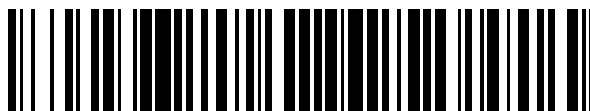


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 643 234**

51 Int. Cl.:

C07C 68/02 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

C08G 64/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.03.2011** **E 11159825 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.07.2017** **EP 2371806**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo y policarbonatos**

30 Prioridad:

30.03.2010 EP 10158364

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

21.11.2017

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Strasse 10
40789 Monheim, DE

72 Inventor/es:

OOMS, PIETER y
BULAN, ANDREAS

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 643 234 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).

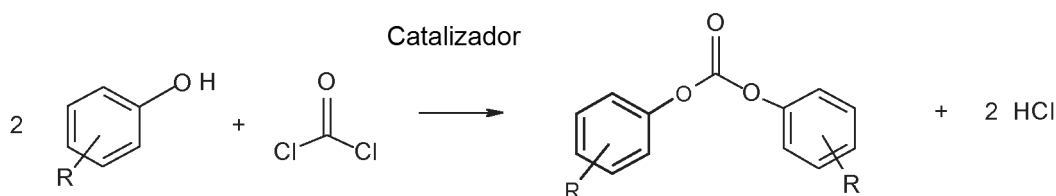
DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo y policarbonatos

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación continua de carbonatos de diarilo a partir de fosgeno y al menos un compuesto monohidroxi (monofenol) en presencia de catalizadores, así como su uso para la preparación de policarbonatos. A este respecto, el cloruro de hidrógeno que se produce se hace reaccionar por oxidación electroquímica para dar lugar a cloro, recirculándose el cloro para la preparación del fosgeno. Especialmente, el procedimiento consta en el aprovechamiento del cloruro de hidrógeno que se produce para el procedimiento de preparación de carbonato de difenilo (procedimiento de DPC).

Se conoce que pueden prepararse carbonatos de diarilo, especialmente carbonato de difenilo, por fosgenación de interfases (reacción de Schotten-Baumann) de monofenoles en un disolvente inerte en presencia de álcali y un catalizador. A este respecto, el uso de disolventes y sosa cáustica repercute desventajosamente, puesto que por la solución cáustica acuosa puede tener lugar una saponificación parcial de fosgeno o éster de ácido clorocarbónico, se producen grandes cantidades de sal común como subproducto y deben recuperarse el disolvente y el catalizador.

Por esta razón, también se ha investigado la preparación de carbonatos de diarilo y especialmente carbonato de difenilo por reacción de monofenoles y fosgeno sin álcali y usando disolventes en presencia de un catalizador por el proceso de fosgenación directa y se describe en principio en la bibliografía.



Propuestas para el procedimiento sin disolventes con catalizadores solubles se describen en los documentos US 2 837 555, 3 234 263 y 2 362 865.

También se hicieron propuestas para el uso de catalizadores heterogéneos no solubles que facilitan fundamentalmente un procesamiento de la mezcla de reacción. Así, en el documento EP 516 355 A2 se recomienda sobre todo trifluoruro de aluminio, que se aplica sobre portadores como aluminosilicatos. Sin embargo, la síntesis del fluoruro de aluminio es muy costosa y cara por el manejo de flúor o ácido fluorhídrico.

Además, en el documento WO 91/06526 se describen sales metálicas de portadores porosos como catalizadores para las reacciones de acuerdo con la invención. Una fosgenación completamente continua de fenol sobre tales catalizadores solo es posible en la fase gaseosa, lo cual, no obstante, conlleva temperaturas de reacción relativamente elevadas y el riesgo de descomposición de los ésteres de ácido clorofórmico sensibles. Evidentemente, una fosgenación de fenol con estos catalizadores no puede llevarse a cabo en la fase líquida, puesto que el fenol líquido y caliente lixivia los componentes activos de catalizador. Por este motivo, se propusieron catalizadores no portadores que tienen la gran ventaja de que el catalizador puede separarse muy fácilmente y no permanece ninguna impureza en el producto de reacción crudo. El procesamiento se simplifica fundamentalmente con ello.

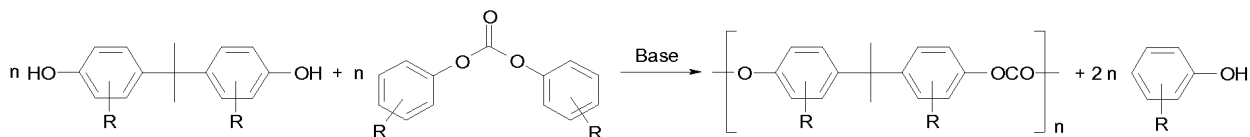
Así, se describen procedimientos para la preparación de carbonatos de diarilo por fosgenación de monofenoles en presencia de catalizadores heterogéneos como carbones activos (documento EP 483 632), óxidos de aluminio (documento EP 635 477), aluminosilicatos (documento EP 635 476), óxidos metálicos (documento EP 645 364), metalatos (documento EP 691 326), materiales duros (documento EP 722 930) e hidróxidos mixtos (documento DE 10 2008 050 828) como también en presencia de catalizadores homogéneos como sales metálicas (documento US 634622), heterociclos nitrogenados aromáticos (documento D-OS 2 447 348) y compuestos organofosforados (documento US-5136077) tanto en la fase líquida (documentos EP 757 029, EP 791 574) como en la fase gaseosa (documento EP 808 821). El documento DE-A-10 2007 058 701 revela un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo y el procesamiento de al menos una parte de la solución que contiene cloruro de álcali que se produce a este respecto en una electrólisis cloroalcalina posterior. Tras la síntesis del carbonato de diarilo, el carbonato de diarilo se separa como mezcla con el monofenol utilizado y, dado el caso, catalizador o, dado el caso, en forma de su solución en el disolvente orgánico usado en la síntesis, por ejemplo, clorobenceno.

Para obtener el carbonato de diarilo de alta pureza, puede realizarse una purificación por destilación y/o cristalización. Por ejemplo, esto se realiza por una o varias columnas de destilación conectadas en serie en las que, dado el caso, el disolvente se separa del carbonato de diarilo.

Esta fase o fases de purificación pueden guiarse, por ejemplo, continuamente de manera que la temperatura del fondo durante la destilación asciende de 150 °C a 310 °C, preferentemente de 160 a 230 °C. A este respecto, la

presión aplicada para llevar a cabo esta destilación asciende especialmente de 1 a 1000 mbar, preferentemente de 5 a 100 mbar.

Los carbonatos de diarilo así purificados destacan por una pureza especialmente elevada (GC >99,95 %) y muy buen comportamiento de transesterificación, de manera que de ellos puede producirse a continuación un policarbonato de excelente calidad.



El uso de carbonatos de diarilo para la preparación de oligo- o policarbonatos aromáticos según el procedimiento de transesterificación de masa fundida se conoce por 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), p. 50/51 o en el documento US-A-5 340 905.

El aprovechamiento del cloruro de hidrógeno formado durante la preparación de carbonato de difenilo por fosgenación directa de fenol puede realizarse, por ejemplo, por comercialización de la solución acuosa (ácido clorhídrico) o por el uso durante la síntesis de otros productos químicos. Sin embargo, las cantidades de cloruro de hidrógeno que se producen no siempre pueden comercializarse o utilizarse para otras síntesis. Además, el cloruro de hidrógeno solo puede utilizarse para síntesis cuando se purifica previamente de manera correspondiente. Por otra parte, la comercialización generalmente solo resulta económica cuando el cloruro de hidrógeno o el ácido clorhídrico no tienen que transportarse a largas distancias.

Por eso, una de las posibilidades de aprovechamiento más usuales para el cloruro de hidrógeno que se produce es el uso como materia prima en la preparación de PVC, en la que se realiza la oxiclорación de etileno con cloruro de hidrógeno para dar lugar a dicloruro de etileno. No obstante, esta manera de procedimiento generalmente no es aplicable, puesto que las empresas de producción correspondientes no se encuentran la mayoría de las veces en el entorno inmediato de una preparación de carbonato de diarilo. La eliminación del cloruro de hidrógeno, por ejemplo, por neutralización con solución cáustica, no resulta atractiva desde el punto de vista económico y ecológico.

Por eso, un procedimiento de reciclaje para el cloruro de hidrógeno y la recirculación del cloro en el proceso de producción del carbonato de difenilo en el que se produce cloruro de hidrógeno es la manera de procedimiento pretendida.

Se ofrece una visión de conjunto sobre el proceso de reciclaje electroquímico en el artículo «Chlorine Regeneration from Anhydrous Hydrogen Chloride» de Dennie Turin Mah, publicado en «12th International Forum Electrolysis in Chemical Industry - Clean and Efficient Processing Electrochemical Technology for Synthesis, Separation, Recycle and Environmental Improvement, octubre 11-15, 1998, Sheraton Sand Key, Clearwater Beach, FL».

La recirculación de cloruro de hidrógeno por oxidación electroquímica formando cloro e hidrógeno se describe en los documentos LU 88 569 y EP 1 112 997. Resulta desventajoso el escaso rendimiento de corriente y la producción de hidrógeno que no tiene uso para el proceso de preparación de policarbonato.

A partir del estado de la técnica anteriormente expuesto, el objetivo de la presente invención consistió en poner a disposición un proceso de preparación de carbonato de diarilo que ofrezca productos de alta pureza y buen rendimiento y en el que se consiga una reducción de la contaminación del medio ambiente o de la problemática de aguas residuales en las estaciones depuradoras de aguas residuales por la recirculación maximizada de subproductos que provienen de la producción de policarbonato. Especialmente, en el caso del reciclaje, la reacción de cloruro de hidrógeno para dar lugar a cloro debería realizarse con un consumo energético mínimo y, por eso, de forma que se ahorren recursos.

