



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101863772 B

(45) 授权公告日 2015.03.11

(21) 申请号 201010166642.0

(22) 申请日 2010.04.14

(30) 优先权数据
102009017862.7 2009.04.17 DE

(73) 专利权人 拜耳材料科学股份公司
地址 德国莱沃库森

(72) 发明人 P·乌姆斯 A·布兰 J·雷克纳
R·韦伯 M·特拉文 M·布茨
J·范登埃恩德

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 梁谋 李连涛

(51) Int. Cl.
C07C 69/96(2006.01)
C07C 68/02(2006.01)
C02F 1/461(2006.01)
C25B 1/34(2006.01)

(56) 对比文件
朱长乐 主编. 第 9.1.3 节 膜蒸馏及渗透蒸
馏. 《膜科学技术》. 2004, (第 2 版), 第 490-499
页.

Marek Gryta 等. Osmotic MD and other

membrane distillation variants. 《Journal of
Membrane Science》. 2005, 第 246 卷第 145-156
页.

Enrico Drioli 等. Chapter 6. Membrane
Distillation and Osmotic Distillation.
《Membrane Science and Technology》. 2005, 第
11 卷第 238-246 页.

审查员 林子婷

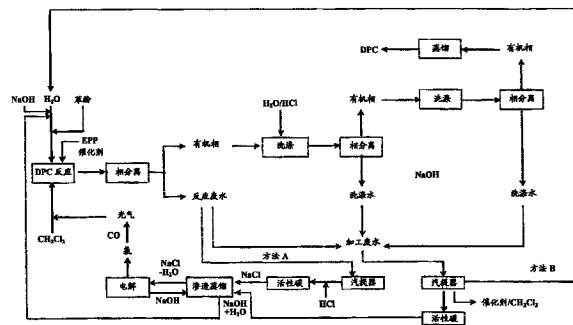
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

制备碳酸二芳基酯的方法

(57) 摘要

描述了一种制备碳酸二芳基酯, 和通过渗透
膜蒸馏的方式增加含氯化钠的废水相的浓度用于
电解, 同时稀释得自电解的氢氧化钠溶液用于碳
酸二芳基酯生产方法(碳酸二苯基酯方法)从而
利用至少部分加工废水的方法。

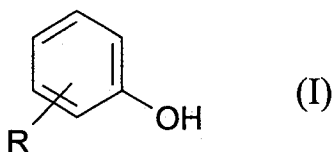


CN 101863772 B

1. 一种制备碳酸二芳基酯的方法,所述方法包括:
 - a) 将氯与一氧化碳反应制备光气;
 - b) 将步骤 a) 中得到的光气与至少一种一元酚在水系含碱金属的碱和任选氮催化剂存在下反应,得到碳酸二芳基酯和包含碱金属氯化物的反应废水溶液;
 - c) 分离并处理步骤 b) 中得到的碳酸二芳基酯;
 - e) 通过渗透膜蒸馏增加至少部分步骤 c) 后剩余的包含碱金属氯化物的所述反应废水溶液的浓度;
 - f) 将至少部分得自步骤 e) 的包含碱金属氯化物的所述反应废水溶液进行电化氧化,生成氯、碱金属氢氧化物,和任选地,氢。
2. 权利要求 1 的方法,其中所述水系含碱金属的碱为含钠的碱,所述碱金属氯化物为氯化钠。
3. 权利要求 1 的方法,其中步骤 c) 后是步骤 d),其中,在步骤 d) 中,从步骤 c) 后剩下的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液中分离溶剂残留物和任选催化剂残留物,随后输入所述溶液以进行步骤 e) 中的渗透膜蒸馏。
4. 权利要求 3 的方法,其中通过萃取或通过蒸汽汽提溶液和 / 或用吸附剂处理进行所述分离。
5. 权利要求 4 的方法,其中所述吸附剂为活性炭。
6. 权利要求 3 的方法,其中采用氢氧化钠溶液作为水接受剂通过步骤 e) 中的渗透蒸馏方式增加得自步骤 d) 的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的浓度。
7. 权利要求 1 的方法,其中步骤 e) 中的渗透膜蒸馏在 20-50℃ 的温度范围内进行。
8. 权利要求 1 的方法,其中步骤 e) 中的渗透膜蒸馏在 1.1-1.2 巴范围的绝对压力下进行。
9. 权利要求 1 的方法,其中步骤 e) 中的渗透膜蒸馏在 30-100 巴范围的差压下进行。
10. 权利要求 3 的方法,其中至少部分得自步骤 d) 的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的渗透膜蒸馏采用 Accurel PP 膜进行。
11. 权利要求 1 的方法,其中将至少部分得自 e) 的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液电化氧化为氯和氢氧化钠的反应采用气体扩散电极作为阴极来进行。
12. 权利要求 1 的方法,其中至少部分得自 e) 的含碱金属氯化物的纯化的反应废水溶液被加入到制备氯和氢氧化钠的膜电解盐水回路中。
13. 权利要求 1 的方法,其中向所述含碱金属氯化物的反应废水溶液中加入其它碱金属氯化物以增加电解步骤 f) 中的碱金属氯化物浓度。
14. 权利要求 3 的方法,其中在步骤 c) 中的分离或步骤 d) 中的纯化中将所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的 pH 调至低于 8。
15. 权利要求 14 的方法,其中在步骤 c) 中的分离或步骤 d) 中的纯化中采用盐酸或氯化氢气体调节所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的 pH。
16. 权利要求 1 的方法,其中输入以进行步骤 f) 中的电解的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的碱金属氯化物浓度范围为 100-280g / l 和 / 或得自步骤 f) 中电解的碱金属氢氧化物溶液的浓度范围为 13-50% 重量。
17. 权利要求 16 的方法,其中输入以进行步骤 f) 中的电解的所述含碱金属氯化物的反

应废水溶液的碱金属氯化物浓度范围为 110-220g / l 和 / 或得自步骤 f) 中电解的碱金属氢氧化物溶液的浓度范围为 14-32% 重量。

18. 权利要求 1 的方法, 其中所述步骤 b) 中的至少一种一元酚为式 (I)



其中 R 为氢、卤素或支链或直链 C₁-C₉- 烷基或烷氧基羰基。

19. 权利要求 1 的方法, 其中所述步骤 b) 中的至少一种一元酚选自苯酚、烷基酚和卤代酚。

20. 权利要求 19 的方法, 其中所述烷基酚选自甲酚、p- 叔丁基苯酚、p- 异丙苯基苯酚、p-n- 辛基苯酚、p- 异辛基苯酚、p-n- 壬基苯酚和 p- 异壬基苯酚, 所述卤代酚选自 p- 氯苯酚、2,4- 二氯苯酚、p- 溴苯酚和 2,4,6- 三溴苯酚。

21. 权利要求 19 的方法, 其中所述步骤 b) 中的至少一种一元酚为苯酚。

制备碳酸二芳基酯的方法

[0001] 相关申请

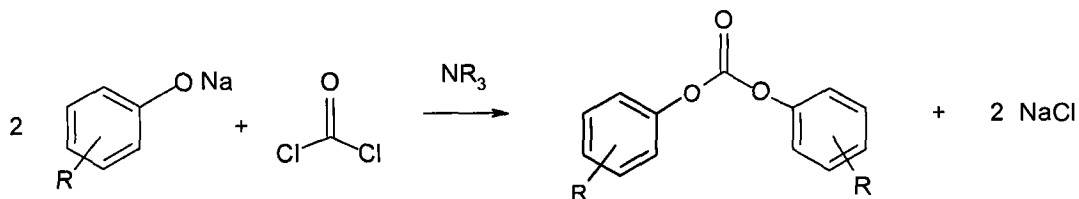
[0002] 本申请要求 2009 年 4 月 17 日提交的德国专利申请 No. 10 2009017 862.7 的权益，为了所有有益的目的，通过引用将其整体并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 本发明涉及制备碳酸二芳基酯和通过渗透蒸馏浓缩含氯化钠的废水，同时稀释得自电解的氢氧化钠溶液用于碳酸二苯基酯生产方法的组合方法。

