

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 196**

51 Int. Cl.:

C01D 3/06 (2006.01)

C07C 68/06 (2006.01)

C25B 1/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08856513 .0**

96 Fecha de presentación: **22.11.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2229343**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2010**

54 Título: **PROCEDIMIENTO PARA LA PRODUCCIÓN DE CARBONATO DE DIARILO.**

30 Prioridad:
06.12.2007 DE 102007058701

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2012

73 Titular/es:
**Bayer MaterialScience AG
51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:
**OOMS, Pieter;
BULAN, Andreas;
RECHNER, Johann;
WEBER, Rainer;
BUTS, Marc y
VANDEN EYNDE, Johan**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 373 196 T3

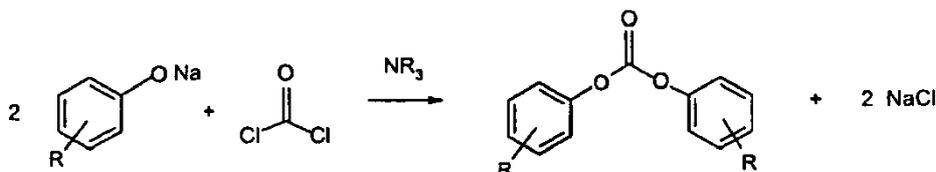
Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de carbonato de diarilo

5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de carbonato de diarilo combinado con la electrolisis de agua residual de proceso que contiene cloruro alcalino. El procedimiento según la invención hace posible, entre otras cosas, un uso mejorado de la solución que contiene cloruro alcalino obtenida de la producción del carbonato de diarilo en la electrolisis.

La producción de carbonatos de diarilo (carbonato de diarilo) se realiza normalmente mediante un procedimiento continuo mediante producción de fosgeno y posterior reacción de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de álcali y un catalizador de nitrógeno básico en la interfase.



10

La producción de carbonatos de diarilo, por ejemplo, mediante el procedimiento de interfase se ha descrito en principio en la bibliografía, véase, por ejemplo, en Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964), pág. 50/51.

15 En el documento US-A-4 016 190 se describe un procedimiento de producción de carbonatos de diarilo que se realiza a temperaturas >65 °C. El valor de pH se ajusta en este procedimiento inicialmente bajo (pH 8 a 9) y a continuación alto (10 a 11).

Las optimizaciones del procedimiento mediante la mejora de la mezcla y el mantenimiento de un estrecho perfil de temperatura y pH, como también el aislamiento del producto, se describen en los documentos EP 1 219 589 A1, EP 1 216 981 A2, EP 1 216 982 A2 y EP 784 048 A1.

20 Sin embargo, en el caso de estos procedimientos conocidos, un alto valor de fenol residual en el agua residual de estos procesos, que pueden contaminar el medioambiente y representan para las depuradoras una elevada problemática de las aguas residuales, hace necesario complejas etapas de purificación. Así, el documento WO 03/070639 A1 describe una eliminación de los contaminantes orgánicos en el agua residual mediante una extracción con cloruro de metileno.

25 Normalmente, la solución que contiene cloruro alcalino, preferiblemente que contiene cloruro sódico, se libera de disolventes y restos orgánicos y luego deben desecharse.

Pero también se sabe que la purificación de las aguas residuales que contienen cloruro sódico según los documentos EP 1 200 359 A 1 o US-A-6 340 736 puede realizarse por ozonólisis y luego es adecuada para el uso en la electrolisis del cloruro sódico. La desventaja de la ozonólisis es que este procedimiento es muy caro.

30 Según el documento EP 541 114 A2, una corriente de agua residual que contiene cloruro sódico se evapora hasta la eliminación completa del agua y la sal restante con los contaminantes orgánicos se someten a un tratamiento térmico, mediante el cual se descomponen los constituyentes orgánicos. A este respecto se prefiere especialmente el uso de radiación de infrarrojos. La desventaja del procedimiento es que el agua debe evaporarse completamente, de manera que el procedimiento no puede realizarse de una manera económica.

35 Según el documento WO 03/70639 A1, el agua residual de una producción de DPC se purifica por extracción y luego se introduce a la electrolisis del cloruro sódico. Sin embargo, mediante el procedimiento descrito sólo puede recuperarse como máximo el 26 % del cloruro sódico del agua residual de la producción de DPC, ya que en el caso de usarse mayores cantidades el agua introducida en la electrolisis con el agua residual desequilibraría el equilibrio del agua de la electrolisis del cloruro sódico.

40 Las soluciones que contienen cloruro alcalino, preferiblemente que contienen cloruro sódico, que se obtienen en la producción de DPC tienen normalmente un contenido de cloruro alcalino, preferiblemente contenido de cloruro sódico, del 13 al 17 % en peso. Por tanto, de esta forma no es posible recuperar el cloruro alcalino total presente en las soluciones. En el caso de una concentración de cloruro alcalino del 17 % en peso, en la electrolisis del cloruro alcalino convencional, preferiblemente la electrolisis del cloruro sódico convencional con una membrana de intercambio iónico habitual en el comercio que muestra un transporte de agua de 3,5 moles de agua por cada mol de sodio, sólo se produce el uso de aproximadamente el 23 % del cloruro sódico de las soluciones que contienen

45

cloruro sódico. Incluso con la concentración hasta una solución saturada de cloruro sódico de aproximadamente el 25 % en peso sólo se produciría una tasa de reciclaje del 38 % del cloruro sódico contenido en la solución que contiene cloruro sódico. Hasta la fecha no se conoce un reciclaje completo de la solución que contiene cloruro alcalino. Según el documento WO 01/38419 A1, la solución que contiene cloruro sódico puede evaporarse mediante procedimientos térmicos, de manera que a la celda de electrolisis puede introducirse una solución de cloruro sódico altamente concentrada. Sin embargo, la evaporación requiere mucha energía y es cara.

A partir del estado de la técnica anteriormente expuesto, el objetivo de la invención consistió en proporcionar un procedimiento para la producción de carbonato de diarilo que proporcionara productos con alta pureza y buen rendimiento y al mismo tiempo hiciera posible una reducción del impacto medioambiental o la problemática de las aguas residuales en las depuradoras mediante la recirculación maximizada de cloruro alcalino de soluciones de aguas residuales de proceso que contienen cloruro alcalino que se obtienen de la producción de carbonato de diarilo.

Especialmente en el reciclaje se considerará que la conversión de cloruro alcalino, preferiblemente cloruro sódico, en cloro y lejía alcalina, preferiblemente solución de sosa cáustica y dado el caso hidrógeno, se realizará con uso mínimo de energía y, por tanto, también será respetuosa con los recursos.