Ahora se ha descubierto que el cloruro de hidrógeno se puede recuperar de manera especialmente favorable cuando este cloruro de hidrógeno se hace reaccionar por oxidación electroquímica a través de los denominados cátodos consumidores de oxígeno para volver a dar lugar a cloro y se aprovecha para la preparación de fosgeno.

El cloruro de hidrógeno que se produce durante la preparación continua de carbonatos de diarilo por reacción de monofenoles y fosgeno en presencia de catalizadores puede suministrarse sin purificación costosa como solución acuosa, dado el caso, tras el tratamiento sencillo con carbón activo, directamente a una oxidación electroquímica para dar lugar a cloro y agua, pudiéndose recircular el cloro para la preparación del fosgeno.

Por consiguiente, el objeto de la presente invención es un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo a partir de monofenoles y dihaluro de carbonilo, que está caracterizado porque el haluro de hidrógeno que se produce a este respecto se hace reaccionar por electrólisis con un electrodo de difusión de gas como cátodo en el haluro y este a su vez tras el aislamiento y reacción con monóxido de carbono para dar lugar a dihaluro de carbonilo, que a continuación, a su vez, se utiliza con el monofenol para la preparación del carbonato de diarilo. El monofenol,

que se libera durante la preparación de policarbonato exento de disolvente por transesterificación de carbonatos de diarilo y bisfenoles, puede usarse a su vez para la preparación del carbonato de diarilo.

Además, la solicitud se refiere a un procedimiento en el que se usa el carbonato de diarilo preparado para la preparación de policarbonato.

5 Todo el procedimiento de acuerdo con la invención es flexible, sencillo de llevar a cabo y ofrece productos de elevada pureza que son extremadamente importantes para todo el proceso con reducción simultánea de la contaminación del medio ambiente por reutilización, que comprende las siguientes etapas de proceso (cf. Fig. 1):

(a) preparación de fosgeno por reacción de cloro con monóxido de carbono,

10 (b) reacción del fosgeno formado de acuerdo con la etapa (a) con al menos un monofenol en presencia de un catalizador y, dado el caso, disolvente orgánico formando al menos un carbonato de diarilo y de cloruro de hidrógeno,

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

(d) separación y, dado el caso, purificación del cloruro de hidrógeno formado de acuerdo con la etapa (b),

(e) preparación de una solución acuosa del cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico),

15 (f) dado el caso, purificación de la solución acuosa del cloruro de hidrógeno,

(g) oxidación electroquímica de al menos una parte de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de (e) o (f) para dar lugar a cloro formando agua,

(h) recirculación de al menos una parte del cloro preparado de acuerdo con la etapa (g) en la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a),

20 realizándose la oxidación electroquímica en la etapa (g) usando un electrodo de difusión de gas.

La realización de la electrólisis con un electrodo de difusión de gas como cátodo consumidor de oxígeno da como resultado una reducción considerable del consumo energético en comparación con una electrólisis clásica que, además de cloro, aún produce hidrógeno que no tienen ningún uso en una preparación de carbonato de diarilo o de policarbonato.

25 En una forma de realización especialmente preferente, al menos una parte del carbonato de diarilo preparado de acuerdo con la etapa (c) se hace reaccionar con un bisfenol para dar lugar a oligo-/policarbonato y el monofenol (la denominada reacción de transesterificación). En otra forma de realización preferente, el monofenol producido durante la transesterificación puede utilizarse a su vez en la etapa (b).

30 El procedimiento de acuerdo con la invención es un procedimiento para la preparación de carbonatos de diarilo y la electrólisis de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno para la recuperación de cloro para la síntesis de fosgeno como producto de partida para la preparación de carbonato de diarilo.

35 En la primera etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención, la preparación de fosgeno se realiza por la reacción de cloro con monóxido de carbono. La síntesis de fosgeno se conoce suficientemente y está representada, por ejemplo, en Ullmanns Enzyklopädie der industriellen Chemie, 3.^a edición, volumen 13, páginas 494-500. A escala técnica, el fosgeno se prepara predominantemente por reacción de monóxido de carbono con cloro preferentemente sobre carbón activo como catalizador. La reacción de fase gaseosa fuertemente exotérmica se realiza a temperaturas de al menos 250 °C hasta como máximo 600 °C por regla general en reactores de haces de tubos. La evacuación del calor de reacción puede realizarse de distintas maneras, por ejemplo, por un medio de intercambio de calor líquido como se describe, por ejemplo, en el documento WO 03/072237, o por refrigeración por evaporación a través de un circuito de refrigeración secundario con aprovechamiento simultáneo del calor de reacción para la generación de vapor, como se revela, por ejemplo, en el documento US 4 764 308.

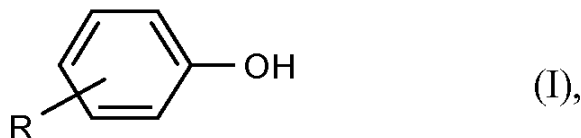
40 A partir del fosgeno formado de acuerdo con la etapa (a), se forma al menos un carbonato de diarilo por reacción con al menos un monofenol en una etapa de procedimiento (b) posterior. La etapa de procedimiento (b) también se denomina en lo sucesivo fosgenación. La reacción se realiza formando cloruro de hidrógeno como subproducto.

45 La síntesis de carbonatos de diarilo se conoce asimismo suficientemente por el estado de la técnica, utilizándose por regla general el monofenol en un exceso estequiométrico con respecto al fosgeno. Habitualmente, la fosgenación tiene lugar de acuerdo con (b) en la fase líquida, pudiendo estar disueltos el fosgeno y el monofenol en la masa fundida, dado el caso, en un disolvente. Los disolventes preferentes son hidrocarburos aromáticos clorados como, por ejemplo, clorobenceno, o-diclorobenceno, p-diclorobenceno, triclorobenceno, los correspondientes clorotoluenos o cloroxilenos, tolueno, xilenos y el propio monofenol.

50 Resulta especialmente preferente el monofenol fundido como disolvente.

En otra forma de realización preferente, la fosgenación tiene lugar en la fase gaseosa. La fosgenación en fase gaseosa está descrita, por ejemplo, en el documento US 5 831 111.

Monofenoles adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son fenoles de Fórmula (I)



5 en la que

R es hidrógeno, haluro o un resto alquilo C_1 a C_9 ramificado o no ramificado, resto alcoxi C_1 a C_9 o resto alcóxicarbonilo C_1 a C_9 .

Así, son preferentes fenol, alquilfenoles como cresoles, p-terc.-butilfenol, p-cumilfenol, p-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, fenoles halogenados como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol, 2,4,6-tribromofenol, anisol y metil- o feniléster del ácido salicílico. Resulta especialmente preferente fenol.

Para el procedimiento de acuerdo con la invención pueden utilizarse catalizadores tanto heterogéneos como homogéneos.

Como catalizadores heterogéneos pueden utilizarse carbones activos (documento EP 483 632), óxidos de aluminio (documento EP 635 477), aluminosilicatos (documento EP 635 476), óxidos metálicos (documento EP 645 364), metalatos (documento EP 691 326), materiales duros (documento EP 722 930) e hidróxidos mixtos (documento DE 10 2008 050 828) tanto en la fase líquida (documentos EP 757 029, EP 791 574) como en la fase gaseosa (documento EP 808 821).

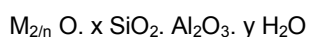
Como catalizadores homogéneos pueden utilizarse sales metálicas, sus alquilatos, heterociclos nitrogenados aromáticos o compuestos organofosforados.

20 Pueden utilizarse uno o varios catalizadores activados o no activados.

Catalizadores adecuados para la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención son:

a) carbones activos con superficies determinadas según el procedimiento de BET de 200 a 3000 m²/g, que se han producido a partir de serrín y otros residuos de madera, paja, tipos de carbón, cáscaras de nuez, breas de aceite mineral, lignina, polisacáridos, poliacrilonitrilo, cañas de colada, turba o productos de coque lignito o hulla, preferentemente de madera, celulosa, lignina, carbón bituminoso o lignito, turba o coque de hulla,

b) aluminosilicatos, seleccionados del grupo de las zeolitas de Fórmula general



en la que

M representa cationes como protones o cationes metálicos de la tabla periódica de los elementos según Mendeléyev,
n representa la valencia del catión,
x representa la relación molar de $SiO_2 \cdot Al_2O_3$, en la que
x puede ser un número de 1,0-50,0, y
y representa un número de 0 a 9,

35 o compuestos similares a la zeolita como ALPO y SAPO o fitosilicatos del tipo del caolín, serpentina, montmorilonita y bentonita o arcillas pilareadas o catalizadores de precipitación de SiO_2/Al_2O_3 ,

c) óxidos de aluminio o óxidos de γ -aluminio con superficies determinadas según el procedimiento de BET de 2 a 500 m²/g,

40 d) óxido(s) de metales del grupo IVB de la tabla periódica como, por ejemplo, óxidos del titanio, del circonio o del hafnio con superficies determinadas según el procedimiento de BET de 2 a 500 m²/g,

e) metalatos de Fórmula general



en la que

A representa un catión metálico mono-, di y/o trivalente y

B representa un catión metálico tri-, tetra-, penta y/o hexalente y
 x representa un número de 1 a 4 e
 y representa un número de 1 a 2 y
 z representa un número de 3, 6, 7 o 9,

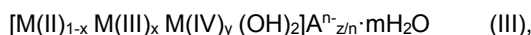
5 f) materiales duros con propiedades similares al metal (precursores cerámicos) de Fórmula general



en la que

A representa un elemento de los grupos 3 a 10, 13 y 14 de la tabla periódica de los elementos (notación de la IUPAC) y
 10 B representa un elemento de los grupos 13, 14, 15 y 16 a excepción de oxígeno,
 C representa un elemento de los grupos 14 y 15 y
 D representa un elemento de los grupos 14 y 15 y
 x representa un número de 1 a 4 e
 y representa un número de 1 a 4 y
 15 z representa un número de 0 a 4 y
 w representa un número de 0 a 4
 en la que A, B, C y D provienen respectivamente de distintos grupos o, en el caso del mismo grupo, de distintos períodos, con la condición de que A sea distinto de aluminio cuando B es carbono y simultáneamente z y w son iguales a 0,

20 g) hidróxidos mixtos de Fórmula general (III)



en la que

M(II) representa un catión metálico divalente y
 M(III) representa un catión metálico trivalente y
 25 M(IV) representa un catión metálico tetravalente y
 x representa un número de 0,1 a 0,5 e
 y representa un número de 0 a 0,5
 z representa 1 + y y
 m representa un número de 0 a 1,
 30 A representa un anión inorgánico como OH⁻, NO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, CrO₄²⁻ o Cl⁻,
 n representa 1 o 2,

h) bases de nitrógeno aromáticas heterocíclicas y sus sales como, por ejemplo, piridina, imidazol y sales de piridina-HCl,

35 i) sales, haluros, alquilatos y fenolatos metálicos como, por ejemplo, AlCl₃, AlF₃, ZrCl₄, TiCl₄, VCl₃, VCl₄ o Ti(OC₆H₅)₄,

j) compuestos organofosforados, homogéneos o, dado el caso, unidos a un polímero.