[0005] 碳酸二芳基酯（碳酸二苯基酯）的制备通常通过制备光气然后将一元酚和光气在惰性溶剂中在碱和氮催化剂存在下在界面（interface）中反应的方法进行。

[0006]



[0007] 在文献，如 Chemistry and Physics of Polycarbonates (聚碳酸酯的化学和物理学), Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pp. 50/51 中大体描述了碳酸二芳基酯的制备方法如通过相界面方法。

[0008] US-A-4 016 190 描述了制备碳酸二芳基酯的方法，其在 $> 65^\circ\text{C}$ 的温度下进行。在该方法中，pH 首先被调至较低值 (pH 8-9)，随后被调至较高值 (10-11)。

[0009] 在 EP1219589 A1、EP1216981 A2、EP1216982 A2 和 EP784048A1 中描述了通过改善混合并固守在较窄的温度范围和 pH 谱对所述方法和产物的分离进行优化。

[0010] 但是，这种已知方法得到的废水中残留酚值较高，其可污染环境并增加水处理工作的废水问题，必须进行复杂的纯化操作。因此，WO 03/070639 A1 描述了通过二氯甲烷萃取除去废水中的有机杂质。

[0011] 含氯化钠的溶液通常除去溶剂和有机残留物后，再进行处理。

[0012] 根据 EP 1200359 B1 (WO2000078682 A1) 或 US-A-6340736，含氯化钠的废水可通过臭氧分解来纯化然后用于氯化钠的电解。该方法的缺点是臭氧分解非常昂贵。

[0013] 根据 EP 541114 A2，蒸发含氯化钠的废水流以完全除去水，剩下的盐与有机杂质一起进行热处理，由此分解有机组分。该文献特别优选使用红外线照射。该方法的缺点是水必须完全蒸发，因此该方法不太经济。

[0014] 根据 WO 03/70639 A1，通过萃取然后输入以进行氯化钠电解来纯化来自 DPC 生产中的废水。但是，最多只有 26% 的得自 DPC 生产废水的氯化钠可在 NaCl 电解中循环使用，因为在大量含 NaCl 的废水的情况下，随含 NaCl 的废水加入到电解中的水会扰乱氯化钠电解的水平衡。

[0015] 得自 DPC 生产的含氯化钠的溶液的氯化钠含量通常为 13-17% 重量。因此，溶液中存在的全部氯化钠无法在 NaCl 电解中循环利用生成氯和氢氧化钠。在采用市售离子交换膜的标准氯化钠电解中氯化钠浓度为 17% 时，水传输量为 3.5 mol 水/mol 钠，含氯化钠溶液

中仅有 23% 的氯化钠被使用。将浓度增至饱和氯化钠溶液约 25% 重量可使含氯化钠溶液中存在的 38% 的氯化钠被循环使用。循环使用全部含氯化钠溶液的方法目前尚属未知。

[0016] 在另一方面,将水从含碱金属氯化物的废水中取出的浓缩方法为已知的。

[0017] 根据 WO 01/38419,可用热处理的方法蒸发含氯化钠的溶液,可将高浓度氯化钠溶液输入至电解电池。但是,蒸发耗能很多且费用昂贵。

[0018] 还可以使用,如,反渗透法或特别优选膜蒸馏或膜接触器(参见 MELIN; RAUTENBACH, Membran-verfahren; SPRINGER, BERLIN, 2003)。其缺点为要克服高渗透压需要消耗较高的能量,因此该方法不太经济。

[0019] 与制备碳酸二芳基酯联合使用的上述所有方法都有缺点,仅可能有限程度地输入浓缩 NaCl 溶液(10-20% 重量)以进行电解步骤,因此,仅有部分 NaCl 可被再利用,或者增加浓度为高耗能且昂贵的。

[0020] 考虑到上述先有技术,本发明的目标为提供可给出高纯度和高产量并可降低环境污染并通过最大程度循环使用源自碳酸二芳基酯生产的加工废水来解决水处理中的废水问题的方法。

[0021] 此外,通过电解将氯化钠转化为氯和氢氧化钠,如果适当,还有氢,应以最低能耗来完成,因此在循环过程中为资源保护方式。

[0022] 该目标通过渗透膜蒸馏的方法预先增加得自碳酸二芳基酯制备的 NaCl 溶液的浓度用于电解从而利用含氯化钠的废水相来完成。

[0023] 据发现,得自一元酚和光气在惰性溶剂中在碱和氮催化剂存在下在相界面反应而进行的碳酸二芳基酯连续制备过程的含氯化钠的废水溶液可不经复杂的纯化在调节 pH 值至小于或等于 8 并用活性炭简单处理后直接在渗透膜蒸馏中浓缩,并输入以进行氯化钠的电化氧化步骤生成氯、氢氧化钠和,如果合适,氢,至少部分氯可被循环使用于光气的制备。

[0024] 附图简述

[0025] 根据本发明,图 1 描述了通过酚钠的相界面光气化作用制备 DPC,和通过采用渗透膜蒸馏增加浓度来利用含氯化钠的废水相用于电解,同时稀释得自电解的氢氧化钠溶液用于碳酸二苯基酯生产方法的方法。

[0026] 本发明实施方案

[0027] 本发明的一个实施方案为制备碳酸二芳基酯的方法,所述方法包括:

[0028] a) 将氯与一氧化碳反应制备光气;

[0029] b) 将步骤 a) 中得到的光气与至少一种一元酚在水系含碱金属的碱和任选氮催化剂存在下反应,得到碳酸二芳基酯和含碱金属氯化物的反应废水溶液;

[0030] c) 分离并处理步骤 b) 得到的碳酸二芳基酯;

[0031] e) 通过渗透膜蒸馏增加至少部分步骤 c) 后剩余的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的浓度;

[0032] f) 电化氧化至少部分得自步骤 e) 的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液,得到氯、碱金属氢氧化物和,任选地,氢。

[0033] 本发明的另一实施方案为上述方法,其中所述水系含碱金属的碱为含钠的碱,所述碱金属氯化物为氯化钠。

[0034] 本发明的另一实施方案为上述方法,其中在步骤 d) 中,将步骤 c) 后剩余的溶剂残

留和, 任选地, 催化剂残留, 从所述含碱金属氯化物的反应废水溶液中分离, 随后将溶液输入以进行步骤 e) 中的渗透膜蒸馏。

[0035] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中通过萃取或通过蒸汽汽提溶液和 / 或用吸附剂处理进行所述分离。

[0036] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中所述吸附剂为活性炭。

[0037] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中采用氢氧化钠溶液作为水接受剂通过步骤 e) 中的渗透蒸馏来增加所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的浓度。

[0038] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中步骤 e) 中的渗透膜蒸馏在 20-50°C 的温度范围内进行。

[0039] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中步骤 e) 中的渗透膜蒸馏在 1.1-1.2 巴的绝对压力范围内进行。

[0040] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中步骤 e) 中的渗透膜蒸馏 30-100 巴的差压范围内进行。

[0041] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中所述得自 d) 的至少部分含碱金属氯化物的反应废水溶液的渗透膜蒸馏采用 Accurel PP 膜进行。

[0042] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中将得自 e) 的至少部分所述含碱金属氯化物的反应废水溶液电化氧化为氯和氢氧化钠采用气体扩散电极作为阴极进行。

[0043] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中将得自 e) 的至少部分纯化的含碱金属氯化物的反应废水溶液加入到膜电解的盐水回路中用于制备氯和氢氧化钠。

