



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0106331
 (43) 공개일자 2010년10월01일

(51) Int. Cl.
C07C 68/08 (2006.01) *C07C 69/96* (2006.01)
C01D 3/06 (2006.01) *C25B 1/34* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2010-7012313
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2008년11월22일
 심사청구일자 없음
 (85) 번역문제출일자 2010년06월04일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/009910
 (87) 국제공개번호 WO 2009/071211
 국제공개일자 2009년06월11일
 (30) 우선권주장
 10 2007 058 701.7 2007년12월06일 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 10 항

(54) 디아릴 카르보네이트의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 생성된 알칼리 금속 염화물 함유 공정 폐수의 전기분해와 조합된 디아릴 카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 방법은 특히 디아릴 카르보네이트의 제조로부터 얻어진 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 전기분해에서의 개선된 이용을 가능하게 한다.

(72) 발명자

레흐너, 요한

독일 47906 쾰펜 프리드리히-크라머-스트라쎄 2

베버, 라이너

독일 51519 오펜탈 포르스트스트라쎄 15아

부츠, 마르크

벨기에 베-2570 두펠 보스스트라트 46

판덴 아인데, 요한

벨기에 베-9052 즈비나르데 헤케르스 81

특허청구의 범위

청구항 1

- a) 염소를 일산화탄소와 반응시켜 포스겐을 제조하는 단계,
- b) 단계 a)에 따라 형성된 포스겐을 염기 및 임의로는 염기성 촉매의 존재하에 1종 이상의 모노페놀과 반응시켜 디아틸 카르보네이트 및 알칼리 금속 염화물 함유 용액을 형성하는 단계,
- c) 단계 b)에서 형성된 디아틸 카르보네이트를 분리하고 후처리하는 단계,
- d) 단계 c)에 따라 남아있는 알칼리 금속 염화물 함유 용액을, 특히 이 용액을 증기로 스트리핑하고, 이를 흡착제, 특히 활성탄으로 처리함으로써 용매 잔류물 및 임의로는 촉매 잔류물로부터 분리하고, 여기서 흡착제에 의한 처리 이전에 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 pH를 8 이하로 조절하는 단계,
- e) d)로부터의 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부를 전기화학적으로 산화시키고 염소, 알칼리 용액 및 임의로는 수소를 형성하는 단계, 및
- f) 단계 e)에 따라 제조된 염소의 적어도 일부를 단계 a)에 따른 포스겐의 제조에 재순환시키는 단계 및/또는
- g) 단계 e)에 따라 제조된 알칼리 용액의 적어도 일부를 단계 b)에 따른 디아틸 카르보네이트의 제조에 재순환시키는 단계를 포함하고,

단계 b)에서 제조된 알칼리 금속 염화물 함유 용액이 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 18 내지 25 중량%의 알칼리 금속 염화물 함량을 갖고/갖거나 단계 d)에서 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부를 단계 b)로 재순환시키는 것을 특징으로 하는, 디아틸 카르보네이트를 제조하고 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부를 하부스트림 알칼리 금속 염화물 전기분해에서 처리하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계 b)에서 염기가 알칼리 금속 함유 염기, 바람직하게는 나트륨 함유 염기이고, 상기 알칼리 금속 함유 염기 및 모노페놀을, 알칼리 금속 함유 염기 및 모노페놀의 생성된 용액 중 나트륨 페놀레이트 함량이 상기 용액의 총 중량을 기준으로 31 내지 40 중량%의 나트륨 페놀레이트이도록 하는 양으로 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 d)에서 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 80 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하를 단계 b)로 재순환시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, d)로부터의 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부의 전기화학적 산화를 음극으로서 기체 확산 전극을 사용하여 수행하여 염소 및 수산화나트륨 용액을 형성하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, d)로부터의 정제된 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부를 염소, 수산화나트륨 용액 및 임의로는 수소의 제조를 위해 막 전기분해의 염수 회로에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 알칼리 금속 염화물의 농도를 증가시키기 위해 전기분해 e)에서 추가의 알칼리 금속 염화물을 알칼리 금속 염화물 함유 용액에 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 d)에서 흡착제에 의한 처리 이전에, 알칼리 금속 염화물 함유

용액의 pH를, 특히 염산 또는 염화수소를 사용하여 7 미만으로 조절하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 전기분해 e)에서 이온-교환 막을 사용하고, 그의 나트륨 1몰 당 물 운반량이 나트륨 1몰 당 4몰 초과와 H₂O, 바람직하게는 나트륨 1몰 당 5.5 내지 6.5몰의 H₂O인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 b)에서의 모노페놀이 페놀, C₁-C₉-알킬페놀, 특히 크레졸, p-tert-부틸페놀, p-큐밀페놀, p-n-옥틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-n-노닐페놀 및 p-이소노닐페놀, 할로페놀, 특히 p-클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, p-브로모페놀 및 2,4,6-트리브로모페놀, 특히 바람직하게는 페놀인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 전기분해 e)에서, 전지에서 막의 표면적보다 큰 표면적을 갖는 양극을 사용하는 것을 특징으로 하는 방법.

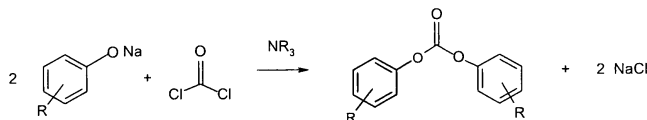
명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 공정 폐수의 전기분해와 조합된 디아릴 카르보네이트의 제조 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명에 따른 방법은 디아릴 카르보네이트의 제조에서 얻어진 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 전기분해에서의 개선된 이용을 가능하게 한다.

배경기술

[0002] 디아릴 카르보네이트(들)의 제조는 통상적으로 포스겐의 제조, 및 계면에 알칼리 및 염기성 질소 촉매 존재하에 비활성 용매 중에서의 모노페놀과 포스겐의 후속 반응에 의한 연속 공정에 의해 수행된다.



[0003]

[0004] 예를 들어 상 계면 공정에 의한, 디아릴 카르보네이트의 제조는 문헌에, 예를 들어 문헌 [Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pp. 50/51]에 원칙적으로 기재되어 있다.

[0005] US-A-4 016 190에는 65°C를 초과하는 온도에서 수행되는 디아릴 카르보네이트의 제조 방법이 기재되어 있다. 이 방법에서의 pH는 처음에는 낮은 값(pH 8 내지 9)으로, 그 후에는 높은 값(10 내지 11)으로 설정된다.

[0006] 혼합, 및 좁은 온도 및 pH 프로파일의 유지, 및 또한 생성물의 단리를 개선하는 것에 의한 공정의 최적화가 EP 1 219 589 A1, EP 1 216 981 A2, EP 1 216 982 A2 및 EP 784 048 A1에 기재되어 있다.

[0007] 그러나, 상기 알려진 방법에서, 환경을 오염시킬 수 있고 유출물 처리 플랜트에 증가된 폐수 문제를 일으킬 수 있는 이들 공정의 폐수에서의 높은 잔류 페놀가는 복잡한 정제 작업이 필요하도록 한다. 예를 들어, WO 03/070639 A1에는 메틸렌 클로라이드를 이용한 추출에 의한 폐수 중 유기 불순물의 제거가 기재되어 있다.

[0008] 통상적으로, 알칼리 금속 염화물 함유 용액, 바람직하게는 염화나트륨 함유 용액은 용매 및 유기 잔류물을 제거한 다음 폐기해야 한다.