Se encontró sorprendentemente que en la producción de carbonatos de diarilo mediante la reacción de monofenoles y fosgeno en un disolvente inerte en presencia de una base y dado el caso un catalizador básico puede alcanzarse un uso mejorado de la solución que contiene cloruro alcalino obtenida de la producción de carbonato de diarilo en una electrolisis de cloro-álcali cuando la solución que contiene cloruro alcalino obtenida en la producción de carbonatos de diarilo presenta un contenido de cloruro alcalino del 18 al 25 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino. Un contenido de cloruro alcalino tal del 18 al 25 % en peso de la solución que contiene cloruro alcalino obtenida en la producción de carbonatos de diarilo puede conseguirse según la invención por el hecho de que en la reacción de monofenol y fosgeno en presencia de una base el monofenol y una base que contiene álcali se utilicen en cantidades tales que el contenido de fenolato de sodio de la solución resultante de base que contiene álcali y monofenol se encuentre en un intervalo especialmente seleccionado, preferiblemente del 31 al 40 % en peso de fenolato de sodio, referido al peso total de la solución. Adicionalmente o alternativamente, por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino obtenida en la producción de carbonatos de diarilo puede introducirse a la producción de carbonatos de diarilo, por ejemplo, mediante la sustitución de cualquier agua que vaya usarse para también conseguir una concentración de la solución que contiene cloruro alcalino obtenida en la producción de carbonatos de diarilo a un contenido de cloruro alcalino del 18 al 25 % en peso.

Esto es sorprendente, ya que una elevación del contenido de fenolato de sodio en la solución de partida en la producción de carbonatos de diarilo en la posterior formación exotérmica de carbonatos de diarilo conducirá a una elevada aparición de energía y en consecuencia a un aumento de la formación de productos secundarios. Además, en la recirculación de la solución que contiene cloruro sódico en la producción de carbonato de diarilo, por ejemplo, mediante la sustitución de cualquier agua que vaya usarse, debido a la presencia de cloruro alcalino en la solución del producto de partida, debe contarse con una reducción de la solubilidad del fenol y la correspondiente precipitación. Sorprendentemente, ninguna de las dos cosas se observó dentro del intervalo seleccionado según la invención de un contenido de cloruro alcalino del 18 al 25 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino. Por el contrario, el procedimiento según la invención ofrece sorprendentemente la posibilidad de reciclar proporciones claramente mayores del cloruro alcalino que se encuentra en el agua residual de reacción de la producción de carbonatos de diarilo mediante electrolisis y, por tanto, volver a usarlas. Es objeto de la invención un procedimiento para la producción de carbonato de diarilo y el procesamiento de al menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino formada a este respecto en una electrolisis del cloruro alcalino posterior que comprende las siguientes etapas:

a) producción de fosgeno mediante reacción de cloro con monóxido de carbono, y

b) reacción del fosgeno formado según la etapa a) con por lo menos un monofenol en presencia de una base y dado el caso catalizador básico dando un carbonato de diarilo y una solución que contiene cloruro alcalino, y

c) separación y procesamiento del carbonato de diarilo formado en la etapa b), y

d) separación de la solución que contiene cloruro alcalino que queda según la etapa c) de restos de disolvente y dado el caso restos de catalizador, especialmente mediante arrastre de la solución con vapor de agua, y tratamiento con adsorbentes, especialmente con carbón activo, ajustándose la solución que contiene cloruro alcalino a un valor de pH inferior o igual a 8 antes del tratamiento con adsorbentes, y

e) oxidación electroquímica de por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino de d)

con formación de cloro, lejía alcalina y dado el caso hidrógeno, y

f) recirculación de por lo menos una parte del cloro producido según la etapa e) a la producción de fosgeno según la etapa a) y/o

5 g) recirculación de por lo menos una parte de la lejía alcalina producida según la etapa e) a la producción de carbonato de diarilo según la etapa b),

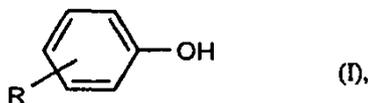
caracterizado porque la solución que contiene cloruro alcalino producida en la etapa b) tiene un contenido de cloruro alcalino del 18 al 25 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino y/o por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino formada en la etapa d) se recircula a la etapa b).

10 El elevado contenido de cloruro alcalino del 18 al 25 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino deseado en el procedimiento según la invención para la electrolisis puede conseguirse por el hecho de que en la etapa b) se utilice como base una base que contiene álcali, preferiblemente una base que contiene sodio, y estas bases que contienen álcali y monofenol se utilicen en cantidades tales que el contenido de fenolato de sodio de la solución resultante de base que contiene álcali y monofenol ascienda al 31 al 40 % en peso de fenolato de sodio, referido al peso total de la solución, y/o por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino formada en la etapa d) se recircule a la etapa b). A este respecto, preferiblemente hasta el 80 % en peso, preferiblemente hasta el 50 % en peso, de la solución que contiene cloruro alcalino formada en la etapa d) puede recircularse a la etapa b).

20 En el caso de que por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino formada en la etapa d) se recircule a la etapa b), en formas de realización preferidas del procedimiento según la invención la solución que contiene cloruro alcalino que queda según la etapa c) puede usarse además en la etapa d) combinada por lo menos parcialmente con agua de lavado del procesamiento del carbonato de diarilo según la etapa c). Esta manera de proceder ofrece la ventaja adicional de que puede evitarse la eliminación completa de las fases de lavado.

25 Preferiblemente, en la etapa b), el contenido de fenolato de sodio de la solución resultante de la base que contiene álcali y monofenol del 31 al 40 % en peso fenolato de sodio se consigue mediante reacción de un monofenol con una base que contiene álcali al 14 al 21 % en peso, especialmente una base que contiene sodio.

Monofenoles especialmente adecuados para el uso en el nuevo procedimiento son fenoles de fórmula (I)



en la que

R es hidrógeno, halógeno o un resto alquilo C₁ a C₉ ramificado o sin ramificar o resto alcoxicarbonilo.

30 Alquilo C₁-C₉ representa en el marco de la invención, por ejemplo y preferiblemente, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, 1-metilbutilo, 2-metilbutilo, 3-metilbutilo, neo-pentilo, 1-etilpropilo, ciclo-hexilo, ciclo-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, iso-octilo, n-nonilo, iso-nonilo.

Halógeno representa en el marco de la invención, por ejemplo y preferiblemente, flúor, cloro, bromo o yodo, preferiblemente cloro o bromo.

35 Monofenoles adecuados preferidos también son fenol, alquilfenoles como cresoles, p-terc-butilfenol, p-cumilfenol, p-n-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, halofenoles como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol, o éster metílico de ácido salicílico. Se prefiere especialmente fenol.

40 Como base para la reacción del monofenol con fosgeno son adecuadas, por ejemplo, sales alcalinas, preferiblemente hidróxidos alcalinos como, por ejemplo, hidróxido de Na, K o Li, con especial preferencia solución de sosa cáustica. La base se usa en el procedimiento según la invención preferiblemente como solución acuosa al 14 al 21 % en peso.

La reacción en la etapa b) puede acelerarse mediante catalizadores básicos como aminas terciarias, N-alquilpiperidinas o sales de onio. Se prefieren catalizadores que contienen nitrógeno. Se usan con especial preferencia tributilamina, trietilamina y N-etilpiperidina.

45 El catalizador básico usado puede ser de cadena abierta o cíclico, se prefiere especialmente trietilamina y etilpiperidina. El catalizador se usa en el procedimiento según la invención preferiblemente como solución al 1 al 55

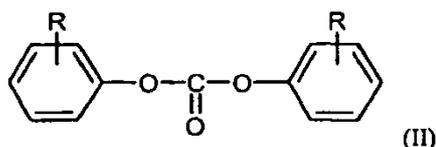
% en peso.