[0044] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中向所述含碱金属氯化物的反应废水溶液中加入另外的碱金属氯化物以增加电解步骤 f) 中的碱金属氯化物浓度。

[0045] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中在步骤 c) 中的分离或步骤 d) 中的纯化中将所述含碱金属氯化物的反应废水溶液调至 pH 小于 8。

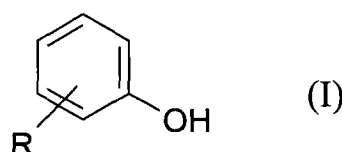
[0046] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中在步骤 c) 中的分离或步骤 d) 中的纯化中用盐酸或氯化氢调节所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的 pH。

[0047] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中输入以进行步骤 f) 中电解的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的碱金属氯化物浓度范围为 100-280g/l 和 / 或得自步骤 f) 中电解的碱金属氯化物溶液的浓度范围为 13-50% 重量。

[0048] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中输入以进行步骤 f) 中电解的所述含碱金属氯化物的反应废水溶液的碱金属氯化物浓度范围为 110-220g/l 和 / 或得自步骤 f) 中电解的碱金属氯化物溶液的浓度范围为 14-32% 重量。

[0049] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中所述步骤 b) 中的至少一种一元酚为式 (I)

[0050]



[0051] 其中 R 为氢、卤素或支链或直链 C₁-C₉- 烷基或烷氧基羰基。

[0052] 本发明的另一实施方案为上述方法, 其中所述步骤 b) 中的至少一种一元酚选自

苯酚、烷基苯酚和卤代酚。

[0053] 本发明的另一实施方案为上述方法,其中所述烷基苯酚选自甲酚、p-叔丁基苯酚、p-异丙基苯酚、p-n-辛基苯酚、p-异辛基苯酚、p-n-壬基苯酚和 p-异壬基苯酚,所述卤代酚选自 p-氯代苯酚、2,4-二氯苯酚、p-溴苯酚和 2,4,6-三溴苯酚。

[0054] 本发明的另一实施方案为上述方法,其中所述步骤 b) 中的至少一种一元酚为苯酚。

[0055] 发明详述

[0056] 因此,本发明提供了制备碳酸二芳基酯并利用废水相的方法。特别地,所述方法包括通过渗透膜蒸馏增加得自碳酸二苯基酯生产方法(DPC方法)的含氯化钠的废水相的浓度用于在随后的碱金属氯化物电解中加工处理。同时,可将在电解过程中产生的氢氧化钠溶液稀释以便于随后将其直接用于 DPC 生产方法的起始原料。

[0057] 制备碳酸二芳基酯的方法,所述方法包括以下步骤:

[0058] a) 通过将氯与一氧化碳反应制备光气,

[0059] b) 将步骤 a) 得到的光气与至少一种一元酚在水系含碱金属的碱特别是含钠的碱任选氮催化剂和任选有机溶剂存在下生成碳酸二芳基酯和含碱金属氯化物特别是氯化钠的反应废水溶液,

[0060] c) 分离并处理步骤 b) 中得到的碳酸二芳基酯,

[0061] d) 任选从步骤 c) 后剩下的含碱金属氯化物的溶液中分离溶剂残留和任选催化剂残留,特别是通过萃取或通过蒸汽汽提溶液的方法和/或用吸附剂特别是活性炭处理,

[0062] e) 将步骤 c) 或 d) 后剩下的含碱金属氯化物的至少部分溶液进行渗透膜蒸馏,

[0063] f) 将得自 e) 的至少部分含碱金属氯化物的溶液进行电化氧化得到氯、碱金属氢氧化物和,如果合适,氢。

[0064] 在特别优选的实施方案中,所述方法的特征为在步骤 c) 或 d) 中,在用吸附剂处理前将溶液的 pH 调至小于或等于 8,优选为 6-8。

[0065] 在其它特别的实施方案中,步骤 f) 中产生的至少部分氯在步骤 a) 中的光气制备中循环使用。

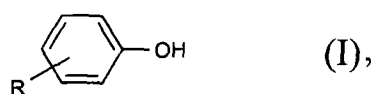
[0066] 在其它优选的实施方案中,步骤 f) 中得到的至少部分碱金属氢氧化物在步骤 e) 中的渗透膜蒸馏中用作水接受剂。

[0067] 在其它特别优选的实施方案中,至少部分所得稀碱金属氢氧化物溶液被用于步骤 b) 中的碳酸二芳基酯的制备。

[0068] 在步骤 d) 中除去溶剂残留和任选催化剂残留后的渗透膜蒸馏中,步骤 c) 中的分离之后得到的含碱金属氯化物的溶液(反应废水)可单独使用或与得自处理的废水相一起(总加工废水)联合使用,优选单独使用。

[0069] 用于该新型方法的特别合适的一元酚为式(I)的苯酚

[0070]



[0071] 其中

[0072] R 为氢、卤素或支链或直链 C₁-C₉-烷基或烷氧基羰基。优选为苯酚、烷基苯酚如甲

酚、p-叔丁基苯酚、p-异丙苯基苯酚、p-n-辛基苯酚、p-异辛基苯酚、p-n-壬基苯酚和 p-异壬基苯酚。卤代酚如 p-氯代苯酚、2,4-二氯代苯酚、p-溴苯酚和 2,4,6-三溴苯酚或水杨酸甲酯。特别优选苯酚。

[0073] 用于生成步骤 b) 中的酚盐的碱可为, 如, 含来自氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂的氢氧化物的碱溶液, 优选氢氧化钠溶液, 在新型方法中优选使用 10-55% 重量浓度的溶液。所述碱溶液特别优选的量为苯酚的 1.0-1.2 摩尔当量。

[0074] 可用氮催化剂如叔胺、N-烷基哌啶或鎓盐来加速步骤 b) 的反应。

[0075] 所用的胺催化剂可为开链的或环状的, 优选为三丁胺、三乙胺和 N-乙基哌啶。在本发明的方法中, 所用催化剂优选为 1-55% 重量浓度的溶液。

[0076] 催化剂的浓度优选为 0.0001mol-0.1mol, 以所用一元酚为基础。

[0077] 为了本发明的目的, 鎓盐为, 如 NR_4X , 其中 R 可为烷基和 / 或芳基和 / 或 H, X 为阴离子。

[0078] 在加工步骤 b) 中, 所用光气可为液体、其它或在惰性溶剂中的溶液。

[0079] 可优选用于新型方法的步骤 b) 的惰性有机溶剂为, 如, 二氯甲烷、甲苯、各种二氯乙烷和氯丙烷化合物、氯苯和氯甲苯。优选使用二氯甲烷。

[0080] 步骤 b) 的反应优选连续进行, 特别优选在没有任何大型反向混合 (great backmixing) 的活塞式流动下进行。因此, 其可在, 如, 管式反应器中进行。两相 (水相和有机相) 的混合可通过已装入的孔板 (installed orifice plates)、静态混合器和 / 或, 如泵来完成。步骤 b) 中的反应可在一个或两个阶段进行, 特别优选在两个阶段。

[0081] 如果步骤 b) 中方法为两个阶段, 则优选在本发明方法的第一阶段通过混合起始原料光气、惰性溶剂其优选开始作为光气的溶剂和一元酚其优选预先溶于碱金属氢氧化物溶液中开始反应。第一阶段的停留时间通常为 2 秒 -300 秒, 特别优选为 4 秒 -200 秒。第一阶段的 pH 优选通过碱金属氢氧化物溶液 / 一元酚 / 光气的比率设定, 使得所述 pH 范围为 11.0-12.0, 优选为 11.2-11.8, 特别优选为 11.4-11.6。第一阶段的反应温度优选通过冷却保持 $< 40^{\circ}\text{C}$, 特别优选 $< 35^{\circ}\text{C}$ 。

