보네이트의 제조 방법을 기재하고 있다. pH는 상기 공정에서 처음에는 낮은 값(pH 8 내지 9)으로, 나중에는 높은 값(10 내지 11)으로 설정된다.

[0007] 좁은 온도 및 pH 프로파일로의 혼합 및 밀착, 및 생성물의 단리를 개선하는 것에 의한 공정의 최적화가 EP1219589 A1, EP1216981 A2, EP1216982 A2 및 EP784048 A1에 기재되어 있다.

[0008] 그러나, 환경을 오염시킬 수 있고 수 처리 작업을 위해 증가된 폐수 문제를 일으킬 수 있는, 이들 알려진 방법으로부터의 폐수 중 높은 잔류 페놀 함량은 복잡한 정제 작업을 필요하게 만든다. 따라서, WO 03/070639 A1은 메틸렌 클로라이드를 이용한 추출에 의해 폐수 중 유기 불순물을 제거하는 것을 기재하고 있다.

[0009] 염화 나트륨을 함유하는 용액은 통상적으로 용매 및 유기 잔류물을 제거한 다음 폐기된다.

[0010] EP 1200359 B1 (WO2000078682 A1) 또는 US-A-6340736에 따르면, 염화 나트륨을 함유하는 폐수는 오존분해에 의해 정제된 다음 염화 나트륨의 전기분해에 사용될 수 있다. 이 공정의 단점은 매우 고비용의 오존분해에 있다.

[0011] EP 541114 A2에 따르면, 염화 나트륨을 함유하는 폐수 스트림을 증발시켜 물을 완전히 제거하고, 유기 불순물과 함께 남아있는 염을 열 처리하는데, 그 결과로 유기 성분이 분해된다. 여기에서 특히 바람직한 것은 적외선 방사선의 사용이다. 상기 방법의 단점은 물이 완전히 증발되어야 하므로, 공정이 경제적으로 수행될 수 없다는 것이다.

[0012] WO 03/70639 A1에 따르면, DPC 제조로부터의 폐수가 추출에 의해 정제된 다음 염화 나트륨의 전기분해에 공급된다. 그러나, DPC 제조로부터의 폐수에서 최대 26%의 염화 나트륨만이 NaCl 전기분해에 재순환될 수 있는데, 그 이유는 더 많은 양의 NaCl-함유 폐수의 경우, NaCl-함유 폐수와 함께 전기분해에 도입되는 물이 염화 나트륨 전기분해의 물 균형을 어긋나게 할 것이기 때문이다.

[0013] DPC 제조에서 수득되는 염화 나트륨 함유 용액은 전형적으로 13 내지 17 중량%의 염화 나트륨 함량을 갖는다. 그러므로 결코 용액에 존재하는 전체 염화 나트륨이 염소 및 수산화 나트륨을 형성하는 NaCl 전기분해로 재순환될 수가 없다. 나트륨 1 몰 당 물 3.5 몰의 물 운반을 나타내는, 시판되는 이온-교환 막을 이용하는 표준 염화 나트륨 전기분해 중 17 중량%의 염화 나트륨 농도에서, 염화 나트륨을 함유하는 용액으로부터 단지 약 23%의 염화 나트륨이 사용될 수 있을 뿐이다. 포화 염화 나트륨 용액의 약 25 중량%로 농도를 증가시키는 것은 재순환될 염화 나트륨 함유 용액에 38%의 염화 나트륨이 존재하는 것을 허용할 것이다. 염화 나트륨을 함유하는 용액

전체의 재순환은 현재 알려져 있지 않다.

- [0014] 한편, 알칼리 금속 염화물을 함유하는 폐수에서 물을 회수하는 농축 공정이 알려져 있다.
- [0015] WO 01/38419에 따르면, 염화 나트륨을 함유하는 용액을 열 공정에 의해 증발시켜, 고도로 농축된 염화 나트륨 용액을 전기분해 전지에 공급할 수 있다. 그러나, 증발은 에너지-집약적이고 고비용이다.
- [0016] 예를 들면 역 삼투압 또는 특히 바람직하게는 막 증류 또는 막 접촉기(MELIN; RAUTENBACH, Membran-verfahren; SPRINGER, BERLIN, 2003)를 사용하는 것도 가능하다. 여기에서 단점은 높은 삼투압을 극복하기 위한 높은 에너지 소모이며, 그 결과 상기 방법은 더 이상 경제적이지 않다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0017] 상기 언급된 통합된 공정들은 모두, 디아릴 카르보네이트의 제조와 조합될 때, 농축된 NaCl 용액(10-20 중량%)을 전기분해에 단지 제한된 양으로만 공급할 수 있어서, NaCl이 단지 부분적으로만 재사용될 수 있거나, 농도를 증가시키는 것이 에너지-집약적이고 고비용이라는 단점을 갖는다.
- [0018] 상기 언급된 종래 기술의 관점에서, 본 발명의 목적은, 디아릴 카르보네이트 제조로부터 유래되는 공정 폐수 용액의 최대화된 재순환에 의해, 높은 순도 및 양호한 수율로 생성물을 수득하게 하며 수행될 수 처리 작업에서 환경 오염 및 폐수 문제를 줄일 수 있는 디아릴 카르보네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0019] 더 나아가서, 전기분해에 의한 염화 나트륨의 염소 및 수산화 나트륨, 및 적절하다면, 수소로의 전환이 최소한의 에너지 소비로, 그러므로, 재순환 공정에서 자원-보존 방식으로 수행되어야 한다.

**과제의 해결 수단**

- [0020] 상기 목적은 삼투 막 증류에 의한, 전기분해를 위한 디아릴 카르보네이트의 제조로부터 NaCl 용액의 전술한 농도 증가에 의한 공정에서 염화 나트륨을 함유하는 폐수 층을 사용함으로써 이루어진다.

**발명의 효과**

- [0021] 모노페놀과 포스겐의 비활성 용매 중 상 계면에 알칼리 및 질소 촉매 존재 하의 반응에 의한 디아릴 카르보네이트의 연속적 제조에서 수득되는 염화 나트륨을 함유하는 폐수 용액은, pH를 8 이하의 값으로 조절하고 활성 탄소를 이용한 간단한 처리 후 삼투 막 증류에서 복잡한 정제 없이 직접 농축될 수 있고, 존재하는 염화 나트륨의 염소, 수산화 나트륨 및 적절하다면 수소로의 전기화학적 산화에 공급될 수 있으며, 염소는 포스겐의 제조에 적어도 부분적으로 재순환될 수 있음이 발견되었다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 Na 폐녹시드의 상 계면 포스겐화, 및 디페닐 카르보네이트 제조 공정을 위한 전기분해로부터 수득되는 수산화 나트륨 용액을 동시에 회석하면서 삼투 막 증류를 이용하여 농도를 증가시킴으로써 염화 나트륨을 함유하는 폐수 층을 전기분해에 사용하는 것에 의한, DPC의 제조를 위한 본 발명에 따르는 방법을 보여준다.

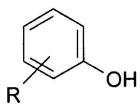
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 본 발명의 구현예는
- [0024] a) 염소를 일산화 탄소와 반응시켜 포스겐을 제조하고;
- [0025] b) 단계 a)에서 형성된 포스겐을 수성 알칼리 금속-함유 염기, 및 임의로 질소 촉매의 존재 하에 적어도 1종의 모노페놀과 반응시켜 디아릴 카르보네이트 및 알칼리 금속 염화물을 포함하는 반응 폐수 용액을 형성하고;
- [0026] c) 단계 b)에서 형성된 디아릴 카르보네이트를 분리 및 후처리하고;
- [0027] e) 단계 c) 후에 남아있는 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 적어도 일부의 농도를 삼투 막 증류에 의해 증가시키고;
- [0028] f) e)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 적어도 일부를 전기화학적으로 산화시켜 염소, 알칼리 금속 수산화물, 및 임의로 수소를 형성하는 것을 포함하는, 디아릴 카르보네이트의 제조

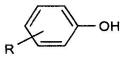
방법이다.