Por sales de onio se entienden en el marco de la invención preferiblemente compuestos como NR_4X en los que los restos R pueden representar, independientemente entre sí, H y/o un alquilo y/o resto arilo y X es un anión como, por ejemplo, cloruro, bromuro o yoduro.

- 5 El fosgeno puede usarse en la etapa b) líquido, gaseoso o disuelto en un disolvente inerte.

En el procedimiento según la invención, en la etapa b), disolventes orgánicos inertes preferiblemente útiles son preferiblemente disolventes aromáticos, disolventes alifáticos o aromáticos halogenados, preferiblemente clorados, o mezclas de éstos. Éstos son, por ejemplo, tolueno, diclorometano, los distintos dicloroetanos y compuestos de cloropropano, clorobenceno y clorotolueno o mezclas de éstos. Se usa con especial preferencia diclorometano.

- 10 En el procedimiento según la invención, los carbonatos de diarilo producidos en la etapa b) son preferiblemente aquellos de fórmula general (II)



en la que R tiene el significado mencionado para la fórmula (I). Con el procedimiento según la invención se produce con especial preferencia carbonato de difenilo.

- 15 La conducción de la reacción para la etapa b) se realiza preferiblemente continuamente y con especial preferencia en flujo pistón sin gran remezclado. Esto puede producirse, por ejemplo, en reactores tubulares. La mezcla de las dos fases (fase acuosa y orgánica) puede realizarse, por ejemplo, mediante deflectores incorporados en las tuberías, mezcladoras estáticas y/o bombas.

La reacción según la etapa b) se realiza con especial preferencia en dos etapas.

- 20 En la primera etapa del procedimiento preferido, la reacción se inicia combinando los productos de partida fosgeno, por lo menos un disolvente orgánico inerte, que preferiblemente sólo sirve de disolvente para el fosgeno, y el monofenol, que preferiblemente ya está disuelto previamente en la solución de la base, preferiblemente en la lejía alcalina. El tiempo de permanencia se encuentra normalmente en la primera etapa en el intervalo de 2 segundos a 300 segundos, con especial preferencia en el intervalo de 4 segundos a 200 segundos. El valor de pH de la primera etapa se ajusta preferiblemente por la relación de base (preferiblemente lejía alcalina) /monofenol /fosgeno de forma que el valor de pH se encuentre en el intervalo de 11,0 a 12,0, preferiblemente de 11,2 a 11,8, con especial preferencia a 11,4 a 11,6. La temperatura de reacción de la primera etapa se mantiene por enfriamiento preferiblemente a por debajo de 40 °C, con especial preferencia a 35 °C o por debajo.

- 30 En la segunda etapa del procedimiento preferido, la reacción se completa para dar el carbonato de diarilo. El tiempo de permanencia asciende en el proceso preferido a 1 minuto a 2 horas, preferiblemente a 2 minutos a 1 hora, de manera muy especialmente preferida a 3 minutos a 30 minutos. La segunda etapa del procedimiento preferido se regula mediante el control permanente del valor de pH, que en el procedimiento continuo se mide preferiblemente en línea según procedimientos en principio conocidos, y el ajuste correspondiente del valor de pH mediante la adición de lejía alcalina. La cantidad de base introducida, preferiblemente lejía alcalina, se ajusta especialmente de forma que el valor de pH de la mezcla de reacción en la segunda etapa de procedimiento se encuentre en el intervalo de 7,5 a 10,5, preferiblemente de 8 a 9,5, de manera muy especialmente preferida de 8,2 a 9,3. La temperatura de reacción de la segunda etapa se mantiene por enfriamiento a preferiblemente por debajo de 50 °C, con especial preferencia a por debajo de 40 °C, de manera muy especialmente preferida a 35 °C o por debajo. Por lo tanto, la solución que contiene cloruro alcalino producida en la etapa b) presenta inmediatamente después de completarse la reacción para dar carbonato de diarilo preferiblemente una temperatura de por debajo de 50 °C, con especial preferencia de por debajo de 40 °C, de manera muy especialmente preferida de 35 °C o por debajo.

Los parámetros o explicaciones indicados en general en esta solicitud o indicados en intervalos preferidos también pueden combinarse discrecionalmente entre sí, es decir, entre los intervalos respectivos e intervalos preferidos.

- 45 En formas de realización preferidas del procedimiento según la invención, en la etapa b) se usa fosgeno con respecto al monofenol en la relación molar de 1 : 2 a 1 : 2,2. El disolvente orgánico inerte se mezcla de forma que el carbonato de diarilo esté presente después de la reacción en una solución al 5 al 50 % en peso, preferiblemente una solución al 20 al 45 % en peso, referido a la fase orgánica.

El catalizador dado el caso usado se añade preferiblemente en cantidades de 0,0001 moles a 0,1 moles, referidos al monofenol usado.

Después de la reacción b), en la etapa c), la fase orgánica que contiene el carbonato de diarilo se lava preferiblemente normalmente con un líquido acuoso y después de cada proceso de lavado se separa en la medida de lo posible de la fase acuosa. Como líquido de lavado se usan líquidos acuosos para la separación del catalizador, por ejemplo, ácidos minerales diluidos como HCl o H₃PO₄, y para la posterior purificación agua desmineralizada. La concentración de HCl o H₃PO₄ en el líquido de lavado puede ascender preferiblemente al 0,5 al 1,0 % en peso. La fase orgánica se lava a modo de ejemplo y preferiblemente dos veces.

Como dispositivos de separación de fases para la separación del líquido de lavado de la fase orgánica pueden usarse recipientes de separación, separadores de fases, centrífugas o separadores coalescentes en principio conocidos o también combinaciones de estas unidades.

Sorprendentemente se obtienen, sin considerar el disolvente que todavía tiene que separarse, altos grados de pureza del carbonato de diarilo de >99,85 %.

Después de la síntesis del carbonato de diarilo, el carbonato de diarilo se separa en forma de su solución en el disolvente orgánico inerte usado en la producción, por ejemplo cloruro de metileno.

Para obtener el carbonato de diarilo de alta pureza, el disolvente se evapora preferiblemente. La evaporación puede realizarse en varias etapas de evaporador. Por ejemplo, esto se realiza por una o varias columnas de destilación conectadas en serie en las que el disolvente se separa del carbonato de diarilo.

Esta(s) etapa(s) de purificación c) puede(n) realizarse, por ejemplo, continuamente de forma que la temperatura de la fase líquida ascienda en la destilación a 150 °C a 310 °C, preferiblemente a 160 a 230 °C. A este respecto, la presión aplicada para la realización de esta destilación asciende especialmente a 1 a 1000 mbar (0,1 a 100 kPa), preferiblemente a 5 a 100 mbar (0,5 a 10 kPa).

Los carbonatos de diarilo así purificados destacan por pureza especialmente alta (según análisis de CG >99,95 %) y comportamiento de transesterificación extremadamente bueno, de manera que éstos son adecuados para la posterior producción de policarbonatos de excelente calidad. El uso de carbonatos de diarilo para la producción de oligo/policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación de la masa fundida es conocido en la bibliografía y se describe, por ejemplo, en Encyclopedia of Polymer Science, vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) o el documento US-A-5 340 905.