[0082] 在本发明方法的第二阶段, 优选完成生产碳酸二芳基酯的反应。在优选的方法中, 停留时间为 1 分钟 -2 小时, 优选为 2 分钟 -1 小时, 非常特别优选为 3 分钟 -30 分钟。在优选方法的第二阶段, pH 持续被监测 (优选通过在连续方法中基本已知的方法联机监测), 并通过加入碱金属氢氧化物适当调节 pH。特别地, 设定所加入碱金属氢氧化物的量以使第二加工阶段中反应混合物的 pH 范围为 7.5-10.5, 优选为 8-9.5, 非常特别优选为 8.2-9.3。第二阶段的反应温度通过冷却优选保持 $< 50^{\circ}\text{C}$, 特别优选 $< 40^{\circ}\text{C}$, 非常特别优选 $< 35^{\circ}\text{C}$ 。

[0083] 但是, 在本申请中提到的通用术语或优选范围的参数或细节也可以任何方式互相组合, 即在各自的范围和优选的范围之间。

[0084] 在优选的方法中, 步骤 b) 中光气与一元酚的摩尔比为 1 : 2-1 : 2.2。加入溶剂的量为使反应后碳酸二芳基酯为 5-65% 浓度的溶液, 优选以 20-45% 浓度的溶液。

[0085] 反应 b) 后, 优选使用步骤 c) 中的水性液体洗涤含碳酸二芳基酯的有机相, 每次洗涤操作后, 尽可能从水相中完全分离。用于分离出催化剂的洗涤液体为水性液体, 如稀无机酸如 HCl 或 H_3PO_4 , 优选 HCl, 和用于进一步纯化的去离子水。洗涤并除去洗涤液体后, 碳酸二芳基酯溶液通常为浑浊的。洗涤液体中 HCl 或 H_3PO_4 的浓度可为, 如 0.5-1.0% 重量。例如,

有机相优选被洗涤两次。

[0086] 至于从有机相分离洗涤液体的相分离装置,原则上可用本领域熟练技术人员已知的分离容器、相分离器、离心机或聚结器 (coalescers) 或这些装置的组合。

[0087] 忽略仍需分离的溶剂,本发明的方法可得到 > 99.85% 的高纯度的碳酸二芳基酯。

[0088] 在优选的实施方案中,碳酸二芳基酯合成后分离出的碳酸二芳基酯为在合成中所用的有机溶剂如二氯甲烷中的溶液形式。

[0089] 为了得到高纯度的碳酸二芳基酯,随后要蒸发溶剂。可在多个蒸发器阶段进行。例如,可通过一个或多个串联在一起的蒸馏柱从碳酸二芳基酯溶液中分离溶剂。

[0090] 纯化步骤 c) 可在一个或多个阶段进行。这些阶段,如,可连续进行,从而蒸馏底部的温度为 150°C -310°C,优选为 160-230°C。特别地,进行该蒸馏所用的压力为 1-1000 毫巴,优选为 5-100 毫巴。

[0091] 通过该方式纯化的碳酸二芳基酯具有特别高的纯度 (GC > 99.95%) 和非常好的酯基转移性质,因此可接着制备高品质的聚碳酸酯。

[0092] 文献中已知并描述了碳酸二芳基酯通过熔化物酯基转移方法制备芳香性寡碳酸酯 / 聚碳酸酯的用途,如在 Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) 或 US-A 5 340 905 中。

[0093] 优选通过,如,蒸馏或蒸汽汽提的方法除去步骤 c) 后剩下的水性溶液中的挥发性有机杂质如合成中所用的有机溶剂残留和可能的剩余催化剂。然后剩下含有溶解的氯化钠 (10-20% 重量) 和溶解的碳酸钠 (0.3-1.5% 重量) 的废水。碳酸盐是通过,如,作为碳酸二芳基酯的制备中的继发反应的光气的水解而形成的。废水还被有机化合物如苯酚 (如未取代的苯酚、烷基苯酚) 污染。

[0094] 在特别优选的实施方案中,预纯化的废水用吸附剂处理,优选用活性炭。

[0095] 按照优选的方法,用盐酸或氯化氢气体降低方法步骤 c) 或 d) 中的 pH。

[0096] 在优选的可变方法中,通过浓缩方法从含碱金属氯化物的废水中除去水。

[0097] 通过渗透蒸馏浓缩 NaCl 溶液可节省能量,尤其是当源自 NaCl 电解的 NaOH 溶液用作水接受剂时。特别是当稀氢氧化钠溶液用于 DPC 生产时更为有益,在此情况下可进一步节省用于稀释氢氧化钠的水。

[0098] 因此,特别优选的方法的特征为在电解步骤 f) 之前,采用氢氧化钠溶液作为水接受剂 (步骤 e) 通过渗透蒸馏增加得自 d) 的含碱金属氯化物的溶液的浓度。

[0099] 将根据本发明的电解电池的操作和浓度增加方法加以组合,理论上可使高至 100% 的氯化钠从废水中回收。

[0100] 渗透蒸馏受分子和水蒸汽通过膜的可能的 Knudsen 扩散的影响。扩散速率取决于膜两侧水蒸汽压力之间的差异,也取决于其孔隙率、厚度和其转上 (rolled up) 的程度。

[0101] 为了尽可能有效地增加浓度,应只用碱金属氢氧化物的浓溶液,优选为氢氧化钠或氢氧化钾溶液,特别优选为氢氧化钠溶液作为水接受剂。

[0102] 为了本发明方法的目的,应使用化学稳定的材料如聚丙烯作为膜材料。所用的膜应优选为毛细管长度为 30-6000 μm 和直径为 0.01-0.7 μm 的毛细管膜。

[0103] 特别合适的膜为亲脂膜如产自 Membrana 的 Accurel PP 50/200、Accurel PP

50/280、Accurel PP 150/330、Accurel PP Q3/2 或 AccurelS 6/2。

[0104] 渗透蒸馏优选在 10-100°C 温度下进行, 优选 20-50°C。氢氧化钠所用的温度可高于含 NaCl 的废水所用的温度。

[0105] 渗透蒸馏在 1-1.4 巴的绝对压力下, 优选在 1.1-1.2 巴的压力下进行。

[0106] 特别地, 选择碱金属氯化物溶液和碱金属氢氧化物溶液的压力比以使碱金属氯化物溶液的渗透压高于碱金属氢氧化物溶液的渗透压。

[0107] 在特别优选的方法中, 碱金属氯化物溶液和碱金属氢氧化物溶液之间的差压应为 20-150 巴, 优选为 30-100 巴。

[0108] 下面更详细描述了解碱金属氯化物的电解方法。下面的描述应被认为是用氯化钠电解进行示例, 因为在上面指出的方法中, 原则上可用任何碱金属氯化物 (特别是 LiCl、NaCl、KCl); 但是, 在进行的阶段中使用氯化钠和氢氧化钠为本方法优选的实施方案。

[0109] 膜电解方法通常用于, 如, 含氯化钠溶液的电解 (关于该主题, 参见 Peter Schmittinger, CHLORINE, Wiley-VCH Verlag, 2000)。在这里, 使用被分为两部分并包含带有阳极的阳极区和带有阴极的阴极区的电解电池。阳极区和阴极区被离子交换膜隔开。将含氯化钠且氯化钠浓度通常大于 300g/l 的溶液加入到阳极区。在阳极, 氯离子被氧化为氯, 其与耗尽的氯化钠溶液一起从电池排出 (约 200g/l)。钠离子在电场作用下通过离子交换膜移行到阴极区。在该移行过程中, 每 mol 钠携带 3.5-4.5mol 的水, 这取决于膜。这导致阳极液的水耗尽。与阳极液相反, 在阴极侧的水通过水的电解被消耗生成氢氧根离子和氢。被钠离子携带进入阴极液的水足以使出口的氢氧化钠浓度保持 31-32% 重量, 在进口的浓度为 30%, 电流密度为 4kA/m²。在阴极区, 水被电化还原生成氢氧根离子和氢。