Dado el caso, los catalizadores homogéneos pueden aplicarse sobre un portador inerte, como se describe en los documentos JP 695219, WO 91/06526, US 5 424 473 y EP 516 355.

40 Son preferentes óxido de aluminio, óxido de titanio, óxido de zircón, titanato de calcio, titanato de magnesio e hidrotalcita de magnesio-aluminio, que se utilizan preferentemente como lecho fijo en el nuevo procedimiento, y cloruro de titanio, cloruro de zircón, cloruro de aluminio y fenolato de titanio, que se utilizan como catalizadores homogéneos.

Resultan especialmente preferentes óxido de aluminio y TiCl₄.

45 El catalizador se utiliza en cantidades del 0,5 al 100 % en peso, con respecto a la cantidad de compuesto monohidroxi (monofenol), en un modo de funcionamiento no completamente continuo o con cargas de 0,1 a 20 g de compuesto monohidroxi (monofenol) por g de catalizador por hora en el caso del modo de funcionamiento completamente continuo.

En la etapa de procedimiento b), el fosgeno puede utilizarse líquido, gaseoso o, dado el caso, disuelto en un disolvente inerte.

50 En el nuevo procedimiento de la etapa b), disolventes orgánicos inertes que pueden usarse dado el caso son, por ejemplo, tolueno, clorobenceno, diclorobenceno o clorotolueno, resulta preferente el mismo fenol.

Si se selecciona una fosgenación en la fase gaseosa, entonces la reacción se realiza por encima de la temperatura de ebullición del fenol, preferentemente en el plazo de un tiempo de contacto medio de 0,5 a 5 segundos y a temperaturas de 180 a 500 °C.

5 Durante la fosgenación en la fase líquida, se utilizan habitualmente temperaturas de 20 a 240 °C y presiones de 1 a aproximadamente 50 bar. La fosgenación en la fase líquida puede llevarse a cabo en uno o varios pasos, pudiendo utilizarse generalmente fenol en exceso estequiométrico.

10 A este respecto, el fenol y el fosgeno pueden combinarse a través de un elemento de mezcla estático, guiarse a contracorriente o con corriente paralela, por ejemplo, a través de un lecho fijo (heterogéneamente) o en una o varias columnas de destilación de reactivo o torres de burbujeo (homogéneamente), donde la mezcla reacciona para dar lugar al carbonato de diarilo y cloruro de hidrógeno deseados. Además de columnas de reacción que están provistas de elementos de mezcla adecuados, también pueden utilizarse depósitos de reacción con un dispositivo de agitación. Aparte de elementos de mezcla estáticos, también pueden usarse elementos de mezcla dinámicos. Por el estado de la técnica se conocen elementos de mezcla estáticos y dinámicos adecuados.

15 Tras la fosgenación de acuerdo con la etapa (b), se realiza de acuerdo con la etapa (c) la separación de los carbonatos de diarilo formados durante la fosgenación. Esto sucede porque primero se separa la mezcla de reacción de la fosgenación en una corriente de producto líquida y en una gaseosa de una manera conocida por el experto. La corriente de producto líquida contiene fundamentalmente el carbonato de diarilo, dado el caso, el disolvente así como una pequeña parte de fosgeno sin reaccionar. La corriente de producto gaseoso consta fundamentalmente de gas de cloruro de hidrógeno, fosgeno sin reaccionar, así como mínimas cantidades de, dado el caso, disolventes y gases inertes como, por ejemplo, nitrógeno y monóxido de carbono. Aparte de eso, la corriente de líquido de acuerdo con la etapa (c) se suministra a continuación a un procesamiento, preferentemente un procesamiento destilativo, separándose sucesivamente fosgeno así como, dado el caso, el disolvente. Dado el caso, de acuerdo con la etapa (c), se realiza además otro procesamiento de los carbonatos de diarilo formados. Esto sucede, por ejemplo, al purificarse el carbonato de diarilo obtenido de una manera conocida por el experto por destilación o cristalización.

20 La purificación del cloruro de hidrógeno necesaria, dado el caso, en la etapa (d) puede estar condicionada porque el cloruro de hidrógeno obtenido durante la reacción del fosgeno con un fenol contiene generalmente componentes orgánicos que pueden interferir durante la oxidación electroquímica de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (g), de manera que en el caso de una contaminación o daño de la membrana de intercambiador iónico o del material catalíticamente activo, toda la unidad que consta de la membrana de intercambiador iónico y material catalíticamente activo de los electrodos tiene que intercambiarse. Entre estos componentes orgánicos se incluyen, por ejemplo, fosgeno, el monofenol o los disolventes utilizados, dado el caso, durante la preparación de carbonato de diarilo, como clorobenceno, o-diclorobenceno o p-diclorobenceno. Si la electrólisis se realiza según el procedimiento de membrana, entonces la membrana de intercambiador iónico se ve afectada en su función por estos componentes orgánicos o por impurezas inorgánicas, como compuestos de hierro, de silicio o de aluminio. Las impurezas también pueden depositarse sobre la membrana de intercambiador iónico y, con ello, aumentar la tensión de la electrólisis. Si durante la electrólisis se utiliza un electrodo de difusión de gas como cátodo, entonces el catalizador del electrodo de difusión de gas como cátodo también puede desactivarse por las impurezas inorgánicas u orgánicas. Aparte de eso, estas impurezas pueden depositarse sobre el colector de corriente y, con ello, empeorar el contacto entre el electrodo de difusión de gas y el colector de corriente, lo cual tiene como consecuencia un aumento de la tensión. Si para la electrólisis del ácido clorhídrico se utiliza el procedimiento de diagrama, entonces los componentes orgánicos e inorgánicos mencionados pueden depositarse sobre los electrodos de grafito y/o el diagrama y, con ello, aumentar asimismo la tensión de electrólisis.

30 Correspondientemente, en otra etapa de procedimiento (d) se realiza la separación del cloruro de hidrógeno generado durante la fosgenación de acuerdo con la etapa (b) a partir de la corriente de producto gaseosa. La corriente de producto gaseosa que se obtiene durante la separación del carbonato de difenilo de acuerdo con la etapa (c) se trata de acuerdo con la etapa (d) de manera que se separa el fosgeno y el cloruro de hidrógeno, como solución acuosa de acuerdo con la etapa (e), dado el caso, tras la purificación de acuerdo con la etapa (f), puede suministrarse a una oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa (g).

35 La separación del cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (d) se realiza primero al separarse fosgeno de la corriente de producto gaseosa. La separación del fosgeno se logra por licuefacción de fosgeno, por ejemplo, en uno o varios condensadores conectados en serie. La licuefacción se realiza preferentemente a temperaturas en el intervalo de -15 a -40°. Por esta ultracongelación pueden eliminarse además, dado el caso, partes de las impurezas orgánicas como, por ejemplo, monofenol de la corriente de producto gaseosa.

40 De manera adicional o alternativa, el fosgeno puede separarse por lavado de la corriente de gas en una o varias etapas con un disolvente frío o una mezcla de disolvente y fosgeno. Como disolventes adecuados para ello se utilizan, por ejemplo, los disolventes clorobenceno y o-diclorobenceno ya utilizados, dado el caso, en la fosgenación. La temperatura del disolvente o de la mezcla de disolvente y fosgeno se encuentra por ello en el intervalo de -15 a -46 °C.

El fosgeno separado de la corriente de producto gaseosa puede suministrarse a su vez a la fosgenación de acuerdo con la etapa (b).

5 Dado el caso, se realiza a continuación, de acuerdo con la etapa (b), una purificación del cloruro de hidrógeno para reducir el porcentaje de impurezas orgánicas como, por ejemplo, el monofenol sin reaccionar. Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante separación por congelación, al conducirse el cloruro de hidrógeno, por ejemplo, por una o varias trampas de enfriamiento dependiendo de las propiedades físicas del monofenol.

10 En una forma de realización preferente de la purificación del cloruro de hidrógeno prevista, dado el caso, de acuerdo con la etapa (d), se hace circular la corriente de cloruro de hidrógeno por dos intercambiadores de calor conectados en serie, separándose por congelación el monofenol que va a separarse dependiendo del punto de solidificación, por ejemplo, a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los intercambiadores de calor se hacen funcionar alternativamente, descongelando la corriente de gas el monofenol congelado previamente en el intercambiador de calor por el que ha circulado respectivamente en primer lugar. El monofenol puede utilizarse a su vez para la preparación del carbonato de diarilo. En el segundo intercambiador de calor posconectado, que está sometido a un medio de portador de calor para máquinas refrigeradoras, por ejemplo, un compuesto de la gama de Frigen, el gas se refrigera por debajo del punto de solidificación del monofenol, de manera que este se cristaliza. Tras concluir el proceso de descongelación y de cristalización, se conmutan la corriente de gas y la corriente de refrigerante, de manera que se invierte la función del intercambiador de calor. La corriente de gas que contiene cloruro de hidrógeno puede desenriquecerse de esta manera a un contenido de monofenol preferentemente de como máximo 500 ppm, más preferentemente como máximo de 50 ppm, de manera incluso más preferentemente de como máximo 20 ppm.