[0009] 그러나, 염화나트륨 함유 폐수의 정제는 EP 1 200 359 A1 또는 US-A-6 340 736에 따라 오존분해에 의해 처리할 수 있으므로 염화나트륨 전기분해에 사용하기에 적합하다는 것이 알려져 있다. 오존분해의 단점은 이 공정이 매우 고비용이라는 것이다.

[0010] EP 541 114 A2에 따르면, 염화나트륨 함유 폐수 스트림을 증발시켜 물을 완전히 제거하고, 유기 불순물을 갖는 남아있는 염을 열 처리하면, 유기 성분이 분해된다. 여기에서 적외선 방사를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 상기 방법의 단점은 물이 완전히 증발되어야 하므로, 공정이 경제적으로 수행될 수 없다는 것이다.

[0011] WO 03/70639 A1에 따르면, DPC 제조로부터의 폐수가 추출에 의해 정제된 후 염화나트륨 전기분해에 공급된다. 그러나, 기재된 방법에 의해서는, 폐수와 함께 보다 높은 공급률로 전기분해에 도입되는 물이 염화나트륨 전기분해의 수분 평형을 어긋나게 할 수 있으므로, DPC 제조의 폐수로부터 최대 26%의 염화나트륨만이 회수될 수 있다.

[0012] DPC 제조에서 얻어지는 알칼리 금속 염화물 함유 용액, 바람직하게는 염화나트륨 함유 용액은 전형적으로 13 내지 17 중량%의 알칼리 금속 염화물 함량, 바람직하게는 염화나트륨 함량을 갖는다. 상기 방식으로는, 용액에 존재하는 전체 알칼리 금속 염화물을 회수할 수 없다. 17 중량%의 알칼리 금속 염화물 농도에서, 나트륨 1 몰 당 물 3.5 몰의 물 운반을 나타내는 시판되는 이온-교환 막을 이용하는 표준 알칼리 금속 염화물 전기분해, 바람직하게는 표준 염화나트륨 전기분해에서, 염화나트륨 함유 용액으로부터 약 23%의 염화나트륨만이 사용될 수 있다. 약 25 중량%의 포화 염화나트륨 용액으로 농축시켜도 염화나트륨 함유 용액에 함유된 염화나트륨의 재순환율은 단지 38%이다. 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 완전한 재순환은 지금까지 알려져 있지 않다. WO 01/38419 A1에 따르면, 염화나트륨 함유 용액을 열 공정에 의해 증발시켜, 고도로 농축된 염화나트륨 용액을 전기분해 전지에 공급할 수 있다. 그러나, 증발은 에너지 집약적이고 고비용이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기 기재한 선행기술로부터 비롯된, 본 발명의 목적은 고순도 및 양호한 수율로 생성물을 전달하고 이와 동시에 디아릴 카르보네이트 제조로부터 얻어진 알칼리 금속 염화물 함유 공정 폐수액으로부터 알칼리 금속 염화물을 최대로 재순환시킴으로써 하수 처리 플랜트에서의 환경 오염 및/또는 폐수 문제를 줄일 수 있는 디아릴 카르보네이트의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 특히, 재순환에서, 염소 및 알칼리 용액, 바람직하게는 수산화나트륨 용액, 및 임의로는 수소가 형성되는 알칼리 금속 염화물, 바람직하게는 염화나트륨의 반응은 최소한의 에너지 사용으로 수행하여 자원을 보존해야 한다는 점을 고려해야 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 놀랍게도, 염기 및 임의로는 염기성 촉매의 존재 하에 비활성 용매 중에서 모노페놀 및 포스겐의 반응에 의한 디아릴 카르보네이트의 제조에서, 디아릴 카르보네이트의 제조로부터 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액이, 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 18 내지 25 중량%의 알칼리 금속 염화물 함량을 갖는 경우에, 디아릴 카르보네이트의 제조로부터 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 클로르-알칼리 전기분해에서의 개선된 이용이 달성될 수 있다는 것이 밝혀졌다. 디아릴 카르보네이트의 제조에서 얻어진 알칼리 금속 염화물 함유 용액 중 18 내지 25 중량%의 알칼리 금속 염화물 함량은 먼저, 염기의 존재 하에 모노페놀 및 포스겐의 반응에서, 모노페놀 및 알칼리 금속 함유 염기를, 생성되는 알칼리 금속 함유 염기 및 모노페놀의 용액 중 나트륨 페놀레이트 함량이 선택된 특정 범위, 바람직하게는 용액의 총 중량을 기준으로 31 내지 40 중량%의 나트륨 페놀레이트이도록 하는 양으로 사용함으로써 본 발명에 따라 달성될 수 있다. 또한, 또는 별법으로, 디아릴 카르보네이트의 제조에서 얻어진 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부를, 예를 들어 사용되는 임의의 물을 대체하여 디아릴 카르보네이트의 제조에 재순환시켜, 디아릴 카르보네이트의 제조에서 얻어진 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 농도를 18 내지 25 중량%의 알칼리 금속 염화물 함량으로 달성할 수 있다.

발명의 효과

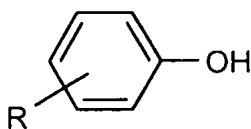
[0016] 디아릴 카르보네이트의 제조에서의 출발 용액 중 나트륨 페놀레이트 함량의 증가는 디아릴 카르보네이트의 후속적인 발열적 형성에서, 증가된 에너지 발생 및 이에 따른 증가된 부산물 형성을 초래하므로 놀랍다. 또한, 예를 들어 사용되는 물을 대체함으로써 염화나트륨 함유 용액을 디아릴 카르보네이트 제조에 재순환시키는 데에 있어서, 출발 물질 용액 중 알칼리 금속 염화물의 존재로 인해, 페놀 용해도의 감소 및 이에 상응하는 침전이 예상된다. 놀랍게도, 이들은 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 18 내지 25 중량%의 알칼리 금속 염화물 함량의 본 발명에 따른 선택된 범위 내에서 관찰되지 않았다. 대조적으로, 본 발명에 따른 방법은