- [0029] 본 발명의 또 하나의 구현에는, 상기 수성 알칼리 금속-함유 염기가 나트륨-함유 염기이고 상기 알칼리 금속 염화물이 염화 나트륨인 상기 방법이다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 구현에는, 단계 d)에서, 단계 c) 후에 남아있는 용매 잔류물, 및 임의로 촉매 잔류물을, 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액으로부터 분리하고 이어서 상기 용액을 단계 e)에서의 삼투 막 증류에 공급하는 상기 방법이다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 분리가 추출, 또는 증기에 의한 용액의 스트리핑 및/또는 흡착제를 이용한 처리에 의해 수행되는 상기 방법이다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 흡착제가 활성 탄소인 상기 방법이다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 구현에는, 단계 d)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 농도가, 물 수용체로서 수산화 나트륨 용액을 사용하는 단계 e)에서의 삼투 증류에 의해 증가되는 상기 방법이다.
- [0034] 본 발명의 또 다른 구현에는, 단계 e)에서의 삼투 막 증류가 20 내지 50°C 범위의 온도에서 수행되는 상기 방법이다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 구현에는 단계 e)에서의 삼투 막 증류가 1.1 내지 1.2 bar 범위의 절대 압력에서 수행되는 상기 방법이다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 구현에는 단계 e)에서의 삼투 막 증류가 30 내지 100 bar 범위의 차압에서 수행되는 상기 방법이다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 구현에는 d)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 적어도 일부의 삼투 막 증류가 아큐렐 (Accurel) PP 막을 이용하여 수행되는 상기 방법이다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 구현에는, e)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 적어도 일부의 염소 및 수산화 나트륨으로의 전기화학적 산화가 음극으로서 기체 확산 전극을 이용하여 수행되는 상기 방법이다.
- [0039] 본 발명의 또 다른 구현에는 e)로부터의 알칼리 금속 염화물을 포함하는 정제된 반응 폐수 용액의 적어도 일부를, 염소 및 수산화 나트륨을 제조하기 위한 막 전기분해의 염수 회로 내에 도입하는 상기 방법이다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 구현에는, 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액에 추가의 알칼리 금속 염화물을 가하여 전기분해 f)에서 알칼리 금속 염화물 농도를 증가시키는 상기 방법이다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 구현에는, 단계 c)의 단리 또는 단계 d)의 정제에서 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 pH를 8 미만으로 만드는 상기 방법이다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 구현에는 단계 c)의 단리 또는 단계 d)의 정제에서 염산 또는 염화 수소를 이용하여 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 pH를 조절하는 상기 방법이다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 구현에는 단계 f)의 전기분해에 공급되는 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 알칼리 금속 염화물 농도가 100 내지 280 g/l의 범위이고/이거나, 단계 f)의 전기분해로부터 수득되는 알칼리 금속 염화물 용액의 농도가 13 내지 50 중량% 범위인 상기 방법이다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 구현에는 단계 f)의 전기분해에 공급되는 알칼리 금속 염화물을 포함하는 상기 반응 폐수 용액의 알칼리 금속 염화물 농도가 110 내지 220 g/l의 범위이고/이거나, 단계 f)의 전기분해로부터 수득되는 알칼리 금속 염화물 용액의 농도가 14 내지 32 중량% 범위인 상기 방법이다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 구현에는, 단계 b)에서의 상기 적어도 1종의 모노페놀이 하기 화학식 (I)의 것인 상기 방법이다:

[0046] <화학식 I>



[0047]

- [0048] 식 중, R은 수소, 할로겐 또는 분지쇄 또는 직쇄의 C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-알킬 라디칼 또는 알콕시카르보닐 라디칼이다.
- [0049] 본 발명의 또 다른 구현에는 단계 b)에서의 상기 적어도 1종의 모노페놀이 페놀, 알킬페놀 및 할로페놀로 이루어진 군에서 선택되는 상기 방법이다.
- [0050] 본 발명의 또 다른 구현에는 상기 알킬페놀이 크레졸, p-tert-부틸페놀, p-큐밀페놀, p-n-옥틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-n-노닐페놀, 및 p-이소노닐페놀로 이루어진 군에서 선택되고, 상기 할로페놀이 p-클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, p-브로모페놀 및 2,4,6-트리브로모페놀로 이루어진 군에서 선택되는 상기 방법이다.
- [0051] 본 발명의 또 다른 구현에는 단계 b)에서의 상기 적어도 1종의 모노페놀이 페놀인 상기 방법이다.
- [0052] 그러므로 본 발명은 디아릴 카르보네이트를 제조하고 폐수 층을 이용하는 방법을 제공한다. 특히, 상기 방법은 삼투 막 증류에 의해, 이어지는 알칼리 금속 염화물 전기분해에서 처리하기 위한 디페닐 카르보네이트 제조 공정(DPC 공정)으로부터의 염화 나트륨을 함유하는 폐수 층의 농도를 증가시키는 것을 포함한다. 동시에, 전기분해에서 형성된 수산화 나트륨 용액을 회색시켜, 그것이 나중에 DPC 공정에서 출발 물질로 직접 사용될 수 있도록 할 수 있다.
- [0053] 다음 단계를 포함하는 디아릴 카르보네이트의 제조 방법:
- [0054] a) 염소를 일산화 탄소와 반응시켜 포스겐을 제조;
- [0055] b) 단계 a)에서 형성된 포스겐을, 수성 알칼리 금속-함유 염기, 특히 나트륨-함유 염기, 임의로 질소 촉매, 및 임의로 유기 용매의 존재 하에 적어도 1종의 모노페놀과 반응시켜 디아릴 카르보네이트 및 알칼리 금속 염화물, 특히 염화 나트륨을 함유하는 반응 폐수 용액을 형성하고;
- [0056] c) 단계 b)에서 형성된 디아릴 카르보네이트를 분리 및 후처리하고;
- [0057] d) 임의로, 단계 c) 후에 남아있는 알칼리 금속 염화물을 함유하는 용액으로부터 선택적으로 용매 잔류물 및 임의로 촉매 잔류물을, 특히 추출, 또는 증기에 의한 용액의 스트리핑, 및/또는 흡착제, 특히 활성 탄소를 이용한 처리에 의해 분리;
- [0058] e) 단계 c) 또는 d) 후에 남아있는 알칼리 금속 염화물을 함유하는 용액의 적어도 일부의 삼투 막 증류;
- [0059] f) e)로부터의 알칼리 금속 염화물을 함유하는 용액의 적어도 일부를 전기화학적으로 산화시켜 염소, 알칼리 금속 수산화물, 및 적절하다면 수소를 형성.
- [0060] 특히 바람직한 구현예에서, 상기 방법은 흡착제로 처리하기 전, 단계 c) 또는 d)에서 용액의 pH를 8 이하, 바람직하게는 6 내지 8로 만드는 것을 특징으로 한다.
- [0061] 또 다른 특정 구현예에서, 단계 f)에서 제조된 염소의 적어도 일부는 단계 a)의 포스겐의 제조로 재순환된다.
- [0062] 추가의 바람직한 구현예에서, 단계 f)에서 제조된 알칼리 금속 수산화물의 적어도 일부는 단계 e)에서의 삼투 막 증류에서 물 수용체로서 사용된다.
- [0063] 추가의 특히 바람직한 구현예에서, 수득된 묽은 알칼리 금속 수산화물 용액의 적어도 일부는 단계 b)의 디아릴 카르보네이트의 제조에 사용된다.
- [0064] 단계 c)의 분리 후 수득된 알칼리 금속 염화물을 함유하는 용액(반응 폐수)은, 단계 d)에서 용매 잔류물 및 임의로 촉매 잔류물을 제거한 후, 단독으로, 또는 후처리(전체 공정 폐수)로부터의 상의 세척과 함께, 바람직하게는 단독으로, 삼투 막 증류에 사용될 수 있다.
- [0065] 상기 신규 방법에 사용하기 특히 적합한 모노페놀은 하기 화학식 (I)의 페놀이다:
- [0066] <화학식 I>
- [0067] 
- [0068] 식 중, R은 수소, 할로겐 또는 분지쇄 또는 직쇄의 C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-알킬 라디칼 또는 알콕시카르보닐 라디칼이다.
- [0069] 바람직한 것은 페놀, 크레졸, p-tert-부틸페놀, p-큐밀페놀, p-n-옥틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-n-노닐페놀 및 p-이소노닐페놀과 같은 알킬페놀이다. 할로페놀, 예를 들면 p-클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, p-브로모페놀 및

2,4,6-트리브로모페놀 또는 메틸 살리실레이트. 특히 바람직한 것은 페놀이다.