[0110] 或者, 可用其中氧与电子反应生成氢氧根离子而不生成氢的气体扩散电极作为阴极。氢氧根离子与通过离子交换膜移行到阴极区的钠离子一起形成氢氧化钠。浓度为 30% 重量的氢氧化钠溶液通常被输入至阴极室, 浓度为 31-32% 重量的氢氧化钠溶液被排出。目的是为了能得到很高浓度的氢氧化钠, 因为氢氧化钠通常以 50% 浓度的溶液被储存或运输。但是, 目前市售的膜不能耐受浓度高于 32% 重量的碱溶液, 因此氢氧化钠溶液不得不通过加热蒸发来浓缩。

[0111] 在氯化钠电解的情况下, 通过这种含氯化钠的溶液向阳极液中再加入水, 但水只是通过膜排到阴极液中。如果通过含氯化钠的溶液加入的水多于可传输到阴极液的水, 则阳极液的氯化钠就会耗尽, 电解就无法连续进行。在氯化钠浓度很低的情况下, 会发生成氧的继发反应。

[0112] 为了将含氯化钠的溶液经济地最大量地输入以进行氯化钠电解, 增加通过膜的水传输量是有益的。这会受到合适的膜的选择的影响, 如 US-A-4025405 所描述。增加水传输量的作用是不用像原来那样再加入水来保持碱的浓度。

[0113] 根据 US-A-3 773 634, 增加通过膜的水传输量, 电解可在碱浓度为 31-43% 重量时进行, 所用氯化钠的浓度为 120-250g/l。

[0114] 在优选的方法中, 相分离并除去溶剂和可能使用的催化剂后, 含氯化钠反应废水的分离步骤 d) 可通过萃取或用蒸汽汽提和调节 pH 后用活性炭处理来完成。

[0115] 然后可将含碱金属氯化物的废水直接输入以进行渗透蒸馏步骤 e)。

[0116] 与先有技术相比 (WO 03/70639), 其中得自 DPC 生产的废水中最多 26% 的氯化钠

可被用于 NaCl 电解,在本发明的方法中,多于 26%的氯化钠可从废水中回收使用。

[0117] 也可用其中阴极不产生氢但阴极被其中氧被还原为氢氧根离子的气体扩散电极代替的碱金属氯化物电解进行该新型方法。

[0118] 当,例如,在整体生产场所都不需要氢进行化学反应时,氢的生成成为必须弃去的副产物。当使用气体扩散电极时,由于可采用更低的电压,因此具有在电解中节省能量的优势。

[0119] 来自 DPC 生产的含氯化钠的溶液通常含高至 18%重量的氯化钠,在其为反应废水的范围内。如果反应废水被洗涤水污染,则 NaCl 浓度为,如,约 13%重量。如果电解提供的氯和氢氧化钠仅用于 DPC 生产,则只有少部分含氯化钠的废水可被用于电解。因此,在使用常规离子交换膜和氯化钠电解的标准操作参数的情况下,最多只有 26%的氯化钠浓度为 17%的含氯化钠的 DPC 废水可被利用。NaCl 电解标准参数为流出物中的盐水浓度为 200-240g/l,NaOH 浓度为 31-32%重量。因此,迄今为止完全循环使用所得氯化钠还不太可能。通过加热蒸发浓缩水目前来看不太经济,因为氯化钠是非常便宜易得的产品。

[0120] 通过本发明的方法可循环使用显著高于 26%的从浓度为 17%的废水中得到的氯化钠,只要氯化钠电解只提供氯和氢氧化钠用于 DPC 生产。在整体化学场所,氯化钠电解的操作中通常具有多个氯客户,因此含氯化钠的溶液无法从所有客户再循环使用。当氯化钠电解不必提供氢氧化钠而氯只用于碳酸二芳基酯生产时,废水中氯化钠再使用的比率才会增加。

[0121] 在新型方法更优选的可变方法中,通过固体碱金属氯化物浓缩得自碳酸二芳基酯生产的废水并输入以进行碱金属氯化物电解。以此方式,大于 50%的 DPC 废水中的碱金属氯化物可被再使用。

[0122] 但是,其必要条件是氯和碱金属氯化物并不全用于碳酸二芳基酯生产。

[0123] 在电解步骤 f) 中,特别优选使用或输入的含碱金属氯化物的废水的 pH 小于 7。优选使用盐酸但也可用氯化氢气体调节 pH。

[0124] 在更优选的方法中,进行 NaCl 电解操作,使得离开电池的 NaCl 溶液的 NaCl 浓度小于 200g/l。并行流出电池的碱浓度可小于 30%重量。

[0125] 通过离子交换膜的水传输量不仅取决于操作参数,也与所用膜的类型有关。在本发明的方法中,优选使用在本发明的氯化钠和碱浓度条件下,通过膜的水传输量高于 4.5mol 水/mol 钠的离子交换膜。

[0126] 电流密度根据膜面积计算,特别地,电流密度为 2-6kA/m²。特别优选使用相对较大表面积的阳极。为了本发明的目的,具有相对较大表面积的阳极为其中物理表面积显著高于投影表面积的阳极。例如,具有相对较大表面积的阳极为泡沫样或毛毡样 (felt-like) 电极。以此方式,可在阳极侧提供非常大的电极表面积,可大大降低局部电流密度。优选选择阳极的表面积以使基于电极物理表面积的局部电流密度低于 3kA/m²。表面积越大,局部电流密度越低,盐水中氯化钠浓度可越小,从废水中可循环使用的氯化钠的比例就越高。

[0127] 在电解步骤 f) 之前,含碱金属氯化物的废水的 pH 应优选小于 7,特别优选为 0.5-6。

[0128] 应进行碱金属氯化物电解操作,使得离开电池的碱金属氯化物溶液的碱金属氯化物浓度为 100-280g/l 氯化钠和 / 或离开电池的碱溶液浓度为 13-33%重量。

[0129] 特别优选的浓度为使电池在尽可能相对低的电压下工作的浓度。为达到此目的，离开电池的碱金属氯化物溶液的浓度应优选为 110-220g/l 碱金属氯化物和 / 或离开电池的碱溶液浓度应为 20-30% 重量。

[0130] 电解中使用的离子交换膜优选的水传输量 /mol 钠大于 4.0molH₂O/mol 钠，特别优选为 4.5-6.5mol H₂O/mol 钠。

[0131] 优选使用所述方法，使得电解步骤 f) 在 70-100℃ 下优选在 80-95℃ 下进行。

[0132] 电解在 1-1.4 巴的绝对压力下进行，优选压力为 1.1-1.2 巴。

[0133] 特别地，选择阳极区和阴极区之间的压力比以使阴极区的压力高于阳极区的压力。

[0134] 在特别优选的方法中，阴极区和阳极区的差压应为 20-150 毫巴，优选为 30-100 毫巴。

[0135] 在相对低的碱金属氯化物浓度下，也可用特定的阳极涂层。特别地，阳极涂层可包含氧化钨和元素周期表中的过渡元素族 7 和 8 中的其它贵金属组分。例如，阳极涂层可掺入钨化合物。同样可使用以金刚石 (diamonds) 为基础的涂层。

[0136] 图 1 :用图描述了本发明通过酚钠的相界面光气化制备 DPC 的方法和通过用渗透膜蒸馏增加浓度利用含氯化钠的废水相用于电解，同时稀释得自电解的氢氧化钠溶液用于碳酸二苯基酯生产方法的方法。

[0137] 下面的实施例示例而并不限制本发明。

[0138] 所有上述参考文献都是为了所有有用的目的以其整体通过引用并入本文。

[0139] 当显示或描述某些特定结构来具体表现本发明时，本领域熟练技术人员应明白对所述部分可进行各种修改和重排而不偏离本发明潜在概念的精神和范围，并且同样不限制于本文显示和描述的特定形式。