La solución acuosa que contiene cloruro alcalino que queda después de la separación de fases en el marco de la separación según la etapa c) - a continuación también se denomina agua residual que contiene cloruro alcalino - se libera ventajosamente de contaminantes orgánicos fácilmente volátiles como, por ejemplo, restos del disolvente orgánico usado en la síntesis y dado el caso restos de catalizador, por ejemplo, mediante destilación o arrastre con vapor de agua. A este respecto queda una solución que contiene cloruro alcalino con un alto contenido de cloruro alcalino disuelto del 18 al 25 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino, que además todavía contiene carbonatos alcalinos disueltos en una cantidad del 0,3 al 1,5 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino. Estos carbonatos alcalinos pueden formarse, por ejemplo, mediante hidrólisis del fosgeno como reacción secundaria de la producción de carbonatos de diarilo. Además, el agua residual que contiene cloruro alcalino está contaminada con compuestos orgánicos, por ejemplo, con fenoles (por ejemplo, fenol sin sustituir, alquilfenoles).

A continuación se realiza el tratamiento del agua residual que contiene cloruro alcalino previamente purificada con adsorbentes, preferiblemente con carbón activo. Antes de este tratamiento con adsorbentes, el agua residual que contiene cloruro alcalino se ajusta a un valor de pH inferior o igual a 8, preferiblemente a un valor de pH inferior a 7.

Esta reducción del valor de pH en la etapa de proceso d) se realiza preferiblemente mediante la adición de ácidos protónicos. La reducción del valor de pH en la etapa de proceso d) se realiza preferiblemente con ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno gaseoso. El uso del ácido sulfúrico más barato en principio posible, pero no deseada en el presente procedimiento, conduciría además a que la reducción del pH formara sulfato de sodio que en la posterior electrolisis se acumularía en el circuito del anolito. Como, por ejemplo, las membranas de intercambio iónico según datos del fabricante sólo pueden hacerse funcionar hasta una concentración de sulfato de sodio determinada en el anolito, debería descargarse más anolito que en el uso de ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno, cuyo producto de reacción es además ventajosamente a su vez el cloruro sódico deseado.

Por lo menos una parte del agua residual que contiene cloruro alcalino de la etapa d) se somete a continuación a una oxidación electroquímica, preferiblemente en forma de una electrolisis del cloruro alcalino, con formación de cloro, lejía alcalina y dado el caso hidrógeno.

5 El procedimiento de la electrolisis del cloruro alcalino se describe más detalladamente a continuación. La siguiente descripción debe considerarse a modo de ejemplo con respecto a la electrolisis del cloruro sódico, ya que en el procedimiento como ya se expuso anteriormente puede usarse en principio cualquier cloruro alcalino (especialmente Li, Na, KCl). Sin embargo, como se prefiere el uso de cloruro sódico o solución de sosa cáustica en las etapas precedentes del procedimiento según la invención, la electrolisis del cloruro sódico también es la forma de realización preferida del procedimiento según la invención.

10 Normalmente, por ejemplo, para electrolisis de disoluciones que contienen cloruro sódico se usan procedimientos de electrolisis de membrana (véase para esto Peter Schmittinger, CHLORINE, Wiley-VCH Verlag, 2000). A este respecto se usa una celda de electrolisis dividida en dos partes que está constituida por una cámara anódica con un ánodo y una cámara catiónica con un cátodo. La cámara anódica y catiónica se separan por una membrana de intercambio iónico. En la cámara anódica se introduce una solución que contiene cloruro sódico con una concentración de cloruro sódico de normalmente más de 300 g/l. En el ánodo, el ión cloruro se oxida a cloro, que se saca de la celda con la solución que contienen cloruro sódico agotada. Los iones sodio migran bajo la acción del campo eléctrico por la membrana de intercambio iónico a la cámara catiónica. En esta migración, cada mol de sodio, dependiendo de la membrana, va acompañado de entre 3,5 y 4,5 moles de agua. Esto conduce además a que el anolito se empobrezca en agua. A diferencia del anolito, en el lado catódico se consume agua por la electrolisis del agua en iones hidróxido e hidrógeno. El agua que pasa con los iones sodio al catolito es suficiente para mantener la concentración de la solución de sosa cáustica en la salida al 31 al 32 % en peso - a una concentración de entrada del 30 % y una densidad de corriente de 4 kA/m². En la cámara catódica se reduce electroquímica el agua, formándose iones hidróxido e hidrógeno.

15 Alternativamente, como cátodo también puede usarse un electrodo de difusión de gases en el que el oxígeno se hace reaccionar con electrones dando iones hidróxido, no formándose hidrógeno. Los iones hidróxido forman solución de sosa cáustica con los iones sodio que pasan por la membrana de intercambio iónico a la cámara catódica. En la cámara catódica se introduce normalmente una solución de sosa cáustica con una concentración del 30 % en peso y se evacúa una solución de sosa cáustica con una concentración del 31 al 32 % en peso. El objetivo es alcanzar una concentración lo más alta posible de solución de sosa cáustica, ya que la solución de sosa cáustica normalmente se almacena o transporta como lejía al 50 % en peso. Sin embargo, las membranas habituales en el comercio no son actualmente resistentes a una lejía con una concentración superior al 32 % en peso, de manera que la solución de sosa cáustica producida debe concentrarse posteriormente por evaporación térmica.

20 En el caso de la electrolisis del cloruro sódico en el marco del procedimiento según la invención, mediante el uso del agua residual que contiene cloruro sódico se incorpora agua adicional en el analito; pero sólo se descarga agua por la membrana en el catolito. Si se incorpora más agua por la solución que contiene cloruro sódico de la que pueda transportarse al catolito, el anolito se empobrece en cloruro sódico y la electrolisis no puede hacerse funcionar continuamente. A concentraciones de cloruro sódico muy bajas empezaría la reacción secundaria de la formación de oxígeno.

25 Para introducir económicamente cantidades máximas de disoluciones que contienen cloruro sódico a la electrolisis del cloruro sódico puede ser útil que se eleve el transporte de agua por la membrana. Esto puede realizarse por la selección de membranas adecuadas como se describen en el documento US-A-4025405. El efecto de un transporte de agua elevado es que puede omitirse la si no habitual adición de agua para mantener la concentración de lejía.

30 Según el documento US-A-3 773 634, a alto transporte de agua por la membrana, la electrolisis puede hacerse funcionar entonces cuando se usa una concentración de lejía del 31 al 43 % en peso y una concentración de cloruro sódico de 120 a 250 g/l.

La desventaja de ambos procedimientos es el rendimiento de la corriente más bajo de estos procedimientos.

35 Según el procedimiento según la invención, la separación c) del agua residual que contiene cloruro sódico se realiza mediante separación de fases. A continuación, en la etapa d) se realiza la eliminación del disolvente y los catalizadores dado el caso usados, especialmente por arrastre con vapor de agua, así como después del ajuste de pH por un tratamiento con adsorbentes. Después de esto, el agua residual que contiene cloruro alcalino puede introducirse directamente a la electrolisis e).