20 Como alternativa, la purificación del cloruro de hidrógeno puede realizarse en dos intercambiadores de calor conectados en serie de acuerdo con el documento US 6 719 957. A este respecto, el cloruro de hidrógeno se compacta a una presión de 5 a 20 bar, preferentemente de 10 a 15 bar, y el cloruro de hidrógeno gaseoso comprimido se suministra a una temperatura de 20 a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de 30 a $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, a un primer intercambiador de calor. En este, el cloruro de hidrógeno se refrigera con un cloruro de hidrógeno frío a una temperatura de -10 a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, que proviene de un segundo intercambiador de calor. A este respecto, se condensan componentes orgánicos que pueden suministrarse a una eliminación o reciclaje. El cloruro de hidrógeno conducido al primer intercambiador de calor abandona este a una temperatura de -20 a $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se refrigera en el segundo intercambiador de calor a una temperatura de -10 a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. El condensado que se produce en el segundo intercambiador de calor consta de otros componentes orgánicos así como de pequeñas cantidades de cloruro de hidrógeno. Para evitar una pérdida de cloruro de hidrógeno, el condensado que sale del segundo intercambiador de calor se suministra a una unidad de separación y de evaporación. Esta puede ser, por ejemplo, una columna de destilación en la que el cloruro de hidrógeno se expulsa del condensado y se suministra al segundo intercambiador de calor. También es posible reconducir el cloruro de hidrógeno expulsado al primer intercambiador de calor. El cloruro de hidrógeno refrigerado en el segundo intercambiador de calor y liberado de los componentes orgánicos se conduce al primer intercambiador de calor a una temperatura de -10 a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tras el calentamiento de 10 a $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, el cloruro de hidrógeno liberado de componentes orgánicos abandona el primer intercambiador de calor.

40 En un procedimiento alternativo, la purificación del cloruro de hidrógeno prevista, dado el caso, de acuerdo con la etapa (d) se realiza mediante adsorción de impurezas orgánicas, como restos de monofenol, sobre carbón activo. A este respecto, por ejemplo, el cloruro de hidrógeno se conduce, tras la eliminación del fosgeno excedente, a través de o por un apilamiento de carbón activo a una presión de 0 a 5 bar, preferentemente de 0,2 a 2 bar. A este respecto, las velocidades de circulación y tiempos de permanencia se adaptan al contenido de impurezas de manera conocida por el experto. La adsorción de impurezas orgánicas es posible igualmente sobre otros medios de adsorción adecuados, así, por ejemplo, sobre zeolitas.

45 En otro procedimiento alternativo, para la purificación del cloruro de hidrógeno prevista, dado el caso, de acuerdo con la etapa (d) puede estar prevista una destilación del cloruro de hidrógeno. Esta se realiza tras la condensación del cloruro de hidrógeno gaseoso. Durante la destilación del cloruro de hidrógeno condensado, se extrae el cloruro de hidrógeno purificado como producto de cabeza de la destilación, realizándose la destilación en las condiciones de presión, temperatura y similares habituales para una tal destilación y conocidas por el experto.

50 A partir del cloruro de hidrógeno separado de acuerdo con la etapa (d) y, dado el caso, purificado, se prepara después en la etapa (e) una solución acuosa de cloruro de hidrógeno. Para ello, el cloruro de hidrógeno se suministra preferentemente a una absorción de cloruro de hidrógeno adiabática que se realiza en una columna de absorción añadiendo un medio de absorción adecuado. En una forma de realización preferente, el medio de absorción consta de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) en el intervalo de concentración de hasta el 20 % en peso, preferentemente de 16 al 18 % en peso. Como alternativa, también puede utilizarse un ácido clorhídrico de menor concentración o agua desmineralizada o un condensado de vapor. La absorción adiabática de cloruro de hidrógeno en ácido clorhídrico acuoso para la preparación de ácido clorhídrico concentrado ya se conoce por el estado de la técnica. La absorción se realiza, por ejemplo, al introducir la corriente de cloruro de hidrógeno en la parte inferior de una columna de absorción, en la que la columna de absorción está equipada con elementos de transferencia de masa como, por ejemplo, fondos perforados o empaquetaduras. El medio de absorción se carga sobre la parte superior de la columna de absorción por encima de los elementos de transferencia de masa. El gas de cloruro de hidrógeno se absorbe, es decir, se disuelve, a contracorriente en el medio de

absorción sobre los elementos de transferencia de masa.

La purificación opcional del ácido clorhídrico acuoso en la etapa (f) debería eliminar impurezas orgánicas que, especialmente en el caso de un mayor tiempo de funcionamiento de la electrólisis, dan lugar a un aumento de la tensión por contaminación o daño de la membrana de intercambiador iónico o del material catalíticamente activo, lo cual puede tener como consecuencia un intercambio y, por lo tanto, influye negativamente en la rentabilidad del procedimiento. Para eliminar los componentes orgánicos, en el documento WO 02/18675 se propone una purificación del ácido clorhídrico mediante carbón activo y, dado el caso, adicionalmente, mediante una resina intercambiadora de iones, por ejemplo, un tamiz molecular.

La corriente de gas que sale de la cabeza de la columna de absorción, el vapor desprendido, consta en el intervalo de temperatura habitual en el proceso de 90 a 120 °C, preferentemente de 105 a 109 °C, fundamentalmente de vapor de agua. Además, están contenidos aún cloruro de hidrógeno, gases inertes como nitrógeno y monóxido de carbono así como fosgeno aún sin reaccionar con agua y cantidades residuales de componentes orgánicos. Para separar porcentajes condensables, como agua, ácido clorhídrico y componentes orgánicos y para evacuar el calor de condensación, la corriente de cabeza gaseosa se suministra preferentemente a una unidad de condensación. Esta unidad de condensación puede constar, por ejemplo, de uno o varios intercambiadores de calor de haces de tubos accionados por agua de refrigeración conectados sucesivamente. La descarga líquida de este sistema de condensación se suministra a continuación preferentemente a un separador para separar los porcentajes orgánicos condensados de la fase de ácido clorhídrico acuosa. En el caso de este separador, se trata preferentemente de un separador de fases estático. La separación de la fase orgánica y acuosa puede ayudarse por elementos de separación correspondientes en este separador. La fase orgánica separada se suministra a un aprovechamiento adecuado. La fase de ácido clorhídrico separada en impurezas orgánicas puede recircularse a la parte superior de la columna de absorción.

La solución acuosa de cloruro de hidrógeno (ácido clorhídrico) que sale por el área inferior de la columna de absorción puede refrigerarse cuando sea necesario con un grupo frigorífico adecuado para ello, purificarse, dado el caso, de acuerdo con la etapa (f) y a continuación suministrarse a la oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa (g). Generalmente, este ácido clorhídrico aproximadamente del 24 al 30 % en peso, preferentemente del 27 al 30 % en peso, también denominado en lo sucesivo ácido clorhídrico concentrado, contiene porcentajes orgánicos de preferentemente como máximo el 0,05 % en peso, más preferentemente como máximo el 0,005 % en peso. El contenido de fosgeno del ácido clorhídrico asciende preferentemente del 0,1 al 0,0001 % en peso, pero también puede ascender a menos del 0,0001 % en peso.

Por eso, la solución acuosa de cloruro de hidrógeno se somete, dado el caso, en una etapa (f) a una purificación, especialmente para la reducción adicional del contenido de fosgeno y, dado el caso, del porcentaje de componentes orgánicos. Esto puede suceder mediante extracción en una columna de una manera conocida por el experto, por ejemplo, por introducción del ácido clorhídrico concentrado en una torre empaquetada que está provista o bien de un evaporador de recirculación o bien de una inyección de vapor. Mientras que el vapor desprendido de la columna de separación puede volver a guiarse a la columna de absorción, la descarga líquida de la columna puede suministrarse como ácido clorhídrico concentrado purificado, dado el caso, a través de un refrigerador, a la electrólisis de ácido clorhídrico de acuerdo con la etapa (g). En lugar de llevar a cabo la extracción en una columna de separación separada, también puede realizarse en la misma columna de absorción por inyección directa de vapor, preferentemente en la parte de desviación dispuesta por debajo de la columna de absorción. En lugar de la extracción en la columna de absorción, el contenido de impurezas orgánicas en el cloruro de hidrógeno también puede reducirse por la destilación parcial con ayuda de un intercambiador de calor posconectado a la columna de absorción.

Aparte de eso, la solución acuosa de cloruro de hidrógeno se somete en la etapa (f) prevista dado el caso a una purificación para eliminar compuestos de hierro, de aluminio y/o de silicio. Preferentemente, la eliminación de compuestos de hierro, de aluminio y/o de silicio se realiza mediante intercambiadores iónicos que forman quelantes. Los intercambiadores iónicos pueden obtenerse comercialmente.

Así, por ejemplo, la eliminación de compuestos de hierro puede realizarse por intercambiadores iónicos del tipo Amberjet 4400CI de la empresa Rohm & Haas o Lewatit M500 de la empresa LANXESS. Preferentemente, la concentración del ácido clorhídrico para la eliminación del hierro asciende al menos al 8 % en peso.

Para eliminar compuestos ferrosos también puede estar prevista una precipitación como compuestos difícilmente solubles y una filtración posterior.

A solución acuosa de cloruro de hidrógeno pueden añadirse iones metálicos del grupo de los metales de platino, preferentemente platino y/o paladio, antes de la oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa (g).

Tras la preparación de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (e) así como, dado el caso, tras una purificación de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (f), se suministra el ácido clorhídrico a una celda electrolítica. La oxidación electroquímica del ácido clorhídrico de acuerdo con la etapa (g) se realiza según el procedimiento de membrana.