- [0070] 단계 b)에서 페녹시드를 형성하기 위해 사용되는 알칼리는 예를 들면 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 수산화 리튬으로 이루어진 군에서 선택된 수산화물을 함유하는 알칼리 용액일 수 있고, 수산화 나트륨이 바람직하며, 상기 신규 공정에서 10 내지 55% 중량 농도의 용액으로 바람직하게 사용된다. 알칼리 용액은 페놀을 기준으로 1.0 내지 1.1 몰 당량의 양으로 특히 바람직하게 사용된다.
- [0071] 단계 b)에서 반응은 3차 아민, N-알킬피페리딘 또는 오늄 염과 같은 질소 촉매에 의해 촉진될 수 있다.
- [0072] 사용되는 아민 촉매는 개환 또는 고리형일 수 있고, 트리부틸아민, 트리에틸아민 및 N-에틸피페리딘이 바람직하다. 상기 촉매는 본 발명의 방법에서 1 내지 55 중량% 농도의 용액으로 바람직하게 사용된다.
- [0073] 촉매의 농도는 사용되는 모노페놀을 기준으로 바람직하게는 0.0001 몰 내지 0.1 몰이다.
- [0074] 본 발명의 목적을 위해, 오늄 염은 NR<sub>4</sub>X(식 중, R은 알킬 및/또는 아릴 기 및/또는 H이고 X는 음이온임)와 같은 화합물이다.
- [0075] 공정 단계 b)에서, 포스젠은 액체, 기체 또는 비활성 용매 중 용액으로 사용될 수 있다.
- [0076] 신규 방법의 단계 b)에서 바람직하게 사용될 수 있는 비활성 유기 용매는 예를 들면 디클로로메탄, 톨루엔, 각종 디클로로에탄 및 클로로프로판 화합물, 클로로벤젠 및 클로로톨루엔이다. 디클로로메탄을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0077] 단계 b)의 반응은 바람직하게는 연속적으로 수행되며, 특히 바람직하게는 어떤 실질적인 역혼합 없이 플러그 유동에서 수행된다. 따라서 이는 예를 들면 관형 반응기에서 수행될 수 있다. 두 층(수성 층 및 유기 층)의 혼합은 설치된 오리피스 플레이트, 고정된 혼합기 및/또는 예를 들면 펌프에 의해 이루어질 수 있다. 단계 b)의 반응은 1 단계 또는 2 단계로, 특히 바람직하게는 2 단계로 수행될 수 있다.
- [0078] 단계 b)의 공정이 2 단계로 진행될 경우, 반응은 출발 물질 포스젠, 바람직하게는 초기에 포스젠을 위한 용매로 작용하는 비활성 용매, 및 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물 용액 중에 미리 용해된 모노페놀을 조합함으로써 본 발명의 공정 제1 단계에서 바람직하게 시작된다. 제1 단계의 체류 시간은 전형적으로 2 초 내지 300 초, 특히 바람직하게는 4 초 내지 200 초의 범위이다. 제1 단계의 pH는 알칼리 금속 수산화물 용액/모노페놀/포스젠의 비에 의해 조정되어, 상기 pH는 11.0 내지 12.0, 바람직하게는 11.2 내지 11.8, 특히 바람직하게는 11.4 내지 11.6의 범위 내이다. 상기 제1 단계에서 반응 온도는 냉각에 의해 바람직하게는 40°C 미만, 특히 바람직하게는 35°C 미만으로 유지된다.
- [0079] 본 발명의 방법의 제2 단계에서, 디아릴 카르보네이트를 형성하기 위한 반응이 그 후 바람직하게 완결된다. 바람직한 방법에서 체류 시간은 1 분 내지 2 시간, 바람직하게는 2 분 내지 1 시간, 매우 특히 바람직하게는 3 분 내지 30 분이다. 바람직한 방법의 제2 단계에서, pH는 일정하게 모니터링되고 (바람직하게는 원리적으로 연속 공정에서 공지된 방법에 의해 온-라인으로 측정됨), pH는 알칼리 금속 수산화물을 첨가함으로써 적절하게 조절된다. 특히, 도입되는 알칼리 금속 수산화물의 양은 제2 공정 단계에서 반응 혼합물의 pH가 7.5 내지 10.5, 바람직하게는 8 내지 9.5, 매우 특히 바람직하게는 8.2 내지 9.3의 범위 내 이도록 조정된다. 제2 단계의 반응 온도는 냉각에 의해 바람직하게는 50°C 미만, 특히 바람직하게는 40°C 미만, 매우 특히 바람직하게는 35°C 미만으로 유지된다.
- [0080] 그러나, 본 출원에서 일반적인 용어로 또는 바람직한 범위로 언급된 변수 또는 세부사항들은 임의의 방식으로, 즉 각각의 범위 및 바람직한 범위들 사이에, 서로 조합될 수 있다.
- [0081] 바람직한 방법에서, 단계 b)에서 포스젠 대 모노페놀의 몰 비는 1:2 내지 1:2.2이다. 용매는 반응 후 디아릴 카르보네이트가 5 내지 60% 농도의 용액, 바람직하게는 20 내지 45% 농도의 용액으로 존재하도록 하는 양으로 첨가된다.
- [0082] 반응 b) 후, 디아릴 카르보네이트를 함유하는 유기 층을 바람직하게는 단계 c)에서 수성 액체로 세척하고, 각각의 세척 작업 후 수성 층으로부터 가능한 한 완전히 분리한다. 사용되는 세척액은 촉매를 분리해낼 수 있는 수성 액체, 예를 들면 HCl 또는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>와 같은 묽은 무기 산, 바람직하게는 HCl, 및 추가 정제를 위한 탈이온수이다. 디아릴 카르보네이트 용액은 세척 및 세척액의 제거 후 통상적으로 탁하다. 세척액 중 HCl 또는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 농도는 예를 들면 0.5 내지 1.0 중량%일 수 있다. 유기 층을, 예를 들면, 바람직하게는 2회 세척한

다.