实施例

[0140] 所述实施例是为了示例本发明的方法，所述方法在以下所述方法的帮助下进行：通过渗透膜蒸馏和所得含氯化钠溶液的电解增加得自碳酸二苯基酯的制备过程的含氯化钠的废水相的浓度同时稀释得自电解的氢氧化钠溶液用于碳酸二苯基酯生产方法 (DPC 方法)。

[0141] 实施例 1

[0142] a) 碳酸二苯基酯的制备和处理

[0143] 在垂直的、冷却的管形反应器中，将用 79.4kg/h 去离子水 (DI 水) 稀释 65.8kg/h 的 32.0% 浓度的氢氧化钠溶液得到的 145.2kg/h 的 14.5% 浓度的氢氧化钠溶液和 48.3kg/h 的苯酚的混合物与 86.2kg/h 的二氯甲烷和 27.5kg/h 的光气 (以苯酚为基础 8mol% 过量) 的溶液连续混合。将该反应混合物冷至 33℃，平均停留 15 秒后，测定 pH 为 11.5。在方法的第二阶段，将 5.4kg/h 的 50.0% 浓度的 NaOH 定量加入到该反应混合物中，再停留 5 分钟后，该第二反应阶段的 pH 为 8.5。在方法的第二阶段，将反应混合物通过可收缩的管道不断混合。重新加入 NaOH 后，通过冷却将反应温度设定至 30℃。从水相 (反应废水) 分离出有机相后，将 DPC 溶液用 0.6% 浓度的盐酸和水洗涤。除去溶剂得到 99.9% 浓度的碳酸二苯基酯。反应废水溶液不与洗涤相混合，通过用蒸汽汽提除去溶剂残留和催化剂。用盐

酸中和 (pH 7) 并用活性炭处理后,反应废水含 17.0% 的 NaCl 和 < 2ppm 的苯酚。

[0144] 该废水可不经进一步纯化直接输入以进行渗透蒸馏。

[0145] b) 通过渗透膜蒸馏增加氯化钠溶液的浓度

[0146] 将得自 a) 的反应废水输入以进行渗透膜蒸馏。

[0147] 渗透蒸馏在具有面积为 1.1m^2 的膜的组件中进行。采用来自 Membrana 的 Accurel PP 150/330 膜。在室温下,将得自步骤 a) 的含 17.0% 氯化钠的 1.71 反应废水溶液泵入组件中,同时加入浓度为 32.0% 的 0.61 氢氧化钠溶液作为水接受剂相。离开电池的含 NaCl 溶液的浓度为 21.9% NaCl 重量,而输出的 NaOH 溶液浓度为 16.4% 重量。

[0148] c) 得自渗透蒸馏的氯化钠溶液的电化氧化

[0149] 电解在阳极面积为 0.01m^2 实验室电解电池中进行。电流密度为 $4\text{kA}/\text{m}^2$, 阴极侧输出端的温度为 88°C , 阳极侧输出端的温度为 89°C 。采用得自 DENORA, Germany 的具有标准阳极和阴极涂层的电解电池。采用得自 DuPont 的 Nafion 982WX 离子交换膜。电解电压为 3.02V。将含氯化钠的溶液以 $0.8\text{kg}/\text{h}$ 的质量流速泵入阳极室。输入到阳极室的溶液浓度为 25.0% NaCl 重量。从阳极室输出的溶液为 18.8% 重量浓度的 NaCl 溶液。将得自碳酸二苯基酯制备过程 b) 的 $0.152\text{kg}/\text{h}$ 的 21.9% 重量浓度的反应废水溶液和 $0.054\text{kg}/\text{h}$ 的氯化钠固体加入到从阳极室输出的 NaCl 溶液中。然后将该反应再加回到阳极室中。通过膜的水传输量为 $3.8\text{mol 水}/\text{mol 钠}$ 。

[0150] 将氢氧化钠溶液以 $0.653\text{kg}/\text{h}$ 的质量流速泵入阴极侧。输入到阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30.0% NaOH 重量,从阴极侧输出的氢氧化钠溶液的浓度为 32.7% NaOH。从体积流中输出 $0.182\text{kg}/\text{h}$ 的 32.7% 浓度的碱,剩余的补上 $0.0539\text{kg}/\text{h}$ 的水再循环至阴极元件。

[0151] 37.8% 反应的氯化钠来自 DPC 生产方法的反应废水。

[0152] d) 循环使用得自渗透蒸馏的稀氢氧化钠溶液用于 DPC 生产

[0153] 将得自 b) 的稀氢氧化钠溶液输入到碳酸二苯基酯的制备中。将用 $16.8\text{kg}/\text{h}$ 去离子水 (DI 水) 稀释得自 b) 的 $28.4\text{kg}/\text{h}$ 的 16.4% 浓度的氢氧化钠溶液得到的 $145.2\text{kg}/\text{h}$ 的 14.5% 浓度的氢氧化钠溶液和 $48.3\text{kg}/\text{h}$ 的苯酚的混合物与 $86.2\text{kg}/\text{h}$ 的二氯甲烷和 $27.5\text{kg}/\text{h}$ 光气 (以苯酚为基础 $8\text{mol}\%$ 过量) 的溶液混合,按 1a) 中所描述的方法进行处理。

[0154] 使用 16.4% 浓度的氢氧化钠溶液代替通常的 32.0% 浓度的氢氧化钠溶液可节省 $62.7\text{kg}/\text{h}$ (78.9%) 的 DI 水。

[0155] 实施例 2

[0156] a) 碳酸二苯基酯的制备和处理

[0157] 重复实施例 1a) 的步骤,但是将反应废水与洗涤相混合得到总加工废水,通过蒸汽提除去后者中的溶剂残留和催化剂。用盐酸中和并用活性炭处理后,总加工废水含有 13.0% 的 NaCl 和 < 2ppm 的苯酚。

[0158] 该废水可不经进一步纯化直接输入以进行渗透膜蒸馏。

[0159] b) 通过渗透膜蒸馏增加氯化钠溶液的浓度

[0160] 渗透蒸馏可在具有装有得自 Membrana 的 Accurel PP 150/330 膜的 1.1m^2 膜组件的组件中在室温下进行。将得自 a) 的含 13.0% 氯化钠的加工废水以 $21.01/\text{h}$ 的流速泵入实验室电池,同时定量加入 $12.11/\text{h}$ 的 32.0% 浓度的氢氧化钠溶液作为水接受剂。离开电

池的加工废水的浓度为 24.1% NaCl 重量,而输出的 NaOH 溶液浓度降至 16.1% 重量。

[0161] 该离开电池的浓缩总加工废水溶液可不经进一步纯化直接输入以进行电解。

[0162] c) 得自渗透蒸馏的氯化钠溶液的电化氧化

[0163] 电解在阳极面积为 0.01m^2 实验室电解电池中进行。电流密度为 $4\text{kA}/\text{m}^2$, 阴极侧输出端的温度为 88°C , 阳极侧输出端的温度为 89°C 。采用得自 DENORA, Germany 的具有标准阳极和阴极涂层的电解电池。采用得自 DuPont 的 Nafion 982WX 离子交换膜。电解电压为 3.02V。将含氯化钠的溶液以 $0.8\text{kg}/\text{h}$ 的质量流速泵入阳极室。输入到阳极室的溶液浓度为 25.0% NaCl 重量。从阳极室输出的溶液为 18.8% 重量浓度的 NaCl 溶液。将 $0.157\text{kg}/\text{h}$ 的得自渗透蒸馏步骤 b) 的 24.1% 重量浓度的浓缩总加工废水和 $0.505\text{kg}/\text{h}$ 固体氯化钠加入到从阳极室输出的 NaCl 溶液中。然后将所得溶液加回至阳极室。通过膜的水传输量为 3.8mol 水 / mol 钠。