De acuerdo con el documento WO 97/24320, se utilizan, entre otras cosas, denominados sistemas de electrolito sólido, por ejemplo, membranas de Nafion®, quedando ajustado el cátodo a un lado de la membrana de intercambiador iónico. El cátodo es, por ejemplo, un electrodo de difusión de gas. El material catalíticamente activo del cátodo está incorporado en la membrana de intercambiador iónico o puede aplicarse sobre la membrana de intercambiador iónico.

La oxidación electroquímica de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno usando un electrodo de difusión de gas como cátodo está descrita, por ejemplo, en los documentos WO 00/73538 y WO 02/18675. A este respecto, como catalizador para la reducción de oxígeno se utiliza sulfuro de rodio sobre el cátodo. De acuerdo con el documento WO 02/18675, este catalizador es en su mayor parte resistente frente a componentes orgánicos que pueden estar presentes como impurezas en el ácido clorhídrico y provienen, por ejemplo, de etapas de síntesis antepuestas. Los componentes orgánicos llegan de la cámara anódica a la cámara catódica a través de la membrana de intercambiador iónico.

La oxidación electroquímica del ácido clorhídrico de acuerdo con la etapa (g) puede llevarse a cabo según el procedimiento de membrana en una celda electrolítica de dos cámaras, que consta de cámara anódica y cámara catódica, o en una celda electrolítica de tres cámaras, que consta de cámara anódica, cámara catódica y una cámara electrolítica entre la cámara anódica y catódica. Preferentemente, se selecciona una celda electrolítica de dos cámaras. Durante el procedimiento de membrana, la cámara anódica está separada de la cámara catódica por una membrana de intercambiador iónico (a continuación, también denominada de manera simplificada membrana), especialmente una membrana de intercambiador catiónico. La distancia de los electrodos (ánodo y cátodo) desde la membrana asciende preferentemente de 0 a 3 mm, más preferentemente de 0 a 2 mm. Pueden obtenerse comercialmente membranas de intercambiador iónico adecuadas como, por ejemplo, membranas de intercambiador iónico de una sola capa con grupos de ácido sulfónico. Por ejemplo, puede utilizarse una membrana de la empresa DuPont de tipo Nafion® 117.

Durante la electrólisis de ácido clorhídrico según el procedimiento de membrana, pueden utilizarse electrodos que contienen grafito, pudiendo constar el ánodo de grafito.

En una forma de realización preferente, la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (g) se realiza según el procedimiento de membrana con un electrodo de difusión de gas como cátodo consumidor de oxígeno. A este respecto, la celda electrolítica puede contar tanto de dos como de tres cámaras, pero preferentemente de dos cámaras. A la semicelda catódica se suministra un gas que contiene oxígeno, por ejemplo, oxígeno, aire o aire enriquecido con oxígeno. El oxígeno se reduce en el electrodo de difusión de gas, formándose agua. A la semicelda anódica se suministra la solución acuosa de cloruro de hidrógeno, oxidándose el cloruro de hidrógeno en el ánodo para dar lugar a cloro. La semicelda anódica y la semicelda catódica están separadas una de otra por una membrana de intercambiador catiónico. La electrólisis del ácido clorhídrico usando un electrodo de difusión de gas como cátodo se describe, por ejemplo, en el documento WO 00/73538.

La celda electrolítica puede constar o bien de un material no metálico de acuerdo con el documento DE 103 47 703 A o bien de un material metálico. Como material metálico para la celda electrolítica son apropiados, por ejemplo, titanio o aleación de titanio, como una aleación de titanio-paladio. A este respecto, las semicoquillas para las semiceldas anódicas y catódicas, el distribuidor de corriente y las alimentaciones de corriente están elaboradas de titanio o una aleación de titanio.

El ánodo puede estar realizado, por ejemplo, de acuerdo con el documento DE 102 34 806 A. A este respecto, el ánodo consta de metal, preferentemente de titanio con un recubrimiento de óxido de metal noble, por ejemplo, de óxido de rutenio. Además, el ánodo de titanio de acuerdo con el documento DE 102 00 072 A puede presentar una capa intermedia de carburo de titanio o boruro de titanio, que se aplica mediante proyección de plasma o a la llama sobre el ánodo de titanio antes de que se aplique el recubrimiento de un óxido de metal noble. De acuerdo con el documento DE 102 34 806 A, el ánodo metálico presenta aberturas para el paso del gas formado durante la electrólisis, presentando las aberturas preferentemente estructuras de guía que desvían el gas formado en el lado del ánodo metálico que se aleja de la membrana de intercambiador iónico. A este respecto, toda la superficie de sección transversal de las aberturas debería ascender del 20 % al 70 % de la superficie por la que se forma la altura y anchura del ánodo. El ánodo metálico puede presentar además una sección transversal ondulada, en zigzag o rectangular. A este respecto, la profundidad del ánodo debería ascender al menos a 1 mm. La relación de la superficie electroquímicamente activa del ánodo metálico respecto a la superficie por la que se forma la altura y anchura del electrodo metálico debería ascender al menos a 1,2. En una forma de realización especial, el ánodo metálico puede constar de dos metales desplegados adyacentes entre sí, estando estructurado más fino el metal desplegado orientado a la membrana de intercambiador iónico que el metal desplegado que se aleja de la membrana de intercambiador iónico. A este respecto, aparte de eso, el metal desplegado estructurado más fino está laminado de manera plana y el metal desplegado estructurado más grueso está dispuesto de manera que las almas de malla están inclinadas en dirección del cátodo y sirven como estructuras de guía. Como alternativa, el ánodo también puede constar de un metal desplegado. En principio, el ánodo debería presentar una superficie libre del 15 al 70 %. El grosor de los metales desplegados debe seleccionarse de manera que no se produzca ninguna resistencia eléctrica adicional respecto a un electrolizador en el caso de una interconexión bipolar de las celdas electrolíticas individuales (elementos de celda). La resistencia eléctrica depende fundamentalmente del empalme

eléctrico del ánodo como, por ejemplo, el número de elementos de conexión que van a alimentar de corriente entre el ánodo y la pared posterior de la semicelda anódica.

En el caso de la electrólisis mediante electrodo de difusión de gas, la cámara anódica y la cámara catódica pueden estar separadas por una membrana de intercambiador iónico de uso comercial. Por ejemplo, pueden utilizarse membranas de intercambiador iónico del tipo Nafion® 324 o Nafion® 117. Preferentemente, se utiliza una membrana que, como se describe en el documento WO 05/12596, presente una estructura superficial lisa en el lado orientado al electrodo de difusión de gas. La estructura superficial lisa de la membrana permite que el electrodo de difusión de gas y la membrana queden ajustadas una contra otra de tal manera que, a una presión de 250 g/cm² y a una temperatura de 60 °C, la superficie de contacto ascienda al menos al 50 % de la superficie geométrica de la membrana.

El distribuidor de corriente catódico sobre el que se aplica el electrodo de difusión de gas está realizado preferentemente de acuerdo con el documento DE 102 03 689 A. Este presenta una superficie libre de menos del 65 %, pero más del 5 %. El grosor del distribuidor de corriente asciende al menos a 0,3 mm. Puede constar de un metal desplegado, red, tejido, espuma, material no tejido, chapa ranurada o placa perforada. Preferentemente, el distribuidor de corriente catódico consta de un metal desplegado con una longitud de malla de 4 a 8 mm, una anchura de malla de 3 a 5 mm, una anchura de alma de 0,4 a 1,8 mm y un grosor de 0,4 a 2 mm. Adicionalmente, el distribuidor de corriente catódico puede presentar un segundo metal desplegado como portador para el primer metal desplegado. El segundo metal desplegado como portador tiene preferentemente una longitud de malla de 10 a 40 mm, una anchura de malla de 5 a 15 mm, una anchura de alma de 2 a 5 mm así como un grosor de 0,8 a 4 mm. Como portador también puede utilizarse una red que posee preferentemente un grosor de alambre de 1 a 4 mm y una anchura de malla de 7 a 25 mm. Además, como portador puede utilizarse una chapa perforada o chapa ranurada que posee preferentemente una superficie abierta de menos del 60 % y un grosor de 1 a 4 mm. Como material para el distribuidor de corriente catódico puede utilizarse, por ejemplo, titanio o una aleación de titanio que contiene metal noble como, por ejemplo, titanio-paladio. Si el distribuidor de corriente es un metal desplegado, entonces este está preferentemente laminado.

Como electrodo de difusión de gas puede utilizarse un electrodo de difusión de gas de uso comercial que esté equipado con un catalizador adecuado. De acuerdo con el documento WO 00/73538, los catalizadores adecuados contienen rodio y/o al menos un sulfuro de rodio o una mezcla de rodio y al menos un sulfuro de rodio. De acuerdo con el documento EP 931 857 A, pueden utilizarse además rodio y/u óxido de rodio y sus mezclas. El electrodo de difusión de gas consta preferentemente de un tejido eléctricamente conductor, papel o material no tejido de carbono, estando provisto el tejido, papel o material no tejido sobre un lado de una capa de catalizador que contiene carbono y sobre el otro lado de una capa de difusión de gas. El catalizador se aplica preferentemente sobre un portador, preferentemente de carbono, estando integradas partículas de politetrafluoroetileno que están acopladas a la estructura de soporte. La capa de difusión de gas consta preferentemente de carbono y partículas de politetrafluoroetileno, en las que, por ejemplo, la relación de carbono respecto a PTFE asciende a 50:50. El electrodo de difusión de gas puede disponerse, por ejemplo, de manera que no esté unido de manera fija a la membrana de intercambiador iónico. El empalme del electrodo de difusión de gas con el distribuidor de corriente y la membrana de intercambiador iónico se realiza preferentemente por contacto de prensa, es decir, el electrodo de difusión de gas, el distribuidor de corriente y la membrana se presionan unos contra otros. El electrodo de difusión de gas puede estar unido al colector de corriente de acuerdo con el documento DE 101 48 600 A.