40 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, del agua residual que contiene cloruro alcalino puede extraerse adicionalmente agua mediante un procedimiento de concentración para elevar la concentración de cloruro alcalino. Por tanto, se prefiere un procedimiento, caracterizado porque la solución que contiene cloruro alcalino de d) se concentra antes de la electrolisis e) mediante procedimientos de destilación en membranas u ósmosis inversa. A diferencia de los procedimientos en los que en la producción de carbonatos de diarilo sólo está presente un agua residual que contiene cloruro alcalino con un contenido de cloruro alcalino de hasta el 17 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino; sin embargo, en el

procedimiento según la invención debe extraerse claramente menos agua por el procedimiento de concentración para alcanzar la misma concentración de cloruro alcalino.

5 A este respecto puede usarse, por ejemplo, la ósmosis inversa o con especial preferencia la destilación en membranas o contactores de membrana (véase MELIN; RAUTENBACH, Membranverfahren; SPRINGER, BERLIN, 2003). Mediante la combinación del funcionamiento según la invención de las celdas de electrolisis y los procedimientos de concentración teóricamente puede recuperarse hasta el 100 % del cloruro sódico del agua residual.

10 En otra forma de realización preferida del procedimiento según la invención, el agua residual que contiene cloruro alcalino de la producción de carbonatos de diarilo se concentra por cloruro alcalino sólido y se introduce a la electrolisis del cloruro alcalino. Con esta forma de realización preferida del procedimiento según la invención podría reciclarse más del 50 % del cloruro alcalino del agua residual de la producción de carbonatos de diarilo y, por tanto, volver a usarse. Sin embargo, esto supone que el cloro y la lejía alcalina no se usan exclusivamente para la producción de carbonatos de diarilo. Sin embargo, a diferencia de los procedimientos en los que en la producción de carbonatos de diarilo sólo está presente un agua residual que contiene cloruro alcalino con un contenido de
15 cloruro alcalino de hasta 17 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino, en el procedimiento según la invención se necesita claramente menos adición de cloruro alcalino sólido para la concentración.

20 El procedimiento según la invención también puede realizarse con una electrolisis del cloruro alcalino en la que no se genera hidrógeno en el cátodo, sino que el cátodo se sustituye por un electrodo de difusión de gases en el que el oxígeno se reduce en iones hidróxido. Si, por ejemplo, en una instalación integrada no se necesita hidrógeno para las reacciones químicas, puede omitirse el producto forzosamente producido hidrógeno. La ventaja es un ahorro de energía en la electrolisis que se atribuye al menor voltaje de la electrolisis en el uso de un electrodo de difusión de gases.

25 La electrolisis del cloruro alcalino se realizará normalmente de forma que la concentración de cloruro alcalino de la solución de cloruro alcalino que sale de la celda ascienda a entre 100 y 280 g/l de cloruro sódico y/o que la concentración de la lejía alcalina que sale de la celda ascienda al 13 al 33 % en peso. Se prefieren especialmente concentraciones que hagan posible el funcionamiento de la celda a menores voltajes. A este respecto, la concentración de la solución de cloruro alcalino que sale de la celda ascenderá preferiblemente a entre 110 y 220 g/l de cloruro alcalino y/o la concentración de lejía alcalina que sale de la celda ascenderá al 20 al 30 % en peso.
30 En una forma de realización preferida del procedimiento según la invención, la electrolisis del cloruro alcalino se realiza de tal forma que la solución de cloruro alcalino que sale de la celda presente una concentración de NaCl menor de 200 g/l. Paralelamente a esto, la concentración de lejía que sale de la celda puede ascender a menos del 30 % en peso.

35 El transporte de agua por la membrana depende no sólo de los parámetros de funcionamiento, sino también del tipo de membrana usada. Según el procedimiento según la invención se usan preferiblemente aquellas membranas de intercambio iónico que bajo las condiciones según la invención de la concentración de cloruro sódico y de lejía hagan posible un transporte de agua por la membrana de más de 4,5 moles de agua por cada mol de sodio.

40 La densidad de corriente se calcula a este respecto referida a la superficie de la membrana y asciende especialmente a 2 a 6 kA/m². Con especial preferencia se usan ánodos con mayor superficie. Por ánodos con mayor superficie debe entenderse aquellos en los que la superficie física es claramente mayor que la superficie geométrica, es decir, proyectada. Los ánodos con mayor superficie son, por ejemplo, electrodos contruidos de tipo espuma o fieltro. Mediante éstos se ofrece anódicamente una superficie del electrodo muy grande y se reduce fuertemente la densidad de corriente local. La superficie de los ánodos se elige preferiblemente de forma que la densidad de corriente local referida a la superficie física de los electrodos ascienda a menos de 3 kA/m².
45 Cuanto mayor sea la superficie y cuanto menor sea la densidad de corriente local, menor podrá elegirse la concentración de cloruro alcalino en la salmuera y mayor será la proporción de cloruro alcalino que puede reciclarse del agua residual.

50 El valor de pH del agua residual que contiene cloruro alcalino será antes de la electrolisis e) preferiblemente inferior a 7, con especial preferencia tendrá el valor de 0,5 a 6. El ajuste del valor de pH puede realizarse mediante la adición de ácidos protónicos, preferiblemente ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno gaseoso.

Las membranas de intercambio iónico usadas en la electrolisis presentarán preferiblemente un transporte de agua por mol de sodio de más de 4,0 moles de H₂O/mol de sodio, con especial preferencia de 5,5 a 6,5 moles de H₂O/mol de sodio.

55 El procedimiento se lleva a cabo preferiblemente de forma que la electrolisis e) funcione a una temperatura de 70 a 100 °C, preferiblemente a 80 a 95 °C.

La electrolisis se realiza a una presión absoluta de 1 a 1,4 bar (0,1 a 0,14 MPa), preferiblemente a una presión absoluta de 1,1 a 1,2 bar (0,11 a 0,12 MPa). Las relaciones de presión entre la cámara anódica y catódica se eligen especialmente de forma que la presión en la cámara catódica sea superior a la presión en la cámara anódica. En un procedimiento especialmente preferido, la presión diferencial entre la cámara catódica y anódica ascenderá a 20 a 150 mbar (2 a 15 kPa), preferiblemente a 30 a 100 mbar (3 a 10 kPa).

A menores concentraciones de cloruro alcalino también pueden usarse recubrimientos anódicos especiales. El recubrimiento anódico también puede contener especialmente, además de óxido de rutenio, otros componentes de los metales nobles del grupo VIIb y VIIIb del sistema periódico de los elementos. Por ejemplo, el recubrimiento anódico puede doparse con compuestos de paladio. Igualmente pueden usarse recubrimientos basados en diamantes.