- [0083] 세척액을 유기 층으로부터 분리하기 위한 상 분리 장치로서, 당업자에게 공지된 분리 용기, 상 분리기, 원심분리기 또는 용합기, 또는 이들 장치의 조합을 사용하는 것이 원리적으로 가능하다.
- [0084] 아직도 분리되어야 할 용매를 차지하고, 99.85%를 초과하는 디아릴 카르보네이트의 높은 순도가 본 발명의 방법에 의해 수득될 수 있다.
- [0085] 바람직한 구현예에서, 디아릴 카르보네이트는, 디아릴 카르보네이트의 합성 후, 합성에 사용된 유기 용매, 예를 들면 메틸렌 클로라이드 중 그 용액의 형태로 분리된다.
- [0086] 고순도의 디아릴 카르보네이트를 수득하기 위해, 용매를 그 후 증발시킨다. 증발은 복수의 증발기 단계로 수행될 수 있다. 예를 들면, 이는 직렬로 연결된 하나 이상의 증류 컬럼에 의해 수행되며, 그 안에서 용매가 디아릴 카르보네이트로부터 분리된다.
- [0087] 정제 단계 c)는 하나 이상의 단계로 수행될 수 있다. 상기 단계는 예를 들면 증류 중 바닥에서의 온도가 150℃ 내지 310℃, 바람직하게는 160 내지 230℃이도록 연속적으로 수행될 수 있다. 상기 증류를 수행하기 위해 사용되는 압력은 특히 1 내지 1000 mbar, 바람직하게는 5 내지 100 mbar이다.
- [0088] 이러한 방식으로 정제된 디아릴 카르보네이트는 특히 높은 순도 (GC > 99.95%) 및 극히 양호한 에스테르교환 성질을 가지므로, 추후 그로부터 우수한 품질의 폴리카르보네이트가 제조될 수 있다.
- [0089] 용융물 에스테르교환 공정에 의해 방향족 올리고카르보네이트/폴리카르보네이트를 제조하는 데 디아릴 카르보네이트를 사용하는 것은 문헌에 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964)] 또는 US-A 5 340 905에 기재되어 있다.
- [0090] 단계 c)에서 남는 수용액은, 예를 들면 증류 또는 증기 스트리핑에 의해, 휘발성의 유기 불순물, 예를 들면 합성에서 사용된 유기 용매의 잔류물 및 가능하게는 잔존하는 촉매가 제거된다. 이제 용해된 염화 나트륨(10 내지 20 중량%) 및 용해된 탄산 나트륨(0.3 내지 1.5 중량%)의 함량을 갖는 폐수가 남는다. 카르보네이트는 예를 들면 디아릴 카르보네이트의 제조에서의 부반응인 포스겐의 가수분해에 의해 형성된다. 상기 폐수는 유기 화합물, 예를 들면 페놀(예, 비치환 페놀, 알킬페놀)로 또한 오염되어 있다.
- [0091] 특히 바람직한 구현예에서, 미리 정제된 폐수를 흡착제, 바람직하게는 활성 탄소로 처리한다.
- [0092] 바람직한 방법에 따르면, 공정 단계 c) 또는 d)에서 pH의 감소는 염산 또는 기체상 염화 수소를 사용하여 수행된다.
- [0093] 바람직한 공정 변형에서는, 알칼리 금속 염화물을 함유하는 폐수로부터 농축 공정에 의해 물을 빼낸다.
- [0094] 삼투 증류에 의한 NaCl 용액의 농축은, 특히 NaCl 전기분해로부터 유래되는 NaOH 용액이 물 수용체로서 사용될 경우에, 에너지를 절약한다. 이는 DPC 제조에서 묽은 수산화 나트륨 용액이 사용되는 경우에 특히 유리하며, 이 경우 수산화 나트륨의 회석을 위한 물이 추가로 절약될 수 있다.
- [0095] 그러므로, d)로부터의 알칼리 금속 염화물을 함유하는 용액의 농도가, 전기분해 f)에 앞서 물 수용체로서 수산화 나트륨 용액을 사용하는 삼투 증류(단계 e)에 의해 증가되는 것으로 특징되는 방법이 특히 바람직하다.
- [0096] 본 발명에 따르는 전기분해 전지의 작동과 농도 증가 공정을 조합하는 것은 폐수로부터 이론적으로 100%까지 염화 나트륨을 회수할 수 있게 한다.
- [0097] 삼투 증류는 막을 통해 증기의 분자 및 가능하게는 크누드센 (Knudsen) 확산에 의해 수행된다. 확산 속도는 막의 양면 위에서 수증기 압력 사이의 차이, 또한 막의 다공도, 두께 및 말리는 정도에 의존한다.
- [0098] 효율적인 농도 증가를 가능하게 하기 위해, 알칼리 금속 수산화물, 바람직하게는 수산화 나트륨 또는 칼륨, 특히 바람직하게는 수산화 나트륨의 농축된 용액이 물 수용체로서 사용되어야 한다.
- [0099] 본 발명 방법의 목적을 위해, 폴리프로필렌과 같이 화학적으로 안정한 물질이 막 재료로 사용되어야 한다. 사용되는 막은 바람직하게는 30 내지 6000 μm의 모세관 길이 및 0.01 내지 0.7 μm의 직경을 갖는 모세관 막이어야 한다.
- [0100] 특히 적합한 막은 멤브라나(Membrana)의 제품인 아큐렐 PP 50/200, 아큐렐 PP 50/280, 아큐렐 PP 150/330, 아

큐렐 PP Q3/2 또는 아큐렐 S 6/2와 같은 친유성 막이다.

- [0101] 상기 방법은 삼투 증류가 10 내지 100℃, 바람직하게는 20 내지 50℃의 온도에서 수행되도록 바람직하게 수행된다. 사용되는 수산화 나트륨 용액의 온도가 NaCl-함유 폐수의 온도보다 높을 수 있다.
- [0102] 삼투 증류는 1 내지 1.4 bar의 절대 압력에서, 바람직하게는 1.1 내지 1.2 bar의 압력에서 수행된다.
- [0103] 알칼리 금속 염화물 용액과 알칼리 금속 수산화물 용액 사이의 압력 비는 특히, 알칼리 금속 염화물 용액의 삼투압이 알칼리 금속 수산화물 용액의 압력보다 높도록 선택된다.
- [0104] 알칼리 금속 염화물 용액과 알칼리 금속 수산화물 용액 사이의 차압은, 특히 바람직한 방법에서, 20 내지 150 bar, 바람직하게는 30 내지 100 bar여야 한다.
- [0105] 알칼리 금속 염화물 전기분해의 공정을 이하에 더욱 상세히 설명한다. 이하의 설명은 염화 나트륨의 전기분해에 관한 예시로 간주되어야 하는데, 그 이유는 임의의 알칼리 금속 염화물(특히 LiCl, NaCl, KCl)이 상기와 같이 공정에서 원리적으로 사용될 수 있지만, 수행되는 단계에서 염화 나트륨 및 수산화 나트륨을 사용하는 것이 공정의 바람직한 구현예이기 때문이다.
- [0106] 막 전기분해 공정은 예를 들면 염화 나트륨을 함유하는 용액의 전기분해를 위해 통상적으로 사용된다(본 주제에 관하여, 문헌 Peter Schmittinger, CHLORINE, Wiley-VCH Verlag, 2000 참조). 여기에서 둘로 나누어지고, 양극을 갖는 양극 공간 및 음극을 갖는 음극 공간을 포함하는 전기분해 전지가 사용된다. 양극 공간 및 음극 공간은 이온-교환 막에 의해 분리되어 있다. 염화 나트륨을 함유하고 통상적으로 300 g/l를 초과하는 염화 나트륨 농도를 갖는 용액을 양극 공간 내에 도입한다. 양극에서, 염화 이온은 염소로 산화되고, 이는 고갈된 염화 나트륨 용액(약 200 g/l)을 갖는 전지로부터 배출된다. 나트륨 이온은 이온-교환 막을 통해 음극 공간 내로 전기장의 작용 하에 이동한다. 상기 이동 도중, 각 1몰의 나트륨은 막에 따라 3.5 내지 4.5 몰의 물을 그와 함께 운반한다. 이는 물이 점차 고갈되는 양극액을 초래한다. 양극액과는 대조적으로, 음극 측에서는 물의 전기분해에 의해 물이 소모되어 수산화 이온 및 수소를 형성한다. 나트륨 이온과 함께 음극액 내로 운반되는 물은, 30%의 진입 농도 및 4 kA/m<sup>2</sup>의 전류 밀도에서, 배출물 중 수산화 나트륨 농도를 31 내지 32 중량%로 유지하기에 충분하다. 음극 공간에서, 물은 전기화학적으로 환원되어 수산화 이온 및 수소를 형성한다.
- [0107] 그렇지 않으면, 산소가 전자와 반응하여 수산화 이온을 형성하고 수소가 형성되지 않는 기체 확산 전극이 음극으로 사용될 수 있다. 수산화 이온은, 이온-교환 막을 통해 음극 공간 내로 이동해온 나트륨 이온과 함께 수산화 나트륨을 형성한다. 30 중량%의 농도를 갖는 수산화 나트륨 용액이 통상적으로 음극 챔버 내에 공급되고, 31 내지 32 중량%의 농도를 갖는 수산화 나트륨 용액이 배출된다. 목적은 매우 높은 농도의 수산화 나트륨을 수득하기 위한 것인데, 그 이유는 수산화 나트륨이 통상적으로 50% 농도의 용액으로 보관 또는 운송되기 때문이다. 그러나, 시판되는 막은 현재 32 중량%를 초과하는 농도를 갖는 알칼리 용액에 견디지 못하므로, 수산화 나트륨 용액은 열 증발에 의해 농축되어야 한다.
- [0108] 염화 나트륨의 전기 분해의 경우, 염화 나트륨을 함유하는 상기 용액을 통해 양극액 내로 추가의 물이 도입되지만, 물은 막을 통해 음극액 내로 배출될 뿐이다. 음극액으로 운반될 수 있는 것보다 더 많은 물이 염화 나트륨을 함유하는 용액을 통해 도입될 경우, 상기 양극액은 염화 나트륨이 고갈되어, 전기분해가 연속적으로 수행될 수 없다. 매우 낮은 염화 나트륨 농도의 경우, 산소 형성의 부반응이 일어날 것이다.
- [0109] 최대량의 염화 나트륨을 함유하는 용액을 염화 나트륨의 전기분해 내로 경제적으로 공급하기 위해, 막을 통한 물의 운반을 증가시키는 것이 유용할 수 있다. 이는 US-A-4025405에 기재된 것과 같은 적합한 막의 선택에 의해 수행될 수 있다. 증가된 물 운반의 효과는, 그렇지 않으면 알칼리 농도를 유지시키기 위해 통상적이었을 물의 첨가가 생략될 수 있다는 것이다.
- [0110] US-A-3 773 634에 따르면, 막을 통한 증가된 물 운반 시에, 전기분해는 31 내지 43 중량%의 알칼리 농도 및 120 내지 250 g/l의 염화 나트륨 농도가 사용되는 경우에 수행될 수 있다.
- [0111] 바람직한 방법에서, 상 분리 후 염화 나트륨을 함유하는 반응 폐수의 분리 d) 및 용매, 및 가능하게는 사용된 촉매의 제거는 추출 또는 증기를 이용한 스트리핑, 및 pH 조절 후 활성 탄소를 이용한 처리에 의해 수행된다.
- [0112] 다음, 알칼리 금속 염화물을 함유하는 폐수를 삼투 증류 e)에 직접 공급할 수 있다.
- [0113] DPC 제조로부터의 폐수 중에 존재하는 최대 26%의 염화 나트륨이 NaCl의 전기분해에 사용될 수 있는 종래 기술(WO 03/70639)에 비하여, 본 발명의 방법에서는 폐수로부터 26%를 초과하는 염화 나트륨이 회수될 수 있다.