La electrólisis del ácido clorhídrico según el procedimiento de membrana con el electrodo de difusión de gas se lleva a cabo habitualmente a una temperatura de 40 a 70 °C. La concentración de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno en la cámara anódica asciende del 10 al 20 % en peso, preferentemente de 12 al 17 % en peso. La celda puede hacerse funcionar, por ejemplo, de manera que la presión en la cámara anódica sea mayor que la presión en la cámara catódica. Con ello, se presiona la membrana de intercambiador catiónico sobre el electrodo de difusión de gas y este a su vez sobre el distribuidor de corriente. Como alternativa, puede seleccionarse una construcción de la celda electrolítica que se describe en el documento DE 101 38 214 A. El ánodo y/o el distribuidor de corriente están colocados elásticamente, por ejemplo, al estar unidos mediante resortes a la pared posterior de la respectiva semicelda. Durante el ensamblaje de la celda se produce una denominada disposición «zero gap» (sin brechas) en la que el ánodo está en contacto directo con la membrana de intercambiador iónico, esta a su vez están en contacto directo con el electrodo de difusión de gas y este a su vez está en contacto directo con el distribuidor de corriente. El cojinete elástico provoca la compresión uno contra otro de ánodo, membrana, electrodo de difusión de gas y distribuidor de corriente.

En una forma de realización preferente del procedimiento de electrólisis, durante la puesta en marcha de la celda electrolítica de acuerdo con el documento DE 10 152 275 A, el semielemento anódico se llena con un ácido clorhídrico del 5 al 20 %, conteniendo el ácido clorhídrico al menos 10 mm de cloro libre y ascendiendo la concentración del ácido clorhídrico durante la puesta en servicio a más del 5 % en peso. El flujo volumétrico del ácido clorhídrico por la cámara anódica se ajusta de manera que, al inicio de la electrólisis, el ácido clorhídrico fluye con una velocidad de 0,05 a 0,15 cm/s en la cámara anódica. La electrólisis se inicia con una densidad de corriente de 0,5 a 2 kA/m² y se aumenta en intervalos temporales de 5 a 25 minutos y respectivamente de 0,5 a 1,5 kA/m². Después de que se haya alcanzado una densidad de corriente predeterminada de preferentemente 4 a 7 kA/m², el flujo volumétrico del ácido clorhídrico se ajusta de manera que el ácido clorhídrico fluye en el semielemento anódico

a una velocidad de 0,2 a 0,4 cm/s.

Una manera de funcionamiento especialmente ventajosa de la celda electrolítica puede realizarse de acuerdo con el documento DE 101 38 215 A, según el cual la celda electrolítica se hace funcionar en la cámara catódica a una presión aumentada para la reducción de la tensión de celda. La presión diferencial entre la cámara anódica y la cámara catódica debería ascender de 0,01 a 1000 mbar y la presión de oxígeno en la cámara catódica debería ascender al menos a 1,05 bar absolutos.

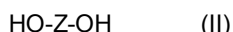
De acuerdo con la invención, en la siguiente etapa de procedimiento (h) al menos una parte del cloro preparado de acuerdo con la etapa (g) se recircula en la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a). Antes de la recirculación, el cloro se refrigera y se seca preferentemente en una refrigeración de una o varias fases mediante un grupo frigorífico, por ejemplo, un intercambiador de calor tubular. El secado puede realizarse, por ejemplo, con ayuda de un agente de secado adecuado en una columna de absorción equipada con elementos de transferencia de masa. Un agente de secado adecuado, como se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 235 476 A, puede ser, además de tamices moleculares o adsorbentes higroscópicos, por ejemplo, ácido sulfúrico. El secado puede realizarse en una o varias fases. Preferentemente, el secado se realiza en dos fases, al ponerse en contacto el cloro que va a secarse en una primera fase con un ácido sulfúrico de menor concentración, preferentemente del 70 al 80%, más preferentemente del 75 al 80 %. En una segunda fase, la humedad residual se elimina del cloro mediante un ácido sulfúrico más concentrado de preferentemente el 88 al 96 %, más preferentemente del 92-96 %. El cloro secado de esta manera con una humedad residual de preferentemente como máximo 100 ppm, más preferentemente como máximo 20 ppm, puede conducirse por un separador de gotitas para eliminar, dado el caso, gotitas de ácido sulfúrico aún contenidas en este.

El modo de funcionamiento de circulación del procedimiento de acuerdo con la invención necesita, además del cloro preparado de acuerdo con la etapa (g) mediante electrólisis para la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a), poner a disposición otra cantidad de cloro, puesto que se producen pérdidas de cloro y cloruro de hidrógeno en el circuito de cloro-cloruro de hidrógeno. La puesta a disposición de otra cantidad parcial de cloro puede provenir en forma de cloro elemental de una fuente externa, por ejemplo, de la electrólisis de una solución acuosa de cloruro sódico. Sin embargo, las pérdidas de cloro y cloruro de hidrógeno que se producen también pueden compensarse porque se pone a disposición una cantidad parcial de cloruro de hidrógeno de una fuente externa, por ejemplo, de una instalación de producción de isocianato (por ejemplo, MDI, TDI), en la que se produce cloruro de hidrógeno como subproducto gaseoso. Una cantidad parcial de cloruro de hidrógeno en forma de una solución acuosa de cloruro de hidrógeno de una fuente externa, por ejemplo, de un procedimiento de producción en la que se produce una solución acuosa de cloruro de hidrógeno como subproducto, se suministra preferentemente como ácido clorhídrico aproximadamente al 30 % de una electrólisis. Como alternativa, puede suministrarse un ácido clorhídrico de menor concentración a la absorción de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (e).

A su vez, el fosgeno puede utilizarse en la preparación del carbonato de diarilo de acuerdo con la etapa (b).

Por la transesterificación del carbonato de diarilo preparado de acuerdo con la etapa (b) con al menos un bisfenol se produce un oligo-/policarbonato y monofenol que, a su vez, puede utilizarse en la etapa (b).

Bisfenoles adecuados para el procedimiento de acuerdo con la invención son dihidroxidiarilcanos de Fórmula (II),



en la que Z es un resto orgánico divalente con 6 a 30 átomos de carbono que contiene uno o varios grupos aromáticos. Ejemplos de tales compuestos que pueden utilizarse en la etapa (a) del procedimiento de acuerdo con la invención son dihidroxidiarilcanos como hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilo, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, a,a'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados, con núcleo alquilado o con núcleo halogenado.

Bisfenoles preferentes son 4,4'-dihroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenilpropano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A (BPA)), 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (bisfenol TMC).

Bisfenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihroxidifenilo, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-feniletano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A (BPA)), 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetil-ciclohexano (bisfenol TMC).

Bisfenoles adecuados están descritos, por ejemplo, en los documentos US 2 999 835 A, US 3 148 172 A, US 2 991 273 A, US 3 271 366 A, US 4 982 014 A y US 2 999 846 A en las publicaciones alemanas para información de solicitud de patente DE 15 70 703 A, DE 20 63 050 A, DE 20 36 052 A, DE 22 11 956 A y DE 38 32 396 A, la solicitud de patente francesa FR 1 561 518 A, en la monografía de H. Schnell, «Chemistry and Physics of

Polycarbonates», Interscience Publishers, Nueva York 1964, p. 28 y ss.; p. 102 y ss. y de D.G. Legrand, J.T. Bendler, «Handbook of Polycarbonate Science and Technology», Marcel Dekker Nueva York 2000, p. 72 y ss.

5 En el caso de la preparación de acuerdo con la invención de homopolycarbonatos, se utiliza solo un bisfenol; en el caso de la preparación de acuerdo con la invención de copolycarbonatos, se utilizan varios bisfenoles, pudiendo estar contaminados, evidentemente, los bisfenoles usados, como también otros productos químicos y sustancias auxiliares añadidos a la síntesis, con las impurezas que provienen de su propia síntesis, manejo y almacenamiento, aunque es deseable trabajar con materias primas lo más limpias posible.

En este caso, hay que enfatizar que el procedimiento de acuerdo con la invención puede utilizarse prácticamente para todos los bisfenoles conocidos.

10 Los polycarbonatos pueden modificarse de manera intencionada y controlada por la utilización de pequeñas cantidades de interruptores de cadena y ramificadores. Se conocen por la bibliografía interruptores de cadena y ramificadores adecuados. Algunos se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 38 33 953. Interruptores de cadena utilizados preferentemente son fenol o alquilfenoles, especialmente fenol, p-terc.-butilfenol, iso-octilfenol, cumilfenol, sus ésteres de ácido clorocarbónico o cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos o mezclas de estos interruptores de cadena. Interruptores de cadena preferentes son fenol, cumilfenol, iso-octilfenol y para-terc.-butilfenol.

20 Ejemplos de compuestos adecuados como ramificadores son compuestos aromáticos o alifáticos con más de tres, preferentemente tres o cuatro grupos hidroxilo. Ejemplos especialmente adecuados con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-(4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol y tetra-(4-hidroxifenil)-metano.

Ejemplos de otros compuestos trifuncionales adecuados como ramificadores son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

25 Ramificadores especialmente preferentes son 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol y 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano.

Las cantidades que van a usarse de manera concomitante, dado el caso, del 0,05 al 2 % en moles, con respecto a los bisfenoles utilizados, de ramificadores pueden introducirse junto con los bisfenoles.

30 Hay que fijarse en que los componentes de reacción para la primera etapa, la transesterificación, así, los bisfenoles y los carbonatos de diarilo, están exentos de iones alcalinos y alcalinotérreos, pudiendo tolerarse cantidades de menos de 0,1 ppm de iones alcalinos y alcalinotérreos. Pueden obtenerse bisfenoles y carbonatos de diarilo de tal pureza al recristalizarse, lavarse o destilarse los bisfenoles o carbonatos de diarilo. En el caso del procedimiento de acuerdo con la invención, el contenido de iones alcalinos y alcalinotérreos tanto en el bisfenol como en los carbonatos de diarilo debería ascender a un valor de < 0,1 ppm.