[0164] 将氢氧化钠溶液以 $0.653\text{kg}/\text{h}$ 的质量流速泵通过阴极侧。输入到阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30.0% NaOH 重量,从阴极侧输出的氢氧化钠溶液的浓度为 32.7% NaOH。从体积流中输出 $0.182\text{kg}/\text{h}$ 的 32.7% 浓度的碱,剩余的补上 $0.0539\text{kg}/\text{h}$ 的水再循环至阴极元件。42.8% 反应的氯化钠来自 DPC 总加工废水。

[0165] d) 循环使用得自渗透蒸馏的稀氢氧化钠溶液用于 DPC 生产

[0166] 将得自 b) 的稀氢氧化钠溶液输入到碳酸二苯基酯的制备中。将用 $14.4\text{kg}/\text{h}$ 去离子水 (DI 水) 稀释得自 b) 的 $130.8\text{kg}/\text{h}$ 的 16.1% 浓度的氢氧化钠溶液得到的 $145.2\text{kg}/\text{h}$ 的 14.5% 浓度的氢氧化钠溶液和 $48.3\text{kg}/\text{h}$ 的苯酚的混合物与 $86.2\text{kg}/\text{h}$ 的二氯甲烷和 $27.5\text{kg}/\text{h}$ 光气 (以苯酚为基础 $8\text{mol}\%$ 过量) 的溶液混合,按 1a) 中所描述的方法进行处理。

[0167] 使用 16.1% 浓度的氢氧化钠溶液代替通常的 32.0% 浓度的氢氧化钠溶液可节省 $65.0\text{kg}/\text{h}$ (81.8%) 的 DI 水。

[0168] 实施例 3

[0169] a) 碳酸二苯基酯的制备和处理

[0170] 重复实施例 2a) 的步骤,将反应废水与洗涤相混合得到总加工废水,通过蒸汽提除去后者中的溶剂残留和催化剂。用盐酸中和并用活性炭处理后,总加工废水含有 13.0% 的 NaCl 和 $< 2\text{ppm}$ 的苯酚。

[0171] 该废水可不经进一步纯化直接输入以进行渗透膜蒸馏。

[0172] b) 通过渗透膜蒸馏增加氯化钠溶液的浓度

[0173] 渗透膜蒸馏在具有装有得自 Membrana 的 Accurel PP 150/330 膜的 2m^2 膜组件的实验室电池中在室温下进行。将得自 a) 的含 13.0% 氯化钠的加工废水以 $3.01/\text{h}$ 的流速泵入实验室电池,同时定量加入 $3.01/\text{h}$ 的 31.4% 浓度的氢氧化钠溶液作为水接受剂。离开电池的加工废水的浓度为 19.5% NaCl 重量,而输出的 NaOH 溶液浓度降至 20.0% 重量。

[0174] 该离开电池的浓缩总加工废水溶液可不经进一步纯化直接输入以进行电解。

[0175] c) 得自渗透蒸馏的氯化钠溶液的电化氧化

[0176] 电解在阳极面积为 0.01m^2 实验室电解电池中进行。电流密度为 $4\text{kA}/\text{m}^2$, 阴极侧输出端的温度为 88°C , 阳极侧输出端的温度为 89°C 。采用得自 DENORA, Germany 的具有标准阳极和阴极涂层的电解电池。采用得自 DuPont 的 Nafion 982WX 离子交换膜。电解电压为 3.02V。将含氯化钠的溶液以 $0.8\text{kg}/\text{h}$ 的质量流速泵入阳极室。输入到阳极室的溶液浓度

为 25.0% NaCl 重量。从阳极室输出的溶液为 18.8% 重量浓度的 NaCl 溶液。将 0.147kg/h 的得自渗透膜蒸馏步骤 b) 的 19.5% 重量浓度的浓缩总加工废水和 0.0594kg/h 固体氯化钠加入到从阳极室输出的 NaCl 溶液中。然后将所得溶液加回至阳极室。通过膜的水传输量为 3.8mol 水/mol 钠。

[0177] 将氢氧化钠溶液以 0.653kg/h 的质量流速泵入阴极侧。输入到阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30.0% NaOH 重量,从阴极侧输出的氢氧化钠溶液的浓度为 32.7% NaOH。从体积流中输出 0.182kg/h 的 32.7% 浓度的碱,剩余的补上 0.0539kg/h 的水再循环至阴极元件。42.8% 反应的氯化钠来自 DPC 总加工废水。

[0178] 32.7% 反应的氯化钠来自 DPC 总加工废水。

[0179] d) 循环使用得自渗透蒸馏的稀氢氧化钠溶液用于 DPC 生产

[0180] 将得自 b) 的稀氢氧化钠溶液输入到碳酸二苯基酯的制备中。将用 40.0kg/h 去离子水 (DI 水) 稀释得自 b) 的 105.0kg/h 的 20.0% 浓度的氢氧化钠溶液得到的 145.2kg/h 的 14.5% 浓度的氢氧化钠溶液和 48.3kg/h 的苯酚的混合物与 86.2kg/h 的二氯甲烷和 27.5kg/h 光气 (以苯酚为基础 8mol% 过量) 的溶液混合,按 1a) 中所描述的方法进行处理。

[0181] 使用 20.0% 浓度的氢氧化钠溶液代替通常的 32.0% 浓度的氢氧化钠溶液可节省 39.4kg/h (49.6%) 的 DI 水。

[0182] 比较实施例 4 (重做 DE 102006041465 A1 的实施例 1)

[0183] a) 从 DPC 生产中分离反应废水

[0184] 该废水与实施例 1a) 中的废水质量相当。该反应废水不与洗涤相混合,通过蒸汽提除去溶剂残留和催化剂。用盐酸中和并用活性炭处理后,反应废水含 17.0% 重量的 NaCl 和 < 2ppm 的苯酚。

[0185] 该废水可不经进一步纯化输入到氯化钠电解电池中。

[0186] b) 得自 a) 的反应废水的电化氧化

[0187] 电解在阳极面积为 0.01m² 实验室电解电池中进行。电流密度为 4kA/m²,阴极侧输出端的温度为 88°C,阳极侧输出端的温度为 89°C。采用得自 DENORA, Germany 的具有标准阳极和阴极涂层的电解电池。采用得自 DuPont 的 Nafion 982WX 离子交换膜。电解电压为 3.02V。将含氯化钠的溶液以 0.8kg/h 的质量流速泵入阳极室。输入到阳极室的溶液浓度为 25.0% NaCl 重量。从阳极室输出的溶液为 18.6% 重量浓度的 NaCl 溶液。将得自实施例 1a) 的碳酸二苯基酯制备过程的 0.133kg/h 的 17.0% 重量浓度的反应废水溶液和 0.0655kg/h 的氯化钠固体加入到从阳极室输出的 NaCl 溶液中。然后将该反应再加回到阳极室中。通过膜的水传输量为 3.5mol 水/mol 钠。

[0188] 将氢氧化钠溶液以 0.653kg/h 的质量流速泵入阴极侧。输入到阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30.0% NaOH 重量,从阴极侧输出的氢氧化钠溶液的浓度为 33.0% NaOH。从体积流中输出 0.180kg/h 的 33.0% 浓度的碱,剩余的补上 0.060kg/h 的水再循环至阴极元件。只有 25.8% 反应的氯化钠来自 DPC 反应废水。

[0189] 比较实施例 5

[0190] a) 从 DPC 生产中分离反应废水

[0191] 该废水与实施例 2a) 中的废水质量相当。将该反应废水与洗涤相混合,通过蒸汽提除去溶剂残留和催化剂。用盐酸中和并用活性炭处理后,总加工废水含 13.0% 重量的