놀랍게도 디아릴 카르보네이트 제조의 반응 폐수에 함유된 알칼리 금속 염화물의 상당히 많은 분획의 전기분해에 의한 재순환 가능성, 및 이에 따른 이의 이용 가능성을 제공한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 본 발명은
- [0018] a) 염소를 일산화탄소와 반응시켜 포스겐을 제조하는 단계,
- [0019] b) 단계 a)에 따라 형성된 포스겐을 염기 및 임의로는 염기성 촉매의 존재 하에 1종 이상의 모노페놀과 반응시켜 디아릴 카르보네이트 및 알칼리 금속 염화물함유 용액을 형성하는 단계,
- [0020] c) 단계 b)에서 형성된 디아릴 카르보네이트를 분리하고 후처리하는 단계,
- [0021] d) 단계 c)에 따라 남아있는 알칼리 금속 염화물 함유 용액을, 특히 이 용액을 증기로 스트리핑하고, 이를 흡착제, 특히 활성탄으로 처리하여 용매 잔류물 및 임의로는 촉매 잔류물로부터 분리하고, 여기서 흡착제에 의한 처리 전에 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 pH를 8 이하로 조절하는 단계,
- [0022] e) 단계 d)로부터의 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부를 전기화학적으로 산화시키고 염소, 알칼리 용액 및 임의로는 수소를 형성하는 단계, 및
- [0023] f) 단계 e)에 따라 제조된 염소의 적어도 일부를 단계 a)에 따른 포스겐의 제조에 재순환시키는 단계 및/또는
- [0024] g) 단계 e)에 따라 제조된 알칼리 용액의 적어도 일부를 단계 b)에 따른 디아릴 카르보네이트의 제조에 재순환시키는 단계를 포함하고,
- [0025] 단계 b)에서 제조된 알칼리 금속 염화물 함유 용액이 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 18 내지 25 중량%의 알칼리 금속 염화물 함량을 갖고/갖거나 단계 d)에서 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부를 단계 b)로 재순환시키는 것을 특징으로 하는, 디아릴 카르보네이트를 제조하고 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부를 하부스트립 알칼리 금속 염화물 전기분해에서 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0026] 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 하고 본 발명에 따른 방법에서 전기분해에 바람직한, 증가된 알칼리 금속 염화물 함량 18 내지 25 중량%, 단계 b)에서 염기가 알칼리 금속 함유 염기, 바람직하게는 나트륨 함유 염기이고, 상기 알칼리 금속 함유 염기 및 모노페놀이, 알칼리 금속 함유 염기 및 모노페놀의 생성된 용액 중 나트륨 페놀레이트 함량이 상기 용액의 총 중량을 기준으로 31 내지 40 중량%의 나트륨 페놀레이트가 되도록 하는 양으로 사용되고/되거나 단계 d)에서 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부가 단계 b)로 재순환됨으로써 달성될 수 있다. 이 경우에, 바람직하게는 단계 d)에서 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 80 중량% 이하, 바람직하게는 50 중량% 이하가 단계 b)로 재순환될 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 d)에서 생성되는 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 적어도 일부가 단계 b)로 재순환되는 경우에, 단계 c)에 따른 디아릴 카르보네이트의 후처리로부터의 세척수와 적어도 일부 조합된, 단계 c)에 따라 남아있는 알칼리 금속 염화물 함유 용액은 단계 d)에서 사용될 수 있다. 이 절차는 세척상의 완전 폐기를 피할 수 있다는 추가 이점을 제공한다.
- [0028] 바람직하게는, 단계 b)에서, 나트륨 페놀레이트 31 내지 40 중량%의 알칼리 금속 함유 염기 및 모노페놀의 생성된 용액 중 나트륨 페놀레이트 함량은 모노페놀을 14 내지 21 중량% 농도의 알칼리 금속 함유 염기, 특히 나트륨 함유 염기와 반응시켜 달성된다.
- [0029] 새로운 방법에서 사용하기에 특히 적합한 모노페놀은 하기 화학식 I의 페놀이다.

[0030] [화학식 I]



- [0031]
- [0032] 식 중,

- [0033] R은 수소, 할로젠, 또는 분지형 또는 비분지형 C₁- 내지 C₉-알킬 라디칼 또는 알콕시카르보닐 라디칼이다.
- [0034] 본 발명의 문맥에서, C₁-C₉-알킬은 예를 들어 바람직하게는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, 1-메틸부틸, 2-메틸부틸, 3-메틸부틸, 네오펜틸, 1-에틸프로필, 시클로헥실, 시클로펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, 이소옥틸, n-노닐, 이소노닐이다.
- [0035] 본 발명의 문맥에서 할로젠은 예를 들어 바람직하게는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이고, 바람직하게는 염소 또는 브롬이다.
- [0036] 이에 따라 바람직하고 적합한 모노페놀은 페놀, 알킬페놀, 예컨대 크레졸, p-tert-부틸페놀, p-큐밀페놀, p-n-옥틸페놀, p-이소옥틸페놀, p-n-노닐페놀 및 p-이소노닐페놀, 할로페놀, 예컨대 p-클로로페놀, 2,4-디클로로페놀, p-브로모페놀 및 2,4,6-트리브로모페놀 또는 살리실산 메틸 에스테르이다. 페놀이 특히 바람직하다.
- [0037] 모노페놀과 포스겐의 반응에 적합한 염기는, 예를 들어 알칼리 금속 염, 바람직하게는 알칼리 금속 히드록시드, 예컨대 Na, K 또는 Li 히드록시드, 특히 바람직하게는 수산화나트륨 용액이다. 이 염기는 본 발명에 따른 방법에서 바람직하게는 14 내지 21 중량% 농도의 수용액으로 사용된다.
- [0038] 단계 b)에서의 반응은 염기성 촉매, 예컨대 3급 아민, N-알킬피페리딘 또는 오늄 염에 의해 촉진될 수 있다. 질소성 촉매가 바람직하다. 트리부틸아민, 트리에틸아민 및 N-에틸피페리딘이 특히 바람직하다.
- [0039] 사용된 염기성 촉매는 개방된-사슬형 또는 고리형일 수 있고, 트리에틸아민 및 에틸피페리딘이 특히 바람직하다. 상기 촉매는 본 발명에 따른 방법에서 바람직하게는 1 내지 55 중량% 농도의 용액으로 사용된다.
- [0040] 본 발명의 문맥에서, 오늄 염은 바람직하게는 NR₃X와 같은 화합물을 의미하고, 여기서 라디칼 R은 서로 독립적으로 H 및/또는 알킬 및/또는 아릴 라디칼일 수 있고 X는 음이온, 예컨대 클로라이드, 브로마이드 또는 요오다이드이다.
- [0041] 포스겐은 단계 b)에서 액체 상태, 기체 상태 또는 비활성 용매 중에 용해된 상태로 사용될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 방법 중 단계 b)에서, 바람직하게 사용가능한 비활성 유기 용매는 바람직하게는 방향족 용매, 할로겐화된, 보다 바람직하게는 염소화된 지방족 또는 방향족 용매, 또는 이들의 혼합물이다. 이들은 예를 들어 톨루엔, 디클로로메탄, 다양한 디클로로에탄 및 클로로프로판 화합물, 클로로벤젠 및 클로로톨루엔 또는 이들의 혼합물이다. 디클로로메탄이 특히 바람직하다.
- [0043] 본 발명에 따른 방법 중 단계 b)에서 제조되는 디아릴카르보네이트는 바람직하게는 하기 화학식 II의 것이다.
- [0044] [화학식 II]
-
- [0045]
- [0046] 상기 식 중, R은 화학식 I에 대해 기재한 의미를 갖는다. 특히 바람직하게는, 디페닐 카르보네이트가 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된다.
- [0047] 단계 b)에 대한 반응 절차는 바람직하게는 연속적으로 수행되며, 특히 바람직하게는 다량의 역혼합 없이 플러그 유동에서 수행된다. 이는 예를 들어 관형 반응기에서 달성될 수 있다. 2개의 상(수성상 및 유기상)의 혼합은 예를 들어 내장형 파이프 배플, 정적 혼합기 및/또는 펌프에 의해 수행될 수 있다.
- [0048] 단계 b)에 따른 반응은 특히 바람직하게는 2 단계로 수행된다.
- [0049] 바람직한 방법의 제1 단계에서, 반응은 출발 물질 포스겐, 바람직하게는 초기에 포스겐을 위한 용매로 작용하는 1종 이상의 비활성 유기 용매, 및 바람직하게는 염기 용액에, 바람직하게는 알칼리 용액에 미리 용해된 모노페놀을 조합함으로써 개시된다. 제1 단계에서의 체류 시간은 전형적으로 2초 내지 300초, 특히 바람직하게는 4초 내지 200초의 범위이다. 제1 단계의 pH는, 바람직하게는 pH가 11.0 내지 12.0, 바람직하게는 11.2 내지 11.8, 특히 바람직하게는 11.4 내지 11.6의 범위 내이도록, 염기(바람직하게는 알칼리 용액)/모노페놀/포스겐의 비에 의해 조절된다. 제1 단계의 반응 온도는 냉각에 의해 바람직하게는 40℃ 미만, 특히 바람직하게는 35℃ 이하로

유지된다.