- [0114] 상기 신규의 방법은 음극에서 수소가 발생되지 않는 알칼리 금속 염화물 전기분해를 이용하여 수행될 수도 있지만, 상기 음극은 대신 산소가 수산화 이온으로 환원되는 기체 확산 전극에 의해 대체된다.
- [0115] 예를 들어, 일체된 생성 부위에서의 화학 반응에 수소가 필요하지 않을 경우, 필수적인 공생성물로서 수소의 형성은 생략될 수 있다. 장점은 전기분해에서의 에너지 절약이며, 이는 기체 확산 전극을 이용할 경우, 더 낮은 전기분해 전압에 기인한다.
- [0116] DPC 제조로부터 유래하는 염화 나트륨을 함유하는 용액은 통상적으로 반응 폐수인 한 18 중량% 이하의 염화 나트륨 함량을 갖는다. 반응 폐수가 세척수로 오염되는 경우, NaCl 농도는 예를 들면 약 13 중량%이다. 전기분해가 DPC 제조를 위한 염소 및 수산화 나트륨 만을 제공할 경우, 일부 염화 나트륨 함유 폐수의 소량 부분만이 전기분해에 사용될 수 있다. 즉, 통상의 이온-교환 막 및 염화 나트륨의 전기분해를 위한 표준 작업 변수의 경우, 염화 나트륨을 함유하는 17 중량% 농도의 DPC 폐수 중 최대 26%의 염화 나트륨만이 사용될 수 있다. NaCl 전기분해의 표준 작업 변수는 200 내지 240 g/l의 배출 유량 중 염수 농도 및 31-32 중량%의 NaOH 농도이다. 그러므로 수득된 염화 나트륨의 총체적 재순환은 이제까지 가능하지 않았다. 물의 열 증발에 의한 농축은 현재 경제적이지 않은데, 그 이유는 염화 나트륨이 매우 저렴한 생성물로서 입수가능하기 때문이다.
- [0117] 17 중량%의 농도를 갖는 수득된 폐수 중 실질적으로 26%를 초과하는 염화 나트륨은, 염화 나트륨 전기분해가 DPC 제조를 위한 염소 및 수산화 나트륨 만을 제공하는 한, 본 발명의 방법에 의해 재순환될 수 있다. 일체된 화학적 부위에서, 염화 나트륨 전기분해는 통상적으로 복수의 염소 소비자와 함께 수행되어, 염화 나트륨을 함유하는 용액이 모든 소비자로부터 재순환을 위해 사용가능하지 않게 된다. 폐수로부터 재사용가능한 염화 나트륨의 분율은, 염화 나트륨 전기분해가 디아릴 카르보네이트의 제조 만을 위해 수산화 나트륨과 염소를 제공해야 하는 것이 아닐 경우 증가한다.
- [0118] 신규 공정의 또 다른 바람직한 변형에서, 디아릴 카르보네이트 제조로부터의 폐수는 고체 알칼리 금속 염화물에 의해 농축되어 알칼리 금속 염화물 전기분해에 공급된다. 이러한 방식으로 DPC 폐수 중 50%를 초과하는 알칼리 금속 염화물이 재사용될 수 있다.
- [0119] 그러나, 이를 위한 전제조건은 염소 및 알칼리 금속 수산화물이 디아릴 카르보네이트 제조를 위해서만 사용되지 않는 것이다.
- [0120] 전기분해 f)에서, 7 미만의 pH를 갖는 알칼리 금속 염화물을 함유하는 폐수를 사용하거나 그 안에 공급하는 것이 특히 바람직하다. pH의 조절은 염산을 이용하여 바람직하게 수행되지만 기체상 염화 수소를 이용하여 수행될 수도 있다.
- [0121] 추가의 바람직한 방법에서, NaCl 전기분해는 전지를 떠나는 NaCl 용액이 200 g/l 미만의 NaCl 농도를 갖도록 수행된다. 그와 더불어, 전지로부터 흘러나오는 알칼리 농도는 30 중량% 미만일 수 있다.
- [0122] 이온-교환 막을 통한 물의 운반은 작업 변수 뿐만 아니라 사용되는 막의 종류에도 의존한다. 본 발명에 따르면, 본 발명에 따르는 염화 나트륨 및 알칼리 농도의 조건 하에, 나트륨 1 몰 당 4.5 몰을 초과하는 물의 막을 통한 물 운반을 가능하게 하는 이온-교환 막을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0123] 전류 밀도는 막 면적을 기준으로 산출되며, 특히 2 내지 6 kA/m<sup>2</sup>이다. 비교적 큰 표면적을 갖는 양극을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해, 비교적 큰 표면적을 갖는 양극은 물리적 표면적이 투영된 표면적보다 실질적으로 큰 것들이다. 비교적 큰 표면적을 갖는 양극은 예를 들면 발포체- 또는 펠트-상 전극이다. 이러한 방식으로, 매우 큰 전극 표면적이 양극 측에 제공되고 국소적 전류 밀도가 크게 감소된다. 양극의 표면적은 전극의 물리적 표면적을 기준으로 국소적 전류 밀도가 3 kA/m<sup>2</sup> 미만이 되도록 선택되는 것이 바람직하다. 표면적이 넓을수록 국소적 전류 밀도는 낮아지고, 염수 중 염화 나트륨 농도는 더 낮아지며, 재순환될 수 있는 폐수로부터의 염화 나트륨 분율은 더 높아진다.
- [0124] 알칼리 금속 염화물을 함유하는 폐수의 pH는 전기분해 f) 이전에, 바람직하게는 7 미만, 특히 바람직하게는 0.5 내지 6이어야 한다.
- [0125] 알칼리 금속 염화물 전기분해는, 상기 전지를 떠나는 알칼리 금속 염화물 용액의 알칼리 금속 염화물 농도가 100 내지 280 g/l의 염화 나트륨이고/이거나 전지를 떠나는 알칼리 금속의 농도가 13 내지 33 중량%가 되도록 수행되어야 한다.
- [0126] 가능한 비교적 낮은 전압에서 전지를 작동시키는 농도가 특히 바람직하다. 이를 위해, 전지를 떠나는 알칼리

금속 염화물 용액의 농도는 바람직하게는 110 내지 220 g/l의 알칼리 금속 염화물이어야 하고/하거나 전지를 떠나는 알칼리 용액의 농도는 20 내지 30 중량%여야 한다.