La solución que contiene cloruro sódico (agua residual que contiene cloruro sódico) obtenida normalmente según procedimientos conocidos de la producción de carbonatos de difenilo (producción de DPC) presenta un contenido de cloruro sódico de hasta el 17 % en peso, en tanto que se trate del agua residual de reacción. Si el agua residual de reacción se combina adicionalmente con el agua de lavado del procesamiento según la etapa c), entonces la concentración de NaCl asciende a, por ejemplo, tanto sólo aproximadamente el 13 % en peso. Si la electrolisis proporciona el cloro y la solución de sosa cáustica exclusivamente para la producción de DPC, el agua residual que contiene cloruro sódico sólo puede usarse en una pequeña parte en la electrolisis. Así, con las membranas de intercambio iónico habituales y los parámetros de funcionamiento estándar de la electrolisis del cloruro sódico sólo puede usarse como máximo el 26 % del cloruro sódico de un agua residual de DPC que contiene cloruro sódico al 17 % en peso. Los parámetros de funcionamiento estándar de la electrolisis del NaCl son una concentración de salmuera en la salida de 200 a 240 g/l y una concentración de NaOH del 31 al 32 % en peso. Por tanto, hasta la fecha no es posible un reciclaje completo del cloruro sódico formado. Además, actualmente no es económica una concentración por evaporación térmica, ya que el cloruro sódico está disponible como un producto muy barato.

Con el procedimiento según la invención ahora puede reciclarse claramente más del 26 % del cloruro sódico a partir de aguas residuales formadas, con un contenido de NaCl del 18 al 25 % en peso, siempre y cuando la electrolisis del cloruro sódico proporcione exclusivamente el cloro y la solución de sosa cáustica para la producción de DPC. Normalmente se hacen funcionar electrolisis de cloruro sódico en instalaciones químicas integradas con varios consumidores de cloro de manera que no todos los consumidores proporcionen una solución que contiene cloruro sódico par el reciclaje. La proporción de cloruro sódico recuperable del agua residual aumenta cada vez más cuando la electrolisis del cloruro sódico no deba proporcionar exclusivamente la solución de sosa cáustica y el cloro para la producción de carbonatos de diarilo.

A diferencia del estado de la técnica (documento WO 03/70639 A1) en el que en la electrolisis del NaCl como máximo puede usarse el 26 % del cloruro sódico presente en el agua residual de la producción de DPC, por el procedimiento según la invención puede recuperarse más del 26 % del cloruro sódico del agua residual.

Los siguientes ejemplos ilustrarán la presente invención sin limitarla.

Ejemplos

Los ejemplos representarán el procedimiento según la invención mediante el agua residual que contiene cloruro sódico formada en la producción de carbonato de difenilo (producción de DPC).

Ejemplo 1

Adición de agua residual de reacción que contiene cloruro sódico enriquecida a la electrolisis del cloruro sódico - adición de una solución de cloruro sódico al 22,5 % en peso de la producción de DPC para la electrolisis del cloruro sódico

a) Aislamiento del agua residual de producción de la producción de DPC

En un reactor tubular refrigerado vertical se combinó continuamente una mezcla de 145,2 kg/h de solución de sosa cáustica al 14,5 %, preparada mediante la dilución de 65,8 kg/h de una solución de sosa cáustica al 32 % con 79,4 kg/h de agua desmineralizada, y 48,3 kg/h de fenol con una solución de 86,2 kg/h de cloruro de metileno y 27,5 kg/h de fosgeno (8 % en moles de exceso con respecto al fenol). Esta mezcla de reacción se enfrió a una temperatura de 33 °C y después de un tiempo de permanencia medio de 15 segundos se midió un valor de pH de 11,5. A esta mezcla de reacción se dosificaron ahora en la segunda etapa del procedimiento 5,4 kg/h de NaOH al 50 %, de manera que el valor de pH de la segunda etapa de reacción ascendió después de otro tiempo de permanencia de 5 minutos a 8,5. En la reacción de funcionamiento continuo, las fluctuaciones de dosificación producidas se amortiguaron por adaptaciones respectivas de las dosificaciones de NaOH. En la segunda etapa del procedimiento, la mezcla de reacción se mezcló constantemente pasando por un tubo provisto de constricciones. La temperatura de reacción se ajustó a 30 °C por enfriamiento después de la nueva adición de NaOH. Después de la separación de

la fase orgánica de la acuosa (agua residual de reacción), la solución de DPC se lavó con ácido clorhídrico al 0,6 % y agua. Después de eliminarse el disolvente se obtuvo carbonato de difenilo al 99,9 %. El agua residual de reacción se combinó con las fases de lavado y se liberó de restos de disolvente y catalizador mediante arrastre con vapor de agua. Después de la neutralización con ácido clorhídrico y tratamiento con carbón activo, el agua residual de producción contenía el 13,2 % en peso de NaCl y menos de 2 ppm de fenol.

Pudo recircularse al proceso de producción sin más purificación.

b) Enriquecimiento en cloruro sódico en el agua residual mediante recirculación del agua residual de a) a la producción de DPC

La producción de DPC se realizó como se ha descrito en el Ejemplo 1, pero en lugar de 79,4 kg/h de agua desmineralizada se usó continuamente una mezcla de 37,9 kg/h de agua desmineralizada y 47,7 kg/h del agua residual obtenida según el Ejemplo 1a).

Después de la separación de la fase orgánica de la acuosa (agua residual de reacción), la fase orgánica se lavó con ácido clorhídrico al 0,6 % y agua. Después de eliminarse el disolvente se obtuvo carbonato de difenilo al 99,9 %. El agua residual de reacción se liberó, sin combinación previa con las fases de lavado, de restos de disolvente y catalizador mediante arrastre con vapor de agua. Después de la neutralización con ácido clorhídrico y el tratamiento con carbón activo, el agua residual de reacción contenía el 22,5 % en peso de NaCl y menos de 2 ppm de fenol.

c) Oxidación electroquímica del agua residual de reacción de b)

La electrolisis se realizó a modo de ejemplo en una celda de electrolisis de laboratorio con una superficie anódica de 0,01 m². La densidad de corriente ascendió a 4 kA/m², la temperatura de salida del lado catódico a 88 °C, la temperatura de la salida del lado anódico a 89 °C. Se usó una celda de electrolisis con recubrimiento anódico y catódico convencional de la empresa DENORA, Alemania. Se usó una membrana de intercambio iónico de la empresa DuPont Nafion 982 WX. El voltaje de la electrolisis ascendió a 3,02 V. Por la cámara anódica se hizo circular de nuevo una solución que contenía cloruro sódico con un flujo másico de 0,96 kg/h. La concentración de la solución introducida a la cámara anódica ascendió al 25 % en peso de NaCl. De la cámara anódica pudo extraerse una solución de NaCl al 20 % en peso. A la solución de NaCl extraída de la cámara anódica se añadieron 0,14 kg/h de agua residual de reacción al 22,5 % en peso de la producción de carbonatos de difenilo en b) y 0,0543 kg/h de cloruro sódico sólido. La solución se alimentó a continuación de nuevo a la cámara anódica. El transporte de agua por la membrana ascendió a 3,8 moles de agua por cada mol de sodio.

En el lado catódico se hizo circular de nuevo una solución de sosa cáustica con un flujo másico de 0,849 kg/h. La concentración de la solución de sosa cáustica alimentada al lado catódico ascendió al 30 % en peso de NaOH, la solución de sosa cáustica extraída del lado catódico tuvo una concentración de 32,1 % de NaOH. De la corriente volumétrica se extrajeron 0,186 kg/h de lejía al 32 %, el resto se añadió a 0,057 kg/h de agua y se hizo circular de nuevo al elemento catódico.