- [0050] 바람직한 방법의 제2 단계에서, 디아릴 카르보네이트를 형성하기 위한 반응이 완결된다. 바람직한 방법에서의 체류 시간은 1분 내지 2시간, 바람직하게는 2분 내지 1시간, 매우 특히 바람직하게는 3분 내지 30분이다. 바람직한 방법의 제2 단계는, 연속 공정에서 바람직하게는 원칙적으로 알려진 방법에 의해 온라인으로 측정되는 pH의 일정한 모니터링 및 알칼리 용액의 첨가에 의한 pH의 상응하는 조절에 의해 제어된다. 공급되는 염기, 바람직하게는 알칼리 용액의 양은, 특히 제2 공정 단계에서의 반응 혼합물의 pH가 7.5 내지 10.5, 바람직하게는 8 내지 9.5, 매우 특히 바람직하게는 8.2 내지 9.3의 범위내 이도록 설정된다. 제2 단계의 반응 온도는 냉각에 의해 바람직하게는 50℃ 미만, 특히 바람직하게는 40℃ 미만, 매우 특히 바람직하게는 35℃ 이하로 유지된다. 따라서, 디아릴 카르보네이트를 형성하기 위한 반응이 완료된 직후에, 단계 b)에서 제조된 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 온도는 50℃ 미만, 특히 바람직하게는 40℃ 미만, 매우 특히 바람직하게는 35℃ 이하이다.
- [0051] 본 발명에서 열거되거나, 바람직한 범위로 열거된 일반적인 변수 및/또는 설명은 또한 서로, 즉 각각의 범위 및 목적하는 바람직한 범위들 사이에 조합될 수 있다.
- [0052] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 단계 b)에서 포스젠은 모노페놀에 대해 1:2 내지 1:2.2의 몰비로 사용된다. 비활성 유기 용매는, 반응 후 디아릴 카르보네이트가 유기상을 기준으로 5 내지 50 중량% 농도의 용액, 바람직하게는 20 내지 45 중량% 농도의 용액으로 존재하도록 첨가된다.
- [0053] 임의로 사용된 촉매는 바람직하게는 사용된 모노페놀을 기준으로 0.0001 몰 내지 0.1 몰의 양으로 첨가된다.
- [0054] 반응 b) 후, 단계 c)에서, 바람직하게는 디아릴 카르보네이트를 함유하는 유기상을 통상적으로 수성 액체로 세척하고, 각각의 세척 작업 후 수성상으로부터 가능한 한 완전히 분리한다. 세척액으로서, 촉매 분리용 수성 액체, 예를 들어 묽은 무기산, 예컨대 HCl 또는 H₃PO₄가 사용되고, 추가 정제를 위해 탈염수가 사용된다. 세척액 중 HCl 또는 H₃PO₄의 농도는 바람직하게는 0.5 내지 1.0 중량%일 수 있다. 유기상을, 예를 들어 바람직하게는 2회 세척한다.
- [0055] 세척액을 유기상으로부터 분리하는 데에 사용될 수 있는 상 분리 장치는 기본적으로 알려진 분리 용기, 상 분리기, 원심분리기 또는 유수분리기(coalescer), 또는 이들 장치의 조합이다.
- [0056] 여전히 분리되어야 할 용매를 고려하지 않으면, 이 절차는 놀랍게도 99.85%를 초과하는 디아릴 카르보네이트의 높은 순도를 초래한다.
- [0057] 디아릴 카르보네이트의 합성 후, 디아릴 카르보네이트는 제조에 사용된 비활성 유기 용매, 예를 들어 메틸렌 클로라이드 중 용액의 형태로 분리된다.
- [0058] 초고순도의 디아릴 카르보네이트를 얻기 위해, 바람직하게는 용매를 증발시킨다. 증발은 복수의 증발기 단계로 수행될 수 있다. 예를 들어, 이는 직렬로 연결된 하나 이상의 증류 컬럼을 통해 수행되며, 여기서 용매가 디아릴 카르보네이트로부터 분리된다.
- [0059] 상기 정제 단계(들) c)는 예를 들어 증류 동안 바닥 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.
- [0060] 이에 따라, 정제된 디아릴 카르보네이트는 특히 높은 순도 (GC 분석에 따르면 > 99.95%) 및 매우 양호한 에스테르교환 거동을 특징으로 하므로, 이들은 우수한 품질의 폴리카르보네이트의 후속 제조에 적합하다. 용융 에스테르교환 공정에 의해 방향족 올리고/폴리카르보네이트를 제조하는 데에 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.
- [0061] 단계 c)에 따른 분리에서, 상 분리 후에 남아있는 알칼리 금속 염화물 함유 수용액 (이후에 알칼리 금속 염화물 함유 폐수로 지정됨)은 유리하게는 예를 들어 증류 또는 증기 스트리핑에 의해, 쉽게 휘발되는 유기 불순물, 예컨대 합성에서 사용된 유기 용매의 잔류물 및 적절한 경우 촉매 잔류물이 제거된다. 이 경우에, 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 1.5 중량%의 양으로 용해된 알칼리 금속 카르보네이트를 추가로 함유하는, 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 18 내지 25 중량%의 용해된 알칼리 금속 염화물의 높은 함량을 갖는 알칼리 금속 염화물 함유 용액이 남는다. 이들 알칼리 금속 카르보네이트는, 예를 들

어 디아릴 카르보네이트 제조의 부반응인 포스겐의 가수분해에 의해 형성될 수 있다. 또한, 알칼리 금속 염화물 함유 폐수는 유기 화합물, 예를 들어 페놀(예, 비치환 페놀, 알킬페놀)에 의해 오염된다.