35 La reacción de transesterificación del bisfenol y del carbonato de diarilo en la masa fundida se lleva a cabo preferentemente en dos fases. En la primera fase tiene lugar la fusión del bisfenol y del carbonato de diarilo a temperaturas de 80 - 250 °C, preferentemente de 100 - 230 °C, más preferentemente de 120 - 190 °C, a presión normal en 0-5 horas, preferentemente en 0,25 - 3 horas. Tras la adición del catalizador, por aplicación de vacío (hasta 2 mm de Hg) y aumento de la temperatura (hasta 260 °C), se prepara el oligocarbonato a partir del bisfenol y del carbonato de diarilo por separación por destilación del monofenol. El oligocarbonato así preparado tiene una masa molar en peso media M_w (determinada por medición de la viscosidad en solución relativa en diclorometano o en mezclas de las mismas cantidades en peso de fenol/o-diclorobenceno, calibrado por dispersión de luz) en el intervalo de 2000 a 18 000, preferentemente de 4000 a 15 000. En este caso, la cantidad principal de monofenol (80 %) se recupera del proceso.

45 En la segunda fase, el polycarbonato se prepara durante la policondensación por otro aumento de la temperatura a 250 - 320 °C, preferentemente a 270 - 295 °C, y una presión de < 2 mm de Hg. En este caso, se recupera el resto de monofenoles. Pueden producirse pequeñas pérdidas de monofenoles de < 5 %, preferentemente < 2 %, más preferentemente < 1 %, originadas por grupos terminales en el polycarbonato y monofenol residual en el polycarbonato. Estas pérdidas deben compensarse por cantidades correspondientes de monofenol para la preparación del carbonato de diarilo.

50 En el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención, catalizadores para la transesterificación del bisfenol y del carbonato de diarilo para dar lugar al polycarbonato son todos los compuestos básicos orgánicos o inorgánicos, por ejemplo, hidróxidos, carbonatos, haluros, fenolatos, difenolatos, fluoruros, acetatos, fosfatos, hidrogenofosfatos, boranatos de litio, sodio, potasio, cesio, calcio, bario, magnesio, bases de nitrógeno y de fósforo como, por ejemplo, hidróxido de tetrametilamonio, acetato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrametilamonio, tetrafenilboranato de tetrametilamonio, fluoruro de tetrafenilfosfonio, tetrafenilboranato de tetrafenilfosfonio, hidróxido de dimetildifenilamonio, hidróxido de tetraetilamonio, DBU, DBN o sistemas de guanidina como, por ejemplo, el 1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7-fenil-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7-metil-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-

eno, 7,7'-hexilidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7,7'-decilidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno, 7,7'-dodecilidendi-1,5,7-triazabicyclo-[4,4,0]-dec-5-eno o fosfacenos como, por ejemplo, la base de fosfaceno P₁-t-oct = terc.-octil-imino-tris-(dimetilamino)-fosforano, base de fosfaceno P₁-t-butilo = terc.-butil-imino-tris-(dimetilamino)-fosforano, BEMP = 2-terc.-butilimino-2-dietilamino-1,3-dimetil-perhidro-1,3,2-diaza-2-fosforano.

5 Estos catalizadores se utilizan en cantidades de 10⁻² a 10⁻⁸, con respecto a 1 mol de bisfenol.

Los catalizadores también pueden utilizarse en combinación entre sí (dos o varios).

En el caso de la utilización de catalizadores de metales alcalinos/alcalinotérreos, puede resultar ventajoso añadir los catalizadores de metales alcalinos/alcalinotérreos en un momento posterior (por ejemplo, tras la síntesis del oligocarbonato durante la policondensación en la segunda fase). La adición del catalizador de metales alcalinos/alcalinotérreos puede realizarse, por ejemplo, como sustancia sólida o como solución en agua, fenol, oligocarbonato o policarbonato.

El uso concomitante de catalizadores de metales alcalinos o alcalinotérreos no contradice el requisito anteriormente mencionado de pureza de los reactivos.

En el sentido del procedimiento de acuerdo con la invención, la reacción del bisfenol y del carbonato de diarilo para dar lugar al policarbonato puede llevarse a cabo de manera discontinua o preferentemente de manera continua, por ejemplo, en depósitos de agitación, evaporadores de capa delgada, evaporadores de película descendente, cascadas de depósitos de agitación, extrusoras, amasadoras, reactores de disco sencillos y reactores de disco de alta viscosidad.

Los policarbonatos aromáticos del procedimiento de acuerdo con la invención deberían tener masas molares en peso M_w de 18 000 a 80 000, preferentemente de 19 000 a 50 000, determinadas por medición de la viscosidad en solución relativa en diclorometano o en mezclas de las mismas cantidades en peso de fenol/o-diclorobenceno, calibrado por dispersión de luz.

Resulta ventajoso purificar los monofenoles disociados y aislados de la transesterificación del bisfenol y del carbonato de diarilo para dar lugar al policarbonato antes de la utilización en la síntesis del carbonato de diarilo. Los monofenoles crudos que se aíslan durante el proceso de transesterificación según las condiciones de transesterificación y las condiciones de destilación, pueden estar contaminados entre otras cosas, con carbonatos de diarilo, el bisfenol, el ácido salicílico, isopropenilfenol, feniléster del ácido fenoxibenzoico, xantona, el carbonato de hidroximonoarilo. La purificación puede realizarse según los procedimientos de purificación habituales, así, por ejemplo, destilación o recristalización. La pureza de los monofenoles se encuentra entonces a > 99 %, preferentemente a > 99,8 %, más preferentemente a > 99,95 %.

Las ventajas del procedimiento integrado de acuerdo con la invención para la preparación de carbonatos de diarilo y policarbonatos por oxidación electroquímica de una solución acuosa del cloruro de hidrógeno que se produce durante la preparación de carbonato de diarilo para la recuperación de cloro para la síntesis de fosgeno son el funcionamiento más sencillo en comparación con una oxidación catalítica según el procedimiento de Deacon y el mayor rendimiento de corriente evitando la producción de hidrógeno en comparación con una electrólisis clásica.

La preparación de carbonatos de diarilo y policarbonatos en asociación con la oxidación electroquímica del ácido clorhídrico ofrece adicionalmente, por la generación de un ácido clorhídrico concentrado de aproximadamente el 30 % de un ácido clorhídrico de aproximadamente el 17 % en la etapa (e), la posibilidad de extraer del circuito, cuando sea necesario, ácido clorhídrico concentrado para otras aplicaciones. Un uso posible de este ácido clorhídrico concentrado se encuentra en el sector alimentario. Para ello, para el ácido clorhídrico concentrado preparado según el procedimiento de acuerdo con la invención, puede conseguirse una purificación lo suficientemente alta para la industria alimentaria, por ejemplo, por purificación posterior adsorbtiva sobre un lecho de carbón activo, como se conoce por el estado de la técnica.

El procedimiento de acuerdo con la invención para la preparación de carbonatos de diarilo y policarbonatos puede combinarse, dado el caso, con otras posibilidades de utilización del cloruro de hidrógeno que se produce durante la preparación de carbonato de diarilo como, por ejemplo, el uso como educto para la preparación de dicloruro de etileno durante la producción de PVC.

Los ejemplos deberían representar el procedimiento de acuerdo con la invención mediante la preparación de carbonato de difenilo y oxidación electroquímica del cloruro de hidrógeno que se produce a este respecto para dar lugar a cloro para la síntesis de fosgeno, que a su vez puede usarse para el procedimiento de preparación de carbonato de difenilo. El fenol que se produce durante la preparación de policarbonato se recircula en la preparación de carbonato de difenilo.

Fig. 1 muestra un procedimiento integrado para la preparación de policarbonato con recirculación del cloruro de hidrógeno que se produce y del fenol.

Fig. 2 muestra un procedimiento integrado para la preparación de carbonato de diarilo (carbonato de difenilo,

DPC) y recirculación del cloruro de hidrógeno que se produce.

Fig. 3 muestra un procedimiento para la preparación de carbonato de difenilo por fosgenación directa de fenol en presencia de catalizadores heterogéneos.

Se usaron las siguientes referencias en la Fig. 3:

5	I	Depósito de almacenamiento de fenol
	II	Depósito de almacenamiento de fosgeno
	III, IV	Intercambiador de calor
	V, VIII	Reactor
	VI; IX	Desgasificador
10	VII	Aparato de contracorriente
	X, XI, XII	Columna de destilación
	XIII	Depósito de producto
	XIV	Instalación de purificación (instalación de absorción de HCl)

Ejemplos

15 Los ejemplos deberían representar el procedimiento de acuerdo con la invención mediante la oxidación electroquímica del cloruro de hidrógeno que se produce durante la preparación de carbonato de difenilo para dar lugar a cloro, su reacción para dar lugar a fosgeno, que a su vez puede utilizarse en el procedimiento de preparación de carbonato de difenilo (procedimiento de DPC) y cloruro de hidrógeno, que se separa en la fase 3 en carbonato de diarilo 16, que se usa, y gas HCl 17, que se somete a una purificación 4. El gas HCl 18 purificado se suministra a una absorción de HCl 5.

20 En una primera fase 1 de la preparación de carbonato de diarilo (Figura 2), el cloro 11 se hace reaccionar con monóxido de carbono 10 para dar lugar a fosgeno 13. En la siguiente fase 2, fosgeno 13 de la fase 1 se hace reaccionar con un monofenol 14 (por ejemplo, fenol) para dar lugar a una mezcla 15 de carbonato de diarilo (por ejemplo, carbonato de difenilo, DPC) y cloruro de hidrógeno, que se separa en la fase 3 en carbonato de diarilo 16, que se usa, y gas HCl 17, que se somete a una purificación 4. El gas HCl 18 purificado se suministra a una absorción de HCl 5.