El 35,7 % del cloruro sódico reaccionado procedió del agua residual de reacción de la producción de DPC.

35 Ejemplo 2

Adición de agua residual de producción que contiene cloruro sódico enriquecida a la electrolisis del cloruro sódico - adición de una solución de cloruro sódico al 18,0 % en peso de la producción de DPC para la electrolisis del cloruro sódico

40 a) Enriquecimiento en cloruro sódico del agua residual de producción mediante recirculación de agua residual al proceso de producción

Se realizó como en el procedimiento descrito en el Ejemplo 1b); sin embargo, el agua residual de reacción se combinó con las fases de lavado y a continuación se liberó de restos de disolvente y catalizador mediante arrastre con vapor de agua. Después de la neutralización con ácido clorhídrico y el tratamiento con carbón activo, el agua residual de producción contenía el 18,0 % en peso de NaCl y menos de 2 ppm de contaminantes orgánicos.

45 Pudo introducirse sin más purificación a la oxidación electroquímica en cloro.

b) Oxidación electroquímica del agua residual de producción enriquecida de a)

50 La electrolisis se realizó a modo de ejemplo en una celda de electrolisis de laboratorio con una superficie anódica de 0,01 m². La densidad de corriente ascendió a 4 kA/m², la temperatura de salida del lado catódico a 88 °C, la temperatura de salida del lado anódico a 89 °C. Se usó una celda de electrolisis con recubrimiento anódico y catódico convencional de la empresa DENORA, Alemania. Se usó una membrana de intercambio iónico de la empresa DuPont Nafion 982 WX. El voltaje de la electrolisis ascendió a 3,02 V. Por la cámara anódica se hizo

circular de nuevo una solución que contenía cloruro sódico con un flujo másico de 0,96 kg/h. La concentración de la solución introducida a la cámara anódica ascendió al 25 % en peso de NaCl. De la cámara anódica pudo extraerse una solución de NaCl al 20 % en peso. A la solución de NaCl extraída de la cámara anódica se añadieron 0,133 kg/h de agua residual de producción al 18 % en peso de la producción de carbonatos de difenilo en a) y 0,062 kg/h de cloruro sódico sólido. La solución se alimentó a continuación de nuevo a la cámara anódica. El transporte de agua por la membrana ascendió a 3,8 moles de agua por cada mol de sodio.

En el lado catódico se hizo circular de nuevo una solución de sosa cáustica con un flujo másico de 0,849 kg/h. La concentración de la solución de sosa cáustica alimentada al lado catódico ascendió al 30 % en peso de NaOH, la solución de sosa cáustica extraída del lado catódico tuvo una concentración del 32,2 % de NaOH. De la corriente volumétrica se extrajeron 0,185 kg/h de la lejía al 32,2 %, el resto se añadió a 0,057 kg/h de agua y se hizo circular de nuevo al elemento catódico.

El 27,0 % del cloruro sódico reaccionado procedió del agua residual de la producción de DPC.

Ejemplo 3

Adición de agua residual de producción que contiene cloruro sódico enriquecida a la electrolisis del cloruro sódico - adición de una solución de cloruro sódico al 22,3 % en peso de la producción de DPC para la electrolisis del cloruro sódico

a) Enriquecimiento en cloruro sódico del agua residual de reacción por elevación de la concentración de fenolato de sodio en la producción de DPC

Se realizó como en el procedimiento descrito en el Ejemplo 1a), pero en lugar de 79,4 kg/h sólo se usaron 54,6 kg/h de agua desmineralizada. Después de la separación de la fase orgánica de la acuosa (agua residual de reacción), la fase orgánica se lavó con ácido clorhídrico al 0,6 % y agua. Después de eliminarse el disolvente se obtuvo carbonato de difenilo al 99,9 %. El agua residual de reacción se liberó, sin combinación previa con las fases de lavado, de restos de disolvente y catalizador mediante arrastre con vapor de agua. Después de la neutralización con ácido clorhídrico y el tratamiento con carbón activo, el agua residual de reacción contenía el 22,3 % en peso de NaCl y menos de 2 ppm de fenol.

b) Oxidación electroquímica del agua residual de reacción enriquecida de a)

La electrolisis se realizó a modo de ejemplo en una celda de electrolisis de laboratorio con una superficie anódica de 0,01 m². La densidad de corriente ascendió a 4 kA/m², la temperatura de salida del lado catódico a 88 °C, la temperatura de salida del lado anódico a 89 °C. Se usó una celda de electrolisis con recubrimiento anódico y catódico convencional de la empresa DENORA, Alemania. Se usó una membrana de intercambio iónico de la empresa DuPont Nafion 982 WX. El voltaje de la electrolisis ascendió a 3,02 V. Por la cámara anódica se hizo circular de nuevo una solución que contenía cloruro sódico con un flujo másico de 0,96 kg/h. La concentración de la solución introducida a la cámara anódica ascendió al 25 % en peso de NaCl. De la cámara anódica pudo extraerse una solución de NaCl al 20 % en peso. A la solución de NaCl extraída de la cámara anódica se añadieron 0,14 kg/h de agua residual de reacción al 22,3 % en peso de la producción de carbonatos de difenilo en a) y 0,0546 kg/h de cloruro sódico sólido. La solución se alimentó a continuación de nuevo a la cámara anódica. El transporte de agua por la membrana ascendió a 3,8 moles de agua por cada mol de sodio.

En el lado catódico se hizo circular de nuevo una solución de sosa cáustica con un flujo másico de 0,849 kg/h. La concentración de la solución de sosa cáustica alimentada al lado catódico ascendió al 30 % en peso de NaOH, la solución de sosa cáustica extraída del lado catódico tuvo una concentración de 32,2 % de NaOH. De la corriente volumétrica se extrajeron 0,186 kg/h de lejía al 32,2 %, el resto se añadió a 0,057 kg/h de agua y se hizo circular de nuevo al elemento catódico.

El 35,3 % del cloruro sódico reaccionado procedió del agua residual de la reacción DPC.

Ejemplo 4 (comparación)

Adición de agua residual de reacción que contiene cloruro sódico a la electrolisis del cloruro sódico - adición de una solución de cloruro sódico al 17 % en peso de la producción de DPC

a) Aislamiento del agua residual de reacción de la producción de DPC

En un reactor tubular refrigerado vertical se combinó continuamente una mezcla de 145,2 kg/h de solución de sosa cáustica al 14,5 %, preparada mediante la dilución de 65,8 kg/h de una solución de sosa cáustica al 32 % con 79,4 kg/h de agua desmineralizada, y 48,3 kg/h de fenol con una solución de 86,2 kg/h de cloruro de metileno y 27,5 kg/h de fosgeno (8 % en moles de exceso con respecto al fenol). Esta mezcla de reacción se enfrió a una temperatura

de 33 °C y después de un tiempo de permanencia medio de 15 segundos se midió un valor de pH de 11,5. A esta mezcla de reacción se dosificaron ahora en la segunda etapa del procedimiento 5,4 kg/h de NaOH al 50 %, de manera que el valor de pH de la segunda etapa de reacción ascendió después de otro tiempo de permanencia de 5 minutos 8,5. En la reacción de funcionamiento continuo, las fluctuaciones de dosificación producidas se amortiguaron por adaptaciones respectivas de las dosificaciones de NaOH. En la segunda etapa del procedimiento, la mezcla de reacción se mezcló constantemente pasando por un tubo provisto de constricciones. La temperatura de reacción se ajustó a 30 °C por enfriamiento después de la nueva adición de NaOH. Después de la separación de la fase orgánica de la acuosa (agua residual de reacción), la solución de DPC se lavó con ácido clorhídrico al 0,6 % y agua. Después de eliminarse el disolvente se obtuvo carbonato de difenilo al 99,9 %. El agua residual de reacción no se combinó con las fases de lavado y se liberó de restos de disolvente y catalizador mediante arrastre con vapor de agua. Después de la neutralización con ácido clorhídrico y el tratamiento con carbón activo, el agua residual de reacción contenía el 17 % en peso de NaCl y menos de 2 ppm de fenol.