- [0062] 후속적으로, 미리정제된 알칼리 금속 염화물 함유 폐수는 흡착제, 바람직하게는 활성탄으로 처리된다. 흡착제에 의한 처리 이전에, 알칼리 금속 염화물 함유 폐수의 pH는 8 이하, 바람직하게는 7 이하로 조절된다.
- [0063] 공정 단계 d)에서 pH의 감소는 바람직하게는 양성자성 산의 첨가를 통해 수행된다. 보다 바람직하게는 공정 단계 d)에서의 pH의 감소는 염산 또는 기체 염화수소를 사용하여 수행된다. 원칙적으로 가능하지만 본 발명의 방법에서는 바람직하지 못한 보다 저렴한 황산의 사용은 pH 감소 시에 형성되는 황산나트륨을 초래할 수 있고, 이 황산나트륨은 후속 전기분해에서 양극액 회로에 축적될 수 있다. 예를 들어, 제조업자의 지시에 따른 이온-교환 막은 양극액에서 특정 황산나트륨 농도까지만 작동되므로, 염산 또는 염화수소가 사용되는 경우 보다 많은 양극액이 배출되어야 하고, 또한 이의 반응 생성물은 유리하게는 바람직한 염화나트륨이다.
- [0064] 단계 d)로부터의 알칼리 금속 염화물 함유 폐수의 적어도 일부 이상은 후속적으로, 염소, 알칼리 용액 및 적절한 경우 수소의 형성과 함께 바람직하게는 알칼리 금속 염화물 전기분해의 형태로 전기화학적으로 산화된다.
- [0065] 알칼리 금속 염화물 전기분해의 공정을 하기에 보다 상세히 기재하였다. 원칙적으로 임의의 알칼리 금속 염화물(특히 LiCl, NaCl, KCl)이 상기 기재한 바와 같이, 공정에서 사용될 수 있으므로, 하기 설명은 염화나트륨의 전기분해에 대한 예시로 간주되어야 한다. 그러나, 본 발명에 따른 방법의 선행 단계에서 염화나트륨 또는 수산화나트륨 용액을 사용하는 것이 바람직하므로, 염화나트륨의 전기분해는 또한 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태이다.
- [0066] 통상적으로, 예를 들어 염화나트륨 함유 용액의 전기분해를 위해 막 전기분해 공정이 사용된다 (문헌 [Peter Schmittinger, CHLORINE, Wiley-VCH Verlag, 2000] 참조). 이 경우에, 둘로 나누어지고, 양극을 갖는 양극 챔버 및 음극을 갖는 음극 챔버로 구성된 전기분해 전지가 사용된다. 양극 챔버 및 음극 챔버는 이온-교환 막에 의해 분리된다. 통상적으로 300 g/l를 초과하는 염화나트륨 농도를 갖는 염화나트륨 함유 용액이 양극 챔버 내에 도입된다. 양극에서, 클로라이드 이온은 염소로 산화되고, 이는 감소 염화나트륨 함유 용액과 함께 전지로부터 수행된다. 나트륨 이온은 전기장의 작용 하에 이온-교환 막을 통해 음극 챔버로 이동된다. 상기 이동 동안, 각 1몰의 나트륨은 막에 따라 3.5 내지 4.5 몰의 물과 함께 이동된다. 이는 물이 감소된 양극액을 초래한다. 양극액과는 대조적으로, 음극 측에서는 물의 전기분해에 의해 물이 소비되어 히드록시드 이온 및 수소가 형성된다. 나트륨 이온과 함께 음극액으로 운반되는 물은, 30%의 유입물 농도 및 4 kA/m²의 전류 밀도에서, 배출물 중 수산화나트륨 농도를 31 내지 32 중량%로 유지하기에 충분하다. 음극 챔버에서, 물은 전기화학적으로 환원되어 히드록시드 이온 및 수소가 형성된다.
- [0067] 별법으로, 산소가 전자와 반응하여 히드록시드 이온을 형성하고 수소가 형성되지 않는 기체 확산 전극이 음극으로 사용될 수도 있다. 이온-교환 막을 통해 음극 챔버 내로 이동된 나트륨 이온과 함께, 히드록시드 이온은 수산화나트륨 용액을 형성한다. 통상적으로, 30 중량%의 농도를 갖는 수산화나트륨 용액이 음극 챔버 내에 공급되고, 31 내지 32 중량%의 농도를 갖는 수산화나트륨 용액이 제거된다. 통상적으로 수산화나트륨 용액이 50 중량% 농도의 알칼리 용액으로 보관 또는 운반되므로, 본 발명의 목적은 가능한 한 높은 수산화나트륨 용액 농도를 달성하는 것이다. 그러나, 시판되는 막은 현재 32 중량%를 초과하는 농도를 갖는 알칼리 용액에 대해 안정하지 못하므로, 제조된 수산화나트륨 용액은 후속적으로 열 증발에 의해 농축되어야 한다.
- [0068] 본 발명에 따른 방법에서 염화나트륨의 전기분해의 경우, 염화나트륨 함유 폐수의 사용을 통해 양극액 내로 추가의 물이 도입되지만, 물은 막을 통해 음극액 내로 배출된다. 음극액으로 운반될 수 있는 것보다 많은 물이 염화나트륨 함유 용액을 통해 도입되는 경우, 상기 양극액은 염화나트륨이 감소되어, 더 이상 전기분해가 연속적으로 수행될 수 없다. 매우 낮은 염화나트륨 농도에서, 산소 형성의 부반응이 개시될 것이다.
- [0069] 최대량의 염화나트륨 함유 용액을 염화나트륨의 전기분해로 경제적으로 공급하기 위해, 막을 통한 물의 운반을 증가시키는 것이 유용할 수 있다. 이는 US-A-4025405에 기재된 바와 같이, 적합한 막의 선택에 의해 수행될 수 있다. 증가된 물 운반의 효과는, 알칼리 용액 농도의 유지를 위한 통상적인 물의 첨가가 생략될 수 있다는 것이다.
- [0070] US-A-3 773 634에 따르면, 막을 통한 다량의 물 운반 시에, 전기분해는 31 내지 43 중량%의 알칼리 용액 농도 및 120 내지 250 g/l의 염화나트륨 농도가 사용되는 경우에 수행될 수 있다.
- [0071] 두 공정의 단점은 이들 공정의 보다 낮은 수율이다.

- [0072] 본 발명의 방법에 따라, 염화나트륨 함유 폐수의 분리 c)는 상 분리에 의해 수행된다. 후속적으로, 단계 d)에서 사용된 용매 및 임의의 촉매는, 특히 증기에 의한 스트리핑, 및 또한 pH 조절 후 흡착제에 의한 처리에 의해 제거된다. 이후에, 알칼리 금속 염화물 함유 폐수는 전기분해 e)에 직접적으로 공급될 수 있다.
- [0073] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 알칼리 금속 염화물 농도를 증가시키기 위해, 물이 농축 공정을 통해 알칼리 금속 염화물 함유 폐수로부터 추가로 회수될 수 있다. 따라서, 전기분해 e) 이전에, d)로부터의 알칼리 금속 염화물 함유 용액이 막 증류 공정 또는 역삼투에 의해 농축되는 것을 특징으로 하는 방법이 바람직하다. 디아틸 카르보네이트 제조에서, 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 17 중량% 이하의 알칼리 금속 염화물 함량을 갖는 알칼리 금속 염화물 함유 폐수가 관찰되는 공정들과 비교하여, 본 발명에 따른 방법에서는 동일한 알칼리 금속 염화물 농도를 달성하기 위해 농축 공정에 의해 제거되어야 하는 물이 상당히 줄었다.
- [0074] 상기 경우에, 예를 들어 역삼투, 또는 특히 바람직하게는 막 증류 또는 막 접촉기(문헌 [MELIN; RAUTENBACH, Membranverfahren [membrane processes]; SPRINGER, BERLIN, 2003] 참조)를 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 전기분해 전지의 작업 및 농축 공정의 조합에 의해, 이론적으로 염화나트륨이 100%까지 폐수로부터 회수될 수 있다.
- [0075] 본 발명에 따른 방법의 추가의 바람직한 실시양태에서, 디아틸 카르보네이트 제조의 알칼리 금속 염화물 함유 폐수는 고체 알칼리 금속 염화물에 의해 농축되고 알칼리 금속 염화물 전기분해에 공급된다. 본 발명에 따른 방법의 상기 바람직한 실시양태에 의해, 디아틸 카르보네이트 제조의 폐수로부터의 알칼리 금속 염화물의 50% 초과가 재순환될 수 있고 이에 따라 재사용될 수 있다. 그러나, 이는 염소 및 알칼리 용액이 디아틸 카르보네이트 제조에만 사용되지 않는다는 것을 가정한다. 디아틸 카르보네이트 제조에서, 알칼리 금속 염화물 함유 용액의 총 중량을 기준으로 17 중량% 이하의 알칼리 금속 염화물 함량을 갖는 알칼리 금속 염화물 함유 폐수가 관찰되는 공정들과 비교하여, 본 발명에 따른 방법에서는 농축을 위해 상당히 감소된 고체 알칼리 금속 염화물의 첨가가 요구된다.
- [0076] 본 발명에 따른 방법은 또한 알칼리 금속 염화물 전기분해를 사용하여 수행될 수 있고, 여기서 음극에서 수소가 생성되지 않지만 음극은 산소가 히드록시드 이온으로 환원되는 기체-확산 전극에 의해 대체된다. 예를 들어 일체된 부위에서, 수소가 화학 반응에 필요하지 않은 경우에, 자동적으로 제조되는 생성물인 수소를 방지할 수 있다. 상기 이점은 기체-확산 전극이 사용되는 경우에 보다 낮은 전기분해 전압으로 인해 전기분해에서 에너지를 절약할 수 있다는 것이다.
- [0077] 알칼리 금속 염화물 전기분해는 통상적으로, 전지로부터 이동되는 알칼리 금속 염화물 용액의 알칼리 금속 염화물 농도가 100 내지 280 g/l 사이의 염화나트륨이고/이거나 전지 외부로 이동되는 알칼리 용액의 농도가 13 내지 33 중량% 이도록 수행되어야 한다. 보다 낮은 전압에서 전지를 작동시킬 수 있는 농도가 특히 바람직하다. 이를 위해, 전지의 외부로 이동되는 알칼리 금속 염화물 용액의 농도는 바람직하게는 110 내지 220 g/l 사이의 알칼리 금속 염화물이 되어야 하고/하거나 전지의 외부로 이동되는 알칼리 용액의 농도는 20 내지 30 중량%가 되어야 한다. 본 발명에 따른 방법의 바람직한 실시양태에서, 알칼리 금속 염화물 전기분해는 전지의 외부로 이동되는 알칼리 금속 염화물 용액이 200 g/l 미만의 NaCl 농도를 갖도록 수행된다. 그와 더불어, 전지로부터 흘러나오는 알칼리 용액 농도는 30 중량% 미만일 수 있다.
- [0078] 막을 통한 물의 운반은 작업 변수 뿐만 아니라 사용되는 막의 종류에도 의존한다. 본 발명의 방법에 따르면, 바람직하게는 본 발명에 따른 염화나트륨 및 알칼리 용액 농도의 조건 하에, 나트륨 1 몰 당 4.5 물을 초과하는 물의 막을 통한 물 운반을 가능하게 하는 이온-교환 막이 사용된다.
- [0079] 상기 경우에 전류 밀도는 막 면적에 따라 산출되며, 특히 2 내지 6 kA/m²이다. 특히 바람직하게는, 비교적 큰 표면적을 갖는 양극이 사용된다. 비교적 큰 표면적을 갖는 양극은 물리적 표면적이 기하학적인, 즉 투영된 표면적보다 상당히 크다는 것을 의미한다. 비교적 큰 표면적을 갖는 양극은 예를 들어 발포체-유사 또는 펠트-유사 구조를 갖는 전극이다. 이로써, 매우 큰 전극 표면적이 양극에 제공되고 국소적 전류 밀도가 크게 감소된다. 양극의 표면적은 바람직하게는, 전극의 물리적 표면적을 기준으로 국소적 전류 밀도가 3 kA/m² 미만 이 되도록 선택될 수 있다. 표면적이 넓을수록 국소적 전류 밀도는 낮아지고, 선택될 수 있는 염수 중 알칼리 금속 염화물 농도가 낮아지며, 재순환될 수 있는 폐수로부터의 알칼리 금속 염화물의 분율이 높아진다.
- [0080] 알칼리 금속 염화물 함유 폐수의 pH는 전기분해 e) 이전에, 바람직하게는 7 미만, 특히 바람직하게는 0.5 내지