- [0127] 전기분해에 사용되는 이온-교환 막은 바람직하게는 나트륨 1 몰 당 4.0 몰을 초과하는 H<sub>2</sub>O, 특히 바람직하게는 나트륨 1 몰 당 4.5 내지 6.5 몰의 H<sub>2</sub>O의 나트륨 1 몰 당 물 운반을 가져야 한다.
- [0128] 상기 방법은 전기분해 f)가 70 내지 100℃, 바람직하게는 80 내지 95℃의 온도에서 이루어지도록 바람직하게 수행된다.
- [0129] 전기분해는 1 내지 1.4 bar의 절대 압력에서, 바람직하게는 1.1 내지 1.2 bar의 압력에서 수행된다.
- [0130] 양극 공간과 음극 공간 사이의 압력 비는 특히, 음극 공간에서의 압력이 양극 공간에서의 압력보다 높도록 선택된다.
- [0131] 음극 공간과 양극 공간 사이의 차압은 특히 바람직한 방법에서 20 내지 150 mbar, 바람직하게는 30 내지 100 mbar여야 한다.
- [0132] 비교적 낮은 알칼리 금속 염화물 농도에서, 특정의 양극 피복을 사용하는 것이 또한 가능하다. 특히, 양극의 피복은 주기율표의 전이원소 7 및 8 족의 추가 비활성 금속 성분과 함께 산화 루테튬을 함유할 수 있다. 예를 들면, 양극 피복은 팔라듐 화합물로 도핑될 수 있다. 다이아몬드를 기재로 하는 피복이 마찬가지로 사용될 수 있다.
- [0133] 도 1: Na 페녹시드의 상 계면 포스젠화, 및 디페닐 카르보네이트 제조 공정을 위한 전기분해로부터 수득된 수산화 나트륨 용액을 동시에 회석하면서 삼투 막 증류를 이용하여 농도를 증가시킴으로써 전기분해를 위한 염화 나트륨을 함유하는 폐수 층의 사용에 의해, DPC를 제조하는 본 발명에 따르는 방법의 개략도.
- [0134] 하기 실시예는 본 발명을 예시하지만, 그를 제한하지는 않는다.
- [0135] 전술한 모든 참고문헌은 모든 유용한 목적을 위해 그 전체로서 참고문헌으로 도입된다.
- [0136] 본 발명을 구현하는 특정의 구체적인 구조를 나타내고 기술하지만, 후술하는 본 발명의 개념의 정신 및 범위를 벗어나지 않고 부분들의 다양한 수정 및 재조정이 가해질 수 있으며, 이는 여기에 나타내고 기술한 특정 형태에 국한되지 않음이 당업자에게 명백할 것이다.
- [0137] 실시예
- [0138] 실시예는 디페닐 카르보네이트의 제조에서 수득된 염화 나트륨을 함유하는 폐수 층을 농축하며, 삼투 막 증류 및 수득되는 염화 나트륨 함유 용액의 전해에 의해 디페닐 카르보네이트 제조 공정(DPC 공정)을 위한 전기분해로부터 수득된 수산화 나트륨 용액을 동시에 회석하기 위한 본 발명의 방법을 예시하고자 함이다.
- [0139] **실시예 1**
- [0140] a) 디페닐 카르보네이트의 제조 및 후-처리
- [0141] 수직의 냉각된 관형 반응기에서, 32.0% 농도의 수산화 나트륨 용액 65.8 kg/h를 79.4 kg/h의 탈이온수(DI 수)로 희석하여 제조된 14.5% 농도 수산화 나트륨 용액 145.2 kg/h, 및 48.3 kg/h의 페놀의 혼합물을 86.2 kg/h의 메틸렌 클로라이드 및 27.5 kg/h의 포스젠(페놀 기준 8 몰% 과량)과 연속적으로 조합하였다. 상기 반응 혼합물을 33℃의 온도로 식히고, 15 초의 평균 체류 시간 후, 11.5의 pH가 측정되었다. 공정의 제2 단계에서, 5.4 kg/h의 50.0% 농도 NaOH를 상기 반응 혼합물에 계량하여 넣음으로써 5 분의 체류 시간이 더 경과한 후 제2 반응 단계의 pH는 8.5가 되었다. 상기 공정의 제2 단계에서, 반응 혼합물은 제한이 부여된 관을 통과시킴으로써 연속적으로 혼합되었다. 반응 온도는 NaOH를 새로 첨가 후, 냉각에 의해 30℃로 조정되었다. 유기 층이 물 층(반응 폐수)으로부터 분리된 후, DPC 용액을 0.6% 농도의 염산 및 물로 세척하였다. 용매를 제거하면 99.9% 농도의 디페닐 카르보네이트가 수득되었다. 반응 폐수는 세척 층과 합치지 않고, 증기로 스트리핑하여 용매 및 추출 잔류물을 제거하였다. 염산으로 중화 (pH 7) 및 활성 탄소를 이용한 처리 후, 상기 반응 폐수는 17.0%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 페놀을 함유하였다.
- [0142] 폐수는 더 이상의 정제없이 삼투 증류에 공급될 수 있었다.
- [0143] b) 삼투 막 증류에 의한 염화 나트륨의 농도 증가