Pudo introducirse sin más purificación a la celda de electrolisis del cloruro sódico.

b) Oxidación electroquímica del agua residual de reacción de a)

La electrolisis se realizó a modo de ejemplo en una celda de electrolisis de laboratorio con una superficie anódica de 0,01 m². La densidad de corriente ascendió a 4 kA/m², la temperatura de salida del lado catódico a 88 °C, la temperatura de salida del lado anódico a 89 °C. Se usó una celda de electrolisis con recubrimiento anódico y catódico convencional de la empresa DENORA, Alemania. Se usó una membrana de intercambio iónico de la empresa DuPont Nafion 982 WX. El voltaje de la electrolisis ascendió a 3,02 V. Por la cámara anódica se hizo circular de nuevo una solución que contenía cloruro sódico con un flujo másico de 0,98 kg/h. La concentración de la solución introducida a la cámara anódica ascendió al 25 % en peso de NaCl. De la cámara anódica pudo extraerse una solución de NaCl al 20 % en peso. A la solución de NaCl extraída de la cámara anódica se añadieron 0,121 kg/h de agua residual de reacción al 17 % en peso de la producción de carbonatos de difenilo del Ejemplo 4a) y 0,0653 kg/h de cloruro sódico sólido. La solución se alimentó a continuación de nuevo a la cámara anódica. El transporte de agua por la membrana ascendió a 3,5 moles de agua por cada mol de sodio.

En el lado catódico se hizo circular de nuevo una solución de sosa cáustica con un flujo másico de 1,107 kg/h. La concentración de la solución de sosa cáustica alimentada al lado catódico ascendió al 30 % en peso de NaOH, la solución de sosa cáustica extraída del lado catódico tuvo una concentración de 32 % de NaOH. De la corriente volumétrica se extrajeron 0,188 kg/h de la lejía al 31,9 %, el resto se añadió a 0,0664 kg/h de agua y se hizo circular de nuevo al elemento catódico.

Solamente el 23,3 % del cloruro sódico reaccionado procedió del agua residual de la reacción de DPC.

Los Ejemplos 1 a 3 precedentes según la invención muestran en comparación con el ejemplo comparativo que mediante la concentración del agua residual que contiene cloruro sódico tanto aumenta claramente la proporción del cloruro sódico reaccionado durante la posterior electrolisis que procede de la producción de DPC como también puede disminuir claramente la cantidad de cloruro sódico que adicionalmente va a añadirse en forma sólida antes de la electrolisis. Esto produce un uso claramente mejor del cloruro sódico en el agua residual y menores cantidades de aguas residuales de proceso cargadas de sales que deben evacuarse.

REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento para la producción de carbonato de diarilo y procesamiento de al menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino que se forma a este respecto en una electrolisis del cloruro alcalino posterior, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) producción de fosgeno mediante reacción de cloro con monóxido de carbono, y
- b) reacción del fosgeno formado según la etapa a) con por lo menos un monofenol en presencia de una base y dado el caso catalizador básico dando un carbonato de diarilo y una solución que contiene cloruro alcalino, y
- c) separación y procesamiento del carbonato de diarilo formado en la etapa b), y
- 10 d) separación de la solución que contiene cloruro alcalino que queda según la etapa c) de restos de disolvente y dado el caso restos de catalizador, especialmente mediante arrastre de la solución con vapor de agua, y tratamiento con adsorbentes, especialmente con carbón activo, ajustándose la solución que contiene cloruro alcalino a un valor de pH inferior o igual a 8 antes del tratamiento con adsorbentes, y
- 15 e) oxidación electroquímica de por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino de d) con formación de cloro, lejía alcalina y dado el caso hidrógeno, y
- f) recirculación de por lo menos una parte del cloro producido según la etapa e) a la producción de fosgeno según la etapa a) y/o
- g) recirculación de por lo menos una parte de la lejía alcalina producida según la etapa e) a la producción de carbonato de diarilo según la etapa b),
- 20 caracterizado porque la solución que contiene cloruro alcalino producida en la etapa b) tiene un contenido de cloruro alcalino del 18 al 25 % en peso referido al peso total de la solución que contiene cloruro alcalino y/o por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino formada en la etapa d) se recircula a la etapa b).
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa b) se usa como base una base que contiene álcali, preferiblemente una base que contiene sodio, y esta base que contiene álcali y monofenol se usa en
- 25 cantidades tales que el contenido de fenolato de sodio de la solución resultante de base que contiene álcali y monofenol asciende al 31 al 40 % en peso de fenolato de sodio, referido al peso total de la solución.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 y 2, caracterizado porque hasta el 80 % en peso, preferiblemente hasta el 50 % en peso, de la solución que contiene cloruro alcalino formada en la etapa d) se recircula a la etapa b).
- 30 4.- Procedimiento según por lo menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la oxidación electroquímica de por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino de d) en cloro y solución de sosa cáustica se realiza usando electrodos de difusión de gases como cátodo.
- 5.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque por lo menos una parte de la solución que contiene cloruro alcalino purificada de d) se añade al circuito de salmuera de una electrolisis de membrana para la producción de cloro, solución de sosa cáustica y dado el caso hidrógeno.
- 35 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque a la solución que contiene cloruro alcalino se añade cloruro alcalino adicional en la electrolisis e) para elevar la concentración de cloruro alcalino.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque la solución que contiene cloruro alcalino se ajusta antes del tratamiento con adsorbentes en la etapa d) a un valor de pH inferior a 7, especialmente mediante el uso de ácido clorhídrico o cloruro de hidrógeno.
- 40 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque en la electrolisis e) se usan membranas de intercambio iónico cuyo transporte de agua por mol de sodio es superior a 4 moles de H₂O/mol de sodio, preferiblemente de 5,5 a 6,5 moles de H₂O/mol de sodio.
- 45 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado porque como monofenol en la etapa b) se usa fenol, alquil C₁-C₉-fenoles, especialmente cresoles, p-terc-butilfenol, p-cumilfenol, p-n-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, halofenoles especialmente p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol, con especial preferencia fenol.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque en la electrolisis e) en las celdas se usan ánodos con mayores superficie que la superficie de las membranas.