NaCl 和 < 2ppm 的苯酚。

[0192] 该废水可不经进一步纯化输入到氯化钠电解电池中。

[0193] b) 总加工废水的电化氧化

[0194] 电解在阳极面积为 0.01m^2 实验室电解电池中进行。电流密度为 $4\text{kA}/\text{m}^2$ ，阴极侧输出端的温度为 88°C ，阳极侧输出端的温度为 89°C 。采用得自 DENORA, Germany 的具有标准阳极和阴极涂层的电解电池。采用得自 DuPont 的 Nafion 982WX 离子交换膜。电解电压为 3.02V 。将含氯化钠的溶液以 $0.8\text{kg}/\text{h}$ 的质量流速泵入阳极室。输入到阳极室的溶液浓度为 25.0% NaCl 重量。从阳极室输出的溶液为 18.6% 重量浓度的 NaCl 溶液。将得自实施例 1a) 的碳酸二苯基酯制备过程的 $0.127\text{kg}/\text{h}$ 的 13.0% 重量浓度的反应废水溶液和 $0.0717\text{kg}/\text{h}$ 的氯化钠固体加入到从阳极室输出的 NaCl 溶液中。然后将该反应再加回到阳极室中。通过膜的水传输量为 3.5mol 水 / mol 钠。

[0195] 将氢氧化钠溶液以 $0.653\text{kg}/\text{h}$ 的质量流速泵入阴极侧。输入到阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30.0% NaOH 重量，从阴极侧输出的氢氧化钠溶液的浓度为 33.0% NaOH。从体积流中输出 $0.180\text{kg}/\text{h}$ 的 33.0% 浓度的碱，剩余的补上 $0.060\text{kg}/\text{h}$ 的水再循环至阴极元件。

[0196] 只有 18.8% 反应的氯化钠来自 DPC 总加工废水。

[0197] 比较实施例 6 (重做 DE 102006041465 A1 的实施例 2)

[0198] a) 从 DPC 生产中分离反应废水

[0199] 该废水与实施例 1a) 中的废水质量相当。

[0200] b) 用气体扩散电极电化氧化反应废水

[0201] 由于在 DPC 制备中不需要氢，所以电解中氢的生成为不必要的。因此可采用气体扩散电极进行电解。电流密度为 $4\text{kA}/\text{m}^2$ ，阴极侧输出端的温度为 88°C ，阳极侧输出端的温度为 89°C 。采用得自 DENORA, Germany 的具有标准阳极涂层的电解电池。采用得自 DuPont 的 Nafion 982WX 离子交换膜。电解电压为 2.11V 。从阳极室输出的溶液为 17.0% 重量的 NaCl 溶液。将 $0.178\text{kg}/\text{h}$ 的 17.0% 重量浓度的反应废水溶液和 $0.0579\text{kg}/\text{h}$ 的氯化钠固体加入到从阳极室输出的 NaCl 溶液中。然后将该反应再加回到阳极室中。通过膜的水传输量为 4.9mol 水 / mol 钠。

[0202] 将氢氧化钠溶液以 $0.653\text{kg}/\text{h}$ 的质量流速泵入阴极侧。输入到阴极侧的氢氧化钠溶液的浓度为 30.0% NaOH 重量，从阴极侧输出的氢氧化钠溶液的浓度为 31.5% NaOH。从体积流中输出 $0.189\text{kg}/\text{h}$ 的 31.5% 浓度的碱，剩余的补上 $0.0312\text{kg}/\text{h}$ 的水再循环至阴极元件。

[0203] 34.4% 比率的反应的氯化钠来自 DPC 反应废水。

[0204] 这些实施例表明，通过渗透膜蒸馏增加浓度后，废水溶液中的氯化钠从 DPC 生产方法到电解步骤的循环使用程度明显提高，可节省 DPC 生产步骤中制备碱金属氢氧化物溶液过程中被碱溶液吸收的水。

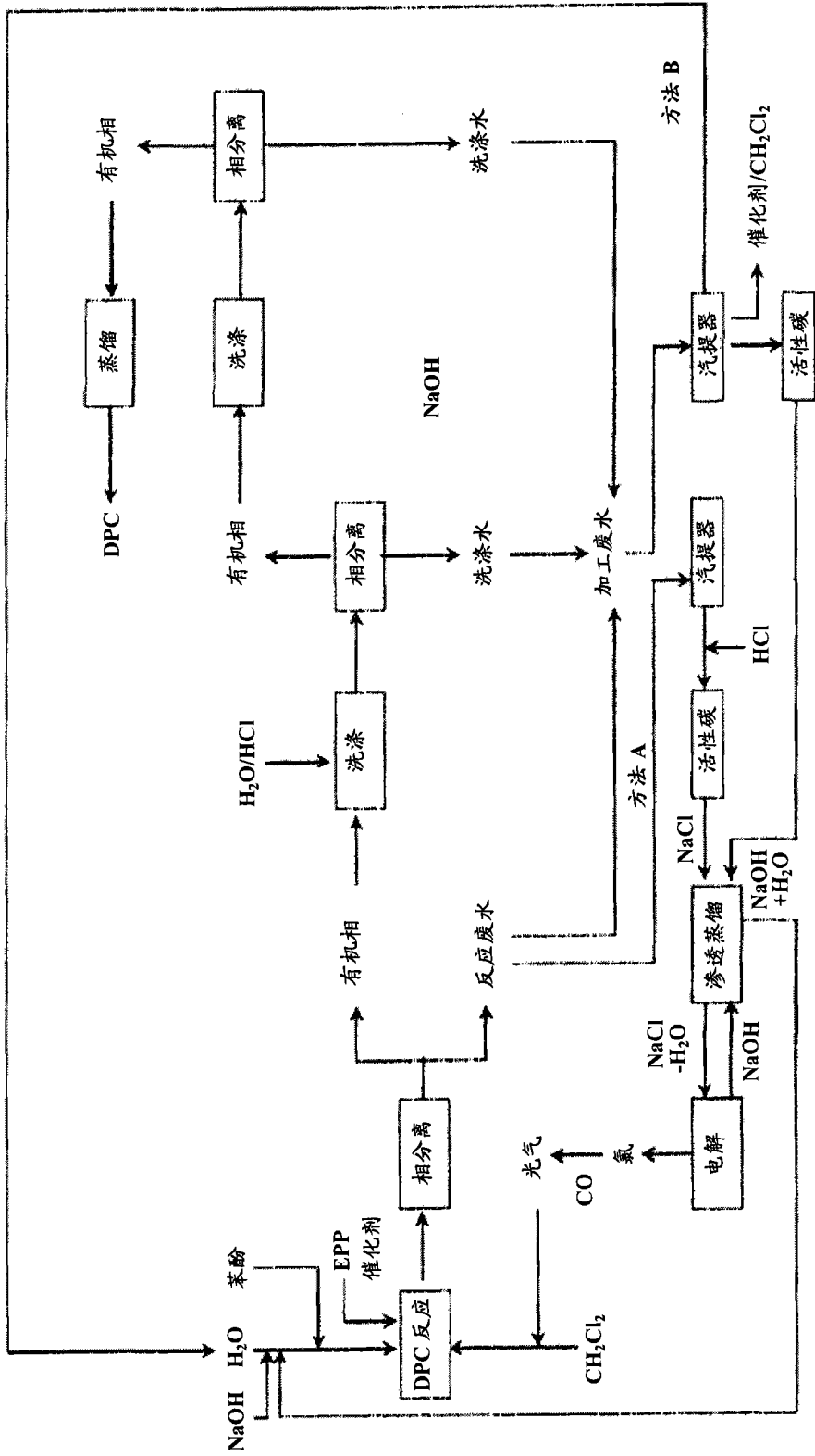


图 1