- [0144] a)로부터의 반응 폐수를 삼투 막 증류에 공급하였다.
- [0145] 삼투 증류는 1.1 m<sup>2</sup>의 막 면적을 갖는 모듈에서 수행되었다. 멤브라나의 제품인 아큐렐 PP 150/330 막을 사용하였다. 실온에서, a)로부터 17.0%의 염화 나트륨을 함유하는 1.7 l의 반응 폐수 용액을 모듈 내로 펌프 주입하는 동시에, 물 수용체 층과 같은 흐름으로 32.0% 농도의 수산화 나트륨 용액 0.6 l를 공급하였다. 전지를 떠나는 NaCl-함유 용액의 농도는 21.9 중량%의 NaCl이었고, 회수되는 NaOH 용액은 16.4 중량%의 농도를 나타냈다.
- [0146] c) 삼투 증류로부터 염화 나트륨 용액의 전기화학적 산화
- [0147] 전기분해는 0.01 m<sup>2</sup>의 양극 면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행되었다. 전류 밀도는 4 kA/m<sup>2</sup>이었고, 음극 측의 배출물에서 온도는 88℃였으며 양극 측의 배출물에서 온도는 89℃였다. 데노라(DENORA, 독일)의 제품인 표준 양극 및 음극 피복을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀퐁(DuPont)의 제품인 나피온(Nafion) 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화 나트륨을 함유하는 용액을 양극 챔버를 통해 0.8 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25.0 중량%의 NaCl이었다. 18.8 중량% 농도의 NaCl 용액을 상기 양극 챔버로부터 회수할 수 있었다. b) 하에 디페닐 카르보네이트의 제조로부터 21.9 중량% 농도의 반응 폐수 0.152 kg/h, 및 0.054 kg/h의 고체 연화 나트륨을 상기 양극 챔버로부터 회수된 NaCl 용액에 가하였다. 이어서 상기 용액을 양극 챔버 내로 다시 공급하였다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 3.8 몰의 물이었다.
- [0148] 수산화 나트륨 용액을 음극 측을 통해 0.653 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 음극 측 내로 공급된 수산화 나트륨 용액의 농도는 30.0 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 회수된 수산화 나트륨 용액은 32.7%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 0.182 kg/h의 32.7% 농도 알칼리가 회수되었고, 나머지는 0.0539 kg/h의 물로 보충하여 음극 요소로 재순환하였다.
- [0149] 반응한 염화 나트륨의 37.8%는 DPC 제조로부터의 반응 폐수에서 유래하였다.
- [0150] d) DPC 제조를 위한 삼투 증류로부터 묽은 수산화 나트륨 용액의 재순환
- [0151] b)로부터의 묽은 수산화 나트륨 용액을 디페닐 카르보네이트의 제조에 공급하였다. b)로부터의 16.4% 농도 수산화 나트륨 용액 128.4 kg/h를 16.8 kg/h의 탈이온수(DI 수)로 희석하여 제조된 145.2 kg/h의 14.5% 농도 수산화 나트륨 용액, 및 48.3 kg/h의 페놀의 혼합물을, 86.2 kg/h의 메틸렌 클로라이드 및 27.5 kg/h의 포스겐(페놀 기준 8 몰% 과량)의 용액과 조합하고, 1a)에 기재된 것과 같이 처리하였다.
- [0152] 통상의 32.0% 농도의 수산화 나트륨 용액 대신 16.4% 농도의 수산화 나트륨 용액을 사용하는 것은 62.7 kg/h(78.9%)의 DI 수를 절약할 수 있게 하였다.
- [0153] **실시예 2**
- [0154] a) 디페닐 카르보네이트의 제조 및 후-처리
- [0155] 반응 폐수를 세척 층과 합하여 전체 공정 폐수를 수득하고, 증기를 이용하는 스트리핑에 의해 여기에서 용매 잔류물 및 촉매를 제거한 것 외에는 실시예 1a)의 과정을 반복하였다. 염산으로 중화 및 활성 탄소에 처리 후, 전체 공정 폐수는 13.0%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 페놀을 함유하였다.
- [0156] 폐수는 추가의 정제 없이 삼투 막 증류에 공급될 수 있었다.
- [0157] b) 삼투 막 증류에 의한 염화 나트륨 용액의 농도 증가
- [0158] 멤브라나의 제품인 아큐렐 PP 150/330 막이 장착된 1.1 m<sup>2</sup> 막 모듈을 갖는 모듈 중 실온에서 삼투 증류를 수행하였다. a)로부터 13.0%의 염화 나트륨을 함유하는 공정 폐수를 21.0 l/h의 유량으로 실험실용 전지 내로 펌프 주입하면서, 물 수용체와 같은 흐름으로 12.1 l/h의 32.0% 농도 수산화 나트륨 용액을 계량해 넣었다. 전지를 떠나는 공정 폐수 용액의 농도는 24.1 중량%의 NaCl이었고, 회수되는 NaOH 용액은 16.1 중량%까지 고갈되었다.
- [0159] 전지를 떠나는 농축된 전체 공정 폐수 용액을 추가의 정제 없이 전기분해에 공급할 수 있다.
- [0160] c) 삼투 증류로부터 염화 나트륨 용액의 전기화학적 산화
- [0161] 전기분해는 0.01 m<sup>2</sup>의 양극 면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행되었다. 전류 밀도는 4 kA/m<sup>2</sup>이었고, 음극 측의 배출물에서 온도는 88℃였으며 양극 측의 배출물에서 온도는 89℃였다. 데노라(독일)의 제품인 표준

양극 및 음극 피복을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀퐁의 제품인 나피온 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화 나트륨을 함유하는 용액을 양극 챔버를 통해 0.8 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25.0 중량%의 NaCl이었다. 18.8 중량% 농도의 NaCl 용액을 상기 양극 챔버로부터 회수할 수 있었다. b) 하에 삼투 증류로부터 0.157 kg/h의 24.1 중량% 농도 강화된 전체 공정 폐수, 및 0.505 kg/h의 고체 염화 나트륨을 상기 양극 챔버로부터 회수된 NaCl 용액에 가하였다. 상기 용액은 그 후 양극 챔버 내로 다시 공급되었다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 3.8 몰의 물이었다.

[0162] 수산화 나트륨 용액을 음극 측을 통해 0.653 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 음극 측 내로 공급된 수산화 나트륨 용액의 농도는 30.0 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 회수된 수산화 나트륨 용액은 32.7%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 0.182 kg/h의 32.7% 농도 알칼리가 회수되었고, 나머지는 0.0539 kg/h의 물로 보충하여 음극 요소로 재순환하였다. 반응한 염화 나트륨의 42.8%는 DPC 전체 공정 폐수에서 유래하였다.

[0163] d) DPC 제조를 위한 삼투 증류로부터 묽은 수산화 나트륨 용액의 재순환

[0164] b)로부터의 묽은 수산화 나트륨 용액을 디페닐 카르보네이트의 제조에 공급하였다. b)로부터 130.8 kg/h의 16.1% 농도 수산화 나트륨 용액을 14.4 kg/h의 탈이온수(DI 수)로 희석하여 제조된 145.2 kg/h의 14.5% 농도 수산화 나트륨 용액, 및 48.3 kg/h의 폐놀의 혼합물을, 86.2 kg/h의 메틸렌 클로라이드 및 27.5 kg/h의 포스겐(폐놀 기준 8 몰% 과량)의 용액과 조합하고, 1a)에 기재된 것과 같이 처리하였다.

[0165] 통상의 32.0% 농도의 수산화 나트륨 용액 대신 16.1% 농도의 수산화 나트륨 용액을 사용하는 것은 65.0 kg/h(81.8%)의 DI 수를 절약할 수 있게 하였다.

[0166] **실시예 3**

[0167] a) 디페닐 카르보네이트의 제조 및 후-처리

[0168] 반응 폐수를 세척 층과 합하여 전체 공정 폐수를 수득하고, 증기를 이용하는 스트리핑에 의해 여기에서 용매 잔류물 및 촉매를 제거한 것 외에는 실시예 2a)의 과정을 반복하였다. 염산으로 중화 및 활성 탄소를 처리 후, 전체 공정 폐수는 13.0%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 폐놀을 함유하였다.

[0169] 폐수는 추가의 정제 없이 삼투 막 증류에 공급될 수 있었다.

[0170] b) 삼투 막 증류에 의한 염화 나트륨 용액의 농도 증가

[0171] 멤브라나의 제품인 아큐렐 PP 150/330 막이 장착된 2 m<sup>2</sup> 막 모듈을 갖는 실험실용 전지 중 실온에서 삼투 막 증류를 수행하였다. a)로부터 13.0%의 염화 나트륨을 함유하는 공정 폐수를 3.0 l/h의 유량으로 실험실용 전지 내로 펌프 주입하는 한편, 물 수용체와 같은 흐름으로 3.0 l/h의 31.4% 농도 수산화 나트륨 용액을 계량해 넣었다. 전지를 떠나는 공정 폐수 용액의 농도는 19.5 중량%의 NaCl이었고, 회수되는 NaOH 용액은 20.0 중량%까지 고갈되었다.

[0172] 전지를 떠나는 농축된 공정 폐수 용액을 추가의 정제 없이 전기분해에 공급할 수 있었다.

[0173] c) 삼투 증류로부터 염화 나트륨 용액의 전기화학적 산화

[0174] 전기분해는 0.01 m<sup>2</sup>의 양극 면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행되었다. 전류 밀도는 4 kA/m<sup>2</sup>이었고, 음극 측의 배출물에서 온도는 88°C였으며 양극 측의 배출물에서 온도는 89°C였다. 데노라(독일)의 제품인 표준 양극 및 음극 피복을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀퐁의 제품인 나피온 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화 나트륨을 함유하는 용액을 양극 챔버를 통해 0.8 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25.0 중량%의 NaCl이었다. 18.8 중량% 농도의 NaCl 용액을 상기 양극 챔버로부터 회수할 수 있었다. b) 하에 삼투 막 증류로부터 0.147 kg/h의 19.5 중량% 농도 강화된 전체 공정 폐수, 및 0.0594 kg/h의 고체 염화 나트륨을 상기 양극 챔버로부터 회수된 NaCl 용액에 가하였다. 상기 용액은 그 후 양극 챔버 내로 다시 공급되었다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 3.8 몰의 물이었다.

[0175] 수산화 나트륨 용액을 음극 측을 통해 0.653 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 음극 측 내로 공급된 수산화 나트륨 용액의 농도는 30.0 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 회수된 수산화 나트륨 용액은 32.7%의

NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 0.182 kg/h의 32.7% 농도 알칼리가 회수되었고, 나머지는 0.0539 kg/h의 물로 보충하여 음극 요소로 재순환하였다.