El ácido clorhídrico 26 concentrado que se produce a este respecto se descarga y, dado el caso, tras la purificación 5' de la solución de ácido clorhídrico, se suministra a una oxidación electroquímica 6. La fase de electrólisis es una electrólisis de cátodos consumidores de oxígeno con electrodo de difusión de gas en la que se utiliza oxígeno sobre el lado del cátodo como reactante y un catalizador de sulfuro de rodio.

30 La concentración del ácido clorhídrico 27 suministrado a la celda electrolítica 6 asciende del 14 al 15 % en peso de HCl, el ácido clorhídrico 28 que sale de la celda electrolítica 6 asciende del 11 al 13 % en peso de HCl. La corriente de ácido clorhídrico 28 se mezcla con ácido clorhídrico 26 concentrado de la fase de absorción de HCl 5 y se suministra de nuevo a la celda electrolítica 6.

35 El oxígeno consumido durante la fase 6 se reemplaza por oxígeno de una fuente externa 24. El oxígeno 25 no consumido en la cámara catódica de la celda electrolítica se guía al circuito y se mezcla con oxígeno nuevo de una fuente externa 24.

La corriente de ácido clorhídrico 29 aproximadamente al 2 % en peso que se produce asimismo en la cámara catódica se suministra a la fase de absorción de HCl 5 y sirve ahí como medio de absorción para cloruro de hidrógeno gaseoso.

40 La mezcla gaseosa 30 así obtenida de la fase de electrólisis 6 se seca con ácido sulfúrico 21 concentrado (al 96 %) (fase 7).

El cloro gaseoso 11 obtenido de la fase de purificación 8 puede volver a utilizarse directamente en la síntesis de fosgeno 1. La corriente 23 que contiene oxígeno que se produce durante esta etapa se utiliza en la fase 6 (electrólisis).

45 El cloro 30 preparado de acuerdo con la fase 6 se refrigera y se seca en una refrigeración de una o varias fases mediante un grupo frigorífico, por ejemplo, un intercambiador de calor tubular.

50 El secado 7 puede realizarse, por ejemplo, con ayuda de un agente de secado adecuado en una columna de absorción equipada con elementos de transferencia de masa. Un agente de secado adecuado, como se describe, por ejemplo, en el documento DE 10 235 476 A, puede ser, además de tamices moleculares o adsorbentes higroscópicos, por ejemplo, ácido sulfúrico 21. El secado puede realizarse en una o varias fases. Preferentemente, el secado se realiza en dos fases, al ponerse en contacto el cloro que va a secarse en una primera fase con un ácido sulfúrico de menor concentración, preferentemente del 70 al 80 %, más preferentemente del 75 al 80 %. En una segunda fase, la humedad residual se elimina del cloro mediante un ácido sulfúrico más concentrado de preferentemente el 88 al 96 %, más preferentemente del 92-96 %. El cloro 22 secado de esta manera con una

humedad residual de preferentemente como máximo 100 ppm, más preferentemente como máximo 20 ppm, puede conducirse por un separador de gotitas para eliminar, dado el caso, gotitas de ácido sulfúrico aún contenidas en este.

La corriente de cloro gaseoso 22 secado se somete a continuación a una fase de purificación de cloro 8.

- 5 El cloro 11 muy puro se complementa con cloro de una fuente externa 12 y se suministra a su vez a la preparación de fosgeno (fase 1).

Ejemplos 1a-h

Preparación de carbonato de difenilo por fosgenación directa de fenol

1a) Carbonato de difenilo por fosgenación de fenol en presencia de γ - Al_2O_3

- 10 El conjunto de aparatos utilizado para realizar el procedimiento de acuerdo con la invención y las corrientes de materia que se producen están reproducidos esquemáticamente en la Figura 3.

Del depósito I calentado se dosifican a través del intercambiador de calor III (60 °C) a presión normal 41,12 partes en peso/h de fenol 1, nuevo y/o recuperado de la preparación de policarbonato, como se describe en el ejemplo 3, desde arriba en una columna de contracorriente VII cargada con cuerpos llenadores calentados a 60 °C, en la que tiene lugar una mezcla con fenol 14 extraído de la columna de destilación X en la cabeza. Tras la circulación de la corriente de gas de escape 15 que procede de los conjuntos de aparatos de desgasificación VI y IX por VII, la mezcla 11 (relación en peso de fenol/fosgeno aproximadamente 97/3) se introduce en la base. Del depósito de almacenamiento II se introducen 21,93 partes en peso/h a través del intercambiador de calor IV (170 °C) de fosgeno 3 precalentado junto con 11 en un reactor calentado a 170 °C llenado con 150 partes en volumen de óxido de γ -aluminio en corriente continua

20 El producto 5 que sale de la base del reactor, que contiene fenol, feniléster de ácido clorofórmico, carbonato de difenilo y subproductos en la relación 56,1/0,8/42,8/0,3, se separa a través del desgasificador VI en el gas de escape 6 (relación en peso fenol, fosgeno, cloruro de hidrógeno y dióxido de carbono 2,5/15,8/81,1/0,6) y el depósito de decantación 7 (relación en peso fenol, feniléster de ácido clorofórmico, carbonato de difenilo y subproductos 55,8/0,9/43,0/0,3).

El feniléster de ácido clorofórmico presente en el depósito de decantación 7 se hace reaccionar por reacción posterior con fenol presente (eventualmente tras la adición de fenol adicional (1' o 14') en un reactor posterior VIII, asimismo lleno con óxido de γ -aluminio (150 partes en volumen) a 180 °C para dar lugar a carbonato de difenilo.

30 El producto 8 extraído en la base del reactor (relación en peso de fenol, carbonato de difenilo y subproductos 55,4/44,3/0,3) se separa a través del desgasificador IX en gas de escape 9 (fenol/cloruro de hidrógeno) y depósito de decantación 10 (relación en peso de fenol, carbonato de difenilo y subproductos 55,2/44,5/0,3).

35 El depósito de decantación 10 se alimenta a una primera columna de destilación X y se separa a aproximadamente 80 °C/16 mbar (12 mm) en 57,7 partes en peso/h de fenol y depósito de decantación 19 (relación en peso de fenol, carbonato de difenilo y subproductos 0,3/99,1/0,6). El depósito de decantación 19 se conduce a una segunda columna de destilación XI en la que se elimina aún fenol presente (0,14 partes en peso) a través de la cabeza y se devuelve en la parte superior de la primera columna X. El producto 22 extraído en la base (relación en peso de carbonato de difenilo/subproductos 88,6/11,4) se separa en una tercera columna de destilación XII a 170 °C/12 mm en producto de cabeza 21 (2,3 partes en peso/h de carbonato de difenilo), que se reconduce a la parte inferior de la segunda columna XI, y depósito de decantación 23 (subproductos de alto punto de ebullición). Por la desalimentación lateral fuera del espacio de gas de la segunda columna XI se obtienen 46,6 partes en peso/h de producto 20 (relación en peso de carbonato de difenilo, fenol 99,8/0,2) que se suministran al depósito de producto XIII.

45 Las corrientes de gas de escape 6 y 9 se mezclan para dar lugar a 15 (relación en peso de fenol, cloruro de hidrógeno y dióxido de carbono 5,8/93,6/0,6) y se conducen por fenol al conjunto de aparatos de contracorriente VII. El gas de escape 15' que sale en la cabeza se suministra a una instalación de purificación XIV, donde el cloruro de hidrógeno se libera del fenol por separación por congelación.

1b) Fosgenación de fenol en presencia de TiCl_4 en una columna de destilación reactiva

50 Se dosifican desde arriba 49,9 partes en peso/h de fenol fundido y 0,25 partes en peso/h de TiCl_4 en una columna de destilación reactiva termostaticada a 160 °C con 10 platos de respectivamente 18 partes en volumen a presión normal y simultáneamente desde abajo 25,1 partes en peso/h de fosgeno calentado a la misma temperatura a contracorriente.

El producto que sale en la base, que contiene feniléster de ácido clorofórmico y carbonato de difenilo en relación en peso de 3 a 97 (conversión de fenol 69,5 %, selectividad 99,6 %), se aísla tras la reacción del feniléster de ácido clorofórmico presente con fenol para dar lugar a carbonato de difenilo en un reactor de permanencia y se separa por

desgasificación en gas de escape y depósito de decantación.

La corriente de gas de escape que sale en la cabeza de la instalación de destilación reactiva se mezcla con el gas de escape de la desgasificación y se libera de pequeñas cantidades de fosgeno y fenol por separación por congelación.

- 5 La conversión de fosgeno se midió por determinación del contenido de fosgeno en un tubo colector de gas instalado en la corriente de gas de escape por reacción con el excedente de etanol y la correlación de etiléster del ácido clorofórmico formado y carbonato de dietilo con la cantidad de fosgeno sin reaccionar.

1c) Fosgenación de fenol en presencia de $TiCl_4$ en una columna de destilación reactiva

- 10 Se dosifican desde arriba 187,3 partes en peso/h de fenol fundido y 0,42 partes en peso/h de $TiCl_4$ en un conjunto de aparatos de destilación reactiva termostatzados a 150 °C con 20 platos de respectivamente 43 partes en volumen a presión normal y simultáneamente desde abajo 62,7 partes en peso/h de fosgeno calentado a la misma temperatura a contracorriente.

- 15 El producto que sale en la base, que contiene fenol, feniléster de ácido clorofórmico, carbonato de difenilo y subproductos (relación en peso 31,7/5,2/62,8/0,3) (conversión de fosgeno 83,5 %, conversión de fenol 64,8%, selectividad 99,7%), se aísla tras la reacción del feniléster de ácido clorofórmico presente y fenol para dar lugar a carbonato de difenilo en un reactor de permanencia y se separa por desgasificación en gas de escape y depósito de decantación (relación en peso de fenol, carbonato de difenilo y subproductos 29,2/70,4/0,4).

Tras la destilación se obtiene carbonato de difenilo al 99,8 %.

- 20 La corriente de gas de escape que sale en la cabeza de la instalación de destilación reactiva se mezcla con