6이어야 한다. pH 조절은 양성자 산, 바람직하게는 염산 또는 기체 염화수소를 첨가하여 수행될 수 있다.

[0081] 전기분해에 사용되는 이온-교환 막은 바람직하게는 나트륨 1 몰 당 4.0 몰을 초과하는 H₂O, 특히 바람직하게는 나트륨 1 몰 당 5.5 내지 6.5 몰의 H₂O의 나트륨 1 몰 당 물 운반을 나타내야 한다.

[0082] 상기 방법은 바람직하게는 전기분해 e)가 70 내지 100℃, 바람직하게는 80 내지 95℃의 온도에서 수행되도록 수행된다.

[0083] 전기분해는 1 내지 1.4 bar의 절대 압력에서, 바람직하게는 1.1 내지 1.2 bar에서 수행된다. 양극 챔버와 음극 챔버 사이의 압력 조건은 특히, 음극 챔버에서의 압력이 양극 챔버에서의 압력보다 높도록 선택된다. 음극 챔버와 양극 챔버 사이의 압력차는 특히 바람직한 방법에서 20 내지 150 mbar, 바람직하게는 30 내지 100 mbar이어야 한다.

[0084] 낮은 알칼리 금속 염화물 농도에서, 특정 양극 코팅이 또한 사용될 수 있다. 특히, 양극의 코팅은 산화루테튬 이외에, 원소 주기율표의 제7 및 제8 부족의 다른 귀금속 성분을 함유할 수도 있다. 예를 들면, 양극 코팅은 팔라듐 화합물로 도핑될 수 있다. 또한, 다이아몬드를 기재로 하는 코팅이 사용될 수 있다.

[0085] 알려진 방법에 따른 디페닐 카르보네이트 제조 (DPC 제조)로부터 통상적으로 얻어진 염화나트륨 함유 용액 (염화나트륨 함유 폐수)은 17 중량% 이하의 염화나트륨 함량을 갖되, 이는 반응 폐수이다. 상기 반응 폐수가 단계 c)에 따른 후처리로부터의 세척수와 추가로 조합되는 경우, NaCl 농도는, 예를 들어 단지 약 13 중량%이다. 전기분해가 DPC 제조를 위한 염소 및 수산화나트륨 용액만을 제공하는 경우, 염화나트륨 함유 폐수의 소량 부분만이 전기분해에 사용될 수 있다. 예를 들어, 통상의 이온-교환 막 및 염화나트륨 전기분해의 표준 작업 변수에 의해, 17 중량% 농도의 염화나트륨 함유 DPC 폐수 중 최대 26%의 염화나트륨만이 사용될 수 있다. NaCl 전기분해의 표준 작업 변수는 200 내지 240 g/l의 배출물 중 염소 농도 및 31 내지 32 중량%의 NaOH 농도이다. 따라서 제조된 염화나트륨의 완전한 재순환은 이제까지 가능하지 않았다. 염화나트륨이 매우 저렴한 생성물로서 입수가 가능하므로, 물의 열 증발에 의한 농축은 현재 경제적이지 않다.

[0086] 본 발명에 따른 방법을 사용하여, 18 내지 25 중량%의 NaCl 함량에서 생성되는 폐수로부터의 염화나트륨 중 26%를 상당히 초과하는 양이 재순환될 수 있되, 염화나트륨 전기분해는 DPC 제조를 위한 염소 및 수산화나트륨 용액만을 제공한다. 통상적으로, 염화나트륨 전기분해는 다수의 염소 소비원을 갖는 일체된 화학적 부위에서 수행되어, 재순환을 위한 염화나트륨 함유 용액이 모든 소비원에 의해 제공되지 않는다. 또한, 폐수로부터 재사용 가능한 염화나트륨의 분획은, 염화나트륨 전기분해가 디아릴 카르보네이트의 제조만을 위한 수산화나트륨 용액 및 염소를 제공해야 하는 것이 아닐 경우에 추가로 증가한다.

[0087] DPC 제조의 폐수 중에 존재하는 최대 26%의 염화나트륨이 NaCl의 전기분해에 사용될 수 있는 선행 기술(WO 03/70639 A1)에 비하여, 본 발명에 따른 방법에 의해서는 폐수로부터 26%를 초과하는 염화나트륨이 회수될 수 있다.

[0088] 하기 실시예는 본 발명을 제한하는 것 없이 설명하도록 의도된다.

[0089] 실시예

[0090] 실시예는 디페닐 카르보네이트의 제조 (DPC 제조)에서 생성되는 염화나트륨 함유 폐수와 관련하여 본 발명에 따른 방법을 나타내고자 한다.