[0176] 반응한 염화 나트륨의 32.7%는 DPC 전체 공정 폐수에서 유래하였다.

[0177] d) DPC 제조를 위한 삼투 증류로부터 묽은 수산화 나트륨 용액의 재순환

[0178] b)로부터의 묽은 수산화 나트륨 용액을 디페닐 카르보네이트의 제조에 공급하였다. b)로부터 105.0 kg/h의 20.0% 농도 수산화 나트륨 용액을 40.0 kg/h의 탈이온수(DI 수)로 희석하여 제조된 145.2 kg/h의 14.5% 농도 수산화 나트륨 용액, 및 48.3 kg/h의 폐놀의 혼합물을, 86.2 kg/h의 메틸렌 클로라이드 및 27.5 kg/h의 포스겐의 용액과 조합하고, 1a)에 기재된 것과 같이 처리하였다.

[0179] 통상의 32.0% 농도의 수산화 나트륨 용액 대신 20.0% 농도의 수산화 나트륨 용액을 사용하는 것은 39.4 kg/h(49.6%)의 DI 수를 절약할 수 있게 하였다.

[0180] **비교예 4** (DE 102006041465 A1으로부터 실시예 1의 재실시)

[0181] a) DPC 제조로부터 반응 폐수의 단리

[0182] 폐수는 실시예 1a)에서의 품질에 상응하였다. 반응 폐수를 세척 층과 합하지 않고, 증기를 이용한 스트리핑에 의해 용매 잔류물 및 촉매를 제거하였다. 염산으로 중화 및 활성 탄소로 처리 후, 반응 폐수는 17.0 중량%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 폐놀을 함유하였다.

[0183] 폐수는 추가의 정제 없이 염화 나트륨 전기분해 전지에 도입될 수 있었다.

[0184] b) a)로부터 반응 폐수의 전기화학적 산화

[0185] 전기분해는 0.01 m<sup>2</sup>의 양극 면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행되었다. 전류 밀도는 4 kA/m<sup>2</sup>이었고, 음극 측의 배출물에서 온도는 88°C였으며 양극 측의 배출물에서 온도는 89°C였다. 데노라(독일)의 제품인 표준 양극 및 음극 피복을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀퐁의 제품인 나피온 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화 나트륨을 함유하는 용액을 양극 챔버를 통해 0.8 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25.0 중량%의 NaCl이었다. 18.6 중량% 농도의 NaCl 용액을 상기 양극 챔버로부터 회수할 수 있었다. 실시예 1a)의 디페닐 카르보네이트 제조로부터 0.133 kg/h의 17.0 중량% 농도 반응 폐수, 및 0.0655 kg/h의 고체 염화 나트륨을 상기 양극 챔버로부터 회수된 NaCl 용액에 가하였다. 상기 용액은 그 후 양극 챔버 내로 다시 공급되었다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 3.5 몰의 물이었다.

[0186] 수산화 나트륨 용액을 음극 측을 통해 0.653 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 음극 측 내로 공급된 수산화 나트륨 용액의 농도는 30.0 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 회수된 수산화 나트륨 용액은 33.0%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 0.180 kg/h의 33.0% 농도 알칼리가 회수되었고, 나머지는 0.060 kg/h의 물로 보충하여 음극 요소로 재순환하였다.

[0187] 반응한 염화 나트륨의 단지 25.8%만이 DPC 반응 폐수에서 유래하였다.

[0188] **비교예 5**

[0189] a) DPC 제조로부터 반응 폐수의 단리

[0190] 폐수는 실시예 2a)에서의 품질에 상응하였다. 반응 폐수를 세척 층과 합하고, 증기를 이용한 스트리핑에 의해 용매 잔류물 및 촉매를 제거하였다. 염산으로 중화 및 활성 탄소로 처리 후, 전체 공정 폐수는 13.0 중량%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 폐놀을 함유하였다.

[0191] 폐수는 추가의 정제 없이 염화 나트륨 전기분해 전지에 도입될 수 있었다.

[0192] b) 전체 반응 폐수의 전기화학적 산화

[0193] 전기분해는 0.01 m<sup>2</sup>의 양극 면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행되었다. 전류 밀도는 4 kA/m<sup>2</sup>이었고, 음극 측의 배출물에서 온도는 88°C였으며 양극 측의 배출물에서 온도는 89°C였다. 데노라(독일)의 제품인 표준 양극 및 음극 피복을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀퐁의 제품인 나피온 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화 나트륨을 함유하는 용액을 양극 챔버를 통해 0.8 kg/h의 질량 유량

으로 펌프 주입하였다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25.0 중량%의 NaCl이었다. 18.6 중량% 농도의 NaCl 용액을 상기 양극 챔버로부터 회수할 수 있었다. 실시예 1a)의 디페닐 카르보네이트 제조로부터 0.127 kg/h의 13.0 중량% 농도 반응 폐수 및 0.0717 kg/h의 고체 염화 나트륨을 상기 양극 챔버로부터 회수된 NaCl 용액에 가하였다. 상기 용액은 그 후 양극 챔버 내로 다시 공급되었다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 3.5 몰의 물이었다.

[0194] 수산화 나트륨 용액을 음극 측을 통해 0.653 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 음극 측 내로 공급된 수산화 나트륨 용액의 농도는 30.0 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 회수된 수산화 나트륨 용액은 33.0%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 0.180 kg/h의 33.0% 농도 알칼리가 회수되었고, 나머지는 0.060 kg/h의 물로 보충하여 음극 요소로 재순환하였다.

[0195] 반응한 염화 나트륨의 단지 18.8% 만이 DPC 전체 공정 폐수에서 유래하였다.

[0196] **비교예 6** (DE 102006041465 A1으로부터 실시예 2의 재실시)

[0197] a) DPC 제조로부터 반응 폐수의 단리

[0198] 폐수는 실시예 1a)에서의 품질에 상응하였다.

[0199] b) 기체 확산 전극을 이용하는 반응 폐수의 전기화학적 산화

[0200] DPC의 제조에는 수소가 필요하지 않기 때문에, 전기분해에서 수소의 형성은 생략될 수 있다. 그러므로, 전기분해는 기체 확산 전극을 이용하여 수행되었다. 전류 밀도는  $4 \text{ kA/m}^2$  이었고, 음극 측의 배출물에서 온도는  $88^\circ\text{C}$  였으며 양극 측의 배출물에서 온도는  $89^\circ\text{C}$  였다. 테노라(독일)의 제품인 표준 양극 피복을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀폰의 제품인 나피온 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 2.11 V였다. 상기 양극 챔버로부터 회수된 용액의 염화 나트륨 농도는 17.0 중량%의 NaCl이었다. 0.178 kg/h의 17.0 중량% 농도 반응 폐수 및 0.0579 kg/h의 고체 염화 나트륨을 상기 양극 챔버로부터 회수된 NaCl 용액에 가하였다. 상기 용액은 그 후 양극 챔버 내로 다시 공급되었다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 4.9 몰의 물이었다.

[0201] 수산화 나트륨 용액을 음극 측을 통해 0.653 kg/h의 질량 유량으로 펌프 주입하였다. 음극 측 내로 공급된 수산화 나트륨 용액의 농도는 30.0 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 회수된 수산화 나트륨 용액은 31.5%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 0.189 kg/h의 31.5% 농도 알칼리가 회수되었고, 나머지는 0.0312 kg/h의 물로 보충하여 음극 요소로 재순환하였다.

[0202] DPC 반응 폐수로부터 반응한 염화 나트륨 분율은 34.4%였다.

[0203] 상기 실시예들은, 삼투 막 증류에 의하여 농도를 증가시킨 후, DPC 제조 방법으로부터 폐수 용액 중 염화 나트륨의 실질적으로 더 높은 정도의 전기분해로의 재순환이 이루어지며, 알칼리 용액에 의해 회수된 물이 DPC 제조 단계에서 알칼리 금속 수산화물의 제조에서 절약될 수 있음을 보여준다.

도면

도면1