[0091] 실시예 1

[0092] **농축된 염화나트륨 함유 반응 폐수의 염화나트륨 전기분해에의 첨가 - DPC 제조로부터의 22.5 중량% 농도의 염화나트륨 용액의 염화나트륨 전기분해에의 첨가**

[0093] a) DPC 제조로부터의 반응 폐수의 단리

[0094] 수직의 냉각된 관형 반응기에서, 32% 농도의 수산화나트륨 용액 65.8 kg/h를 79.4 kg/h의 탈염수로 희석하여 제조된 14.5% 농도의 수산화나트륨 용액 145.2 kg/h, 및 페놀 48.3 kg/h의 혼합물을 86.2 kg/h의 메틸렌 클로라이드 및 27.5 kg/h의 포스젠 (페놀 기준 8 몰% 과량)의 용액과 연속적으로 조합하였다. 상기 반응 혼합물을 33℃의 온도로 식히고, 15 초의 평균 체류 시간 후, 11.5의 pH가 측정되었다. 이어서, 공정의 제2 단계에서, 50% 농도의 NaOH 5.4 kg/h를 상기 반응 혼합물에 첨가하여, 5 분의 추가 체류 시간 후 제2 반응 단계의 pH는 8.5가 되었다. 상기 연속적으로 수행되는 반응에서, 발생하는 계량 변동은 각각의 NaOH 공급물의 적용에 의해 포함되

었다. 상기 공정의 제2 단계에서, 반응 혼합물을 한정된 관에 통과시킴으로써 연속적으로 혼합하였다. NaOH의 반복 첨가 후, 반응 온도를 냉각에 의해 30℃로 설정하였다. 유기상을 수성상(반응 폐수)으로부터 분리한 후, DPC 용액을 0.6% 농도의 염산 및 물로 세척하였다. 용매의 제거 후, 순도 99.9%의 디페닐 카르보네이트를 얻었다. 반응 폐수를 세척상과 조합하고, 증기로 스트리핑하여 용매 잔류물 및 촉매를 제거하였다. 염산에 의한 중화 및 활성탄에 의한 처리 후, 상기 반응 폐수는 13.2 중량%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 페놀을 함유하였다.

[0095]

추가 정제 없이 제조 공정에 재순환시킬 수 있었다.

[0096]

b) DPC 제조를 위한 a)로부터의 폐수의 재순환에 의한 폐수 내 염화나트륨의 농축

[0097]

79.4 kg/h의 탈염수 대신에, 연속적으로 37.9 kg/h의 탈염수 및 47.7 kg/h의 실시예 1a)에 따라 얻어진 공정 폐수의 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재한 바와 같이 DPC 제조를 수행하였다.

[0098]

유기상을 수성상(반응 폐수)으로부터 분리한 후, 유기상을 0.6% 농도의 염산 및 물로 세척하였다. 용매의 제거 후, 순도 99.9%의 디페닐 카르보네이트를 얻었다. 세척상과의 사전 조합 없이, 상기 반응 폐수를 증기로 스트리핑하여 용매 잔류물 및 촉매를 제거하였다. 염산에 의한 중화 및 활성탄에 의한 처리 후, 상기 반응 폐수는 22.5 중량%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 페놀을 함유하였다.

[0099]

c) b)로부터의 반응 폐수의 전기화학적 산화

[0100]

전기분해는, 예를 들어 0.01 m²의 양극 표면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행하였다. 전류 밀도는 4 kA/m²이었고, 음극 측의 배출물에서의 온도는 88℃였으며, 양극 측의 배출물에서 온도는 89℃였다. 데노라(DENORA, 독일)로부터의 표준 양극 및 음극 코팅을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀퐁(DuPont)으로부터의 나피온(Nafion) 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화나트륨 함유 용액을 양극 챔버를 통해 0.96 kg/h의 질량 유속으로 펌핑하여 순환시켰다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25 중량%의 NaCl이었다. 상기 양극 챔버로부터, 20 중량% 농도의 NaCl 용액을 추출하였다. b) 하에 디페닐 카르보네이트의 제조로부터 22.5 중량% 농도의 반응 폐수 0.14 kg/h, 및 0.0543 kg/h의 고체 염화나트륨을 상기 양극 챔버로부터 추출된 NaCl 용액에 첨가하였다. 후속적으로 상기 용액을 양극 챔버 내로 다시 공급하였다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 물 3.8 몰이었다.

[0101]

음극 측에서, 수산화나트륨 용액을 0.849 kg/h의 질량 유속으로 재순환시켰다. 음극 측 내로 공급된 수산화나트륨 용액의 농도는 30 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 추출된 수산화나트륨 용액은 32.1%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 32.1% 농도의 알칼리 용액 0.186 kg/h를 추출하고, 나머지에 0.057 kg/h의 물을 첨가하고 이를 음극 요소로 재순환시켰다.

[0102]

반응한 염화나트륨의 35.7%는 DPC 제조의 반응 폐수로부터 유래하였다.

[0103]

실시예 2

[0104]

농축된 염화나트륨 함유 반응 폐수의 염화나트륨 전기분해에의 첨가 - DPC 제조로부터의 18.0 중량% 농도의 염화나트륨 용액의 염화나트륨 전기분해에의 첨가

[0105]

a) 폐수의 제조 공정으로의 재순환에 의한 반응 폐수의 염화나트륨 농축

[0106]

반응 폐수를 세척상과 조합하고 후속적으로 증기로 스트리핑하여 용매 잔류물 및 촉매를 제거한 것을 제외하고는, 실시예 1b)에 기재한 바와 같이 상기 절차를 수행하였다. 염산에 의한 중화 및 활성탄에 의한 처리 후, 반응 폐수는 18.0 중량%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 유기 불순물을 함유하였다.

[0107]

추가 정제 없이 염소로의 전기화학적 산화에 공급할 수 있었다.

[0108]

b) a)로부터의 농축된 반응 폐수의 전기화학적 산화

[0109]

전기분해는, 예를 들어 0.01 m²의 양극 표면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행하였다. 전류 밀도는 4 kA/m²이었고, 음극 측의 배출물의 온도는 88℃였으며, 양극 측의 배출물의 온도는 89℃였다. 데노라(독일)로부터의 표준 양극 및 음극 코팅을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀퐁으로부터의 나피온 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화나트륨 함유 용액을 양극 챔버를 통해 0.96 kg/h의 질량 유속으로 펌핑하여 순환시켰다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25 중량%의 NaCl이었다. 상기 양극 챔버로부터, 20 중량% 농도의 NaCl 용액을 추출하였다. a) 하에 디페닐 카르보네이트의 제조로부터 18 중량%

농도의 반응 폐수 0.133 kg/h, 및 0.062 kg/h의 고체 염화나트륨을 상기 양극 챔버로부터 추출된 NaCl 용액에 첨가하였다. 후속적으로 상기 용액을 양극 챔버 내로 다시 공급하였다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 물 3.8 몰이었다.

[0110] 음극 측에서, 수산화나트륨 용액을 0.849 kg/h의 질량 유속으로 재순환시켰다. 음극 측 내로 공급된 수산화나트륨 용액의 농도는 30 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 추출된 수산화나트륨 용액은 32.2%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 32.2% 농도의 알칼리 용액 0.185 kg/h를 추출하고, 나머지에 0.057 kg/h의 물을 첨가하고 이를 음극 요소로 재순환시켰다.

[0111] 반응한 염화나트륨의 27.0%는 DPC 제조의 폐수로부터 유래하였다.

[0112] **실시예 3**

[0113] **농축된 염화나트륨 함유 반응 폐수의 염화나트륨 전기분해에의 첨가 - DPC 제조로부터의 22.3 중량% 농도의 염화나트륨 용액의 염화나트륨 전기분해에의 첨가**

[0114] a) DPC 제조에서 나트륨 페놀레이트 농도의 증가에 의한 반응 폐수의 염화나트륨 농축

[0115] 79.4 kg/h 대신에, 54.6 kg/h의 탈염수를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1a)에 기재한 바와 같이 절차를 수행하였다. 유기상을 수성상(반응 폐수)으로부터 분리한 후, 유기상을 0.6% 농도의 염산 및 물로 세척하였다. 용매의 제거 후, 순도 99.9%의 디페닐 카르보네이트를 얻었다. 세척상과의 사전 조합 없이, 상기 반응 폐수를 증기로 스트리핑하여 용매 잔류물 및 촉매를 제거하였다. 염산에 의한 중화 및 활성탄에 의한 처리 후, 상기 반응 폐수는 22.3 중량%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 페놀을 함유하였다.

[0116] b) a)로부터의 농축된 반응 폐수의 전기화학적 산화

[0117] 전기분해는, 예를 들어 0.01 m²의 양극 표면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행하였다. 전류 밀도는 4 kA/m²이었고, 음극 측의 배출물의 온도는 88℃였으며, 양극 측의 배출물의 온도는 89℃였다. 데노라(독일)로부터의 표준 양극 및 음극 코팅을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀폰으로부터의 나피온 982 WX 이온-교환막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화나트륨 함유 용액을 양극 챔버를 통해 0.96 kg/h의 질량 유속으로 펌핑하여 순환시켰다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25 중량%의 NaCl이었다. 상기 양극 챔버로부터, 20 중량% 농도의 NaCl 용액을 추출하였다. a) 하에 디페닐 카르보네이트의 제조로부터 22.3 중량% 농도의 반응 폐수 0.14 kg/h, 및 0.0546 kg/h의 고체 염화나트륨을 상기 양극 챔버로부터 추출된 NaCl 용액에 첨가하였다. 후속적으로 상기 용액을 양극 챔버 내로 다시 공급하였다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 물 3.8 몰이었다.

[0118] 음극 측에서, 수산화나트륨 용액을 0.849 kg/h의 질량 유속으로 재순환시켰다. 음극 측 내로 공급된 수산화나트륨 용액의 농도는 30 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 추출된 수산화나트륨 용액은 32.2%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 32.2% 농도의 알칼리 용액 0.186 kg/h를 추출하고, 나머지에 0.057 kg/h의 물을 첨가하고 이를 음극 요소로 재순환시켰다.

[0119] 반응한 염화나트륨의 35.3%는 DPC 반응 폐수로부터 유래하였다.

[0120] **실시예 4 (비교예)**

[0121] **염화나트륨 함유 반응 폐수의 염화나트륨 전기분해에의 첨가 - DPC 제조로부터의 17 중량% 농도의 염화나트륨 용액의 첨가**

[0122] a) DPC 제조로부터의 반응 폐수의 단리

[0123] 수직의 냉각된 관형 반응기에서, 32% 농도의 수산화나트륨 용액 65.8 kg/h를 79.4 kg/h의 탈염수로 희석하여 제조된 14.5% 농도의 수산화나트륨 용액 145.2 kg/h, 및 페놀 48.3 kg/h의 혼합물을 86.2 kg/h의 메틸렌 클로라이드 및 27.5 kg/h의 포스겐 (페놀 기준 8 몰% 과량)의 용액과 연속적으로 조합하였다. 상기 반응 혼합물을 33℃의 온도로 식히고, 15 초의 평균 체류 시간 후, 11.5의 pH가 측정되었다. 이어서, 공정의 제2 단계에서, 50% 농도의 NaOH 5.4 kg/h를 상기 반응 혼합물에 첨가하여, 5 분의 추가 체류 시간 후 제2 반응 단계의 pH는 8.5가 되었다. 상기 연속적으로 수행되는 반응에서, 발생하는 계량 변동은 각각의 NaOH 공급물의 적용에 의해 포함되었다. 상기 공정의 제2 단계에서, 반응 혼합물을 한정된 관에 통과시킴으로써 연속적으로 혼합하였다. NaOH의 반복 첨가 후, 반응 온도를 냉각에 의해 30℃로 설정하였다. 유기상을 수성상(반응 폐수)으로부터 분리한 후,

DPC 용액을 0.6% 농도의 염산 및 물로 세척하였다. 용매의 제거 후, 순도 99.9%의 디페닐 카르보네이트를 얻었다. 반응 폐수를 세척상과 조합하고, 증기로 스트리핑하여 용매 잔류물 및 촉매를 제거하였다. 염산에 의한 중화 및 활성탄에 의한 처리 후, 상기 반응 폐수는 17 중량%의 NaCl 및 2 ppm 미만의 페놀을 함유하였다.

[0124] 추가 정제 없이 염화나트륨 전기분해 전지에 공급할 수 있었다.

[0125] b) a)로부터의 반응 폐수의 전기화학적 산화

[0126] 전기분해는, 예를 들어 0.01 m²의 양극 표면적을 갖는 실험실용 전기분해 전지에서 수행하였다. 전류 밀도는 4 kA/m²이었고, 음극 측의 배출물의 온도는 88℃였으며, 양극 측의 배출물의 온도는 89℃였다. 데노라(독일)로부터의 표준 양극 및 음극 코팅을 갖는 전기분해 전지를 사용하였다. 듀폰으로부터의 나피온 982 WX 이온-교환 막을 사용하였다. 전기분해 전압은 3.02 V였다. 염화나트륨 함유 용액을 양극 챔버를 통해 0.98 kg/h의 질량 유속으로 펌핑하여 순환시켰다. 상기 양극 챔버에 공급된 용액의 농도는 25 중량%의 NaCl이었다. 상기 양극 챔버로부터, 20 중량% 농도의 NaCl 용액을 취출하였다. 실시예 1a)의 디페닐 카르보네이트의 제조로부터 17 중량% 농도의 반응 폐수 0.121 kg/h, 및 0.0653 kg/h의 고체 염화나트륨을 상기 양극 챔버로부터 취출된 NaCl 용액에 첨가하였다. 후속적으로 상기 용액을 양극 챔버 내로 다시 공급하였다. 막을 통한 물 운반은 나트륨 1 몰 당 물 3.5 몰이었다.

[0127] 음극 측에서, 수산화나트륨 용액을 1.107 kg/h의 질량 유속으로 재순환시켰다. 음극 측 내로 공급된 수산화나트륨 용액의 농도는 30 중량%의 NaOH였고, 음극 측으로부터 취출된 수산화나트륨 용액은 32%의 NaOH 농도를 가졌다. 부피 스트림으로부터 31.9% 농도의 알칼리 용액 0.188 kg/h를 취출하고, 나머지에 0.0664 kg/h의 물을 첨가하고 이를 음극 요소로 재순환시켰다.

[0128] 반응한 염화나트륨의 23.3%만이 DPC 반응 폐수로부터 유래하였다.

[0129] 상기 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3은, 비교예와 비교하여, 염화나트륨 함유 폐수를 농축시킴으로써, DPC 제조로부터 유래되고 후속 전기분해 동안 전환되는 염화나트륨의 분획이 상당히 증가할 뿐만 아니라, 전기분해 이전에 고체 형태로 추가로 첨가되어야 하는 염화나트륨의 양을 상당히 감소시킬 수 있다는 것을 보여준다. 이는 폐수 중 염화나트륨의 상당히 보다 양호한 이용 및 보다 적은 양의 폐기되어야 하는 염-오염된 공정 폐수를 초래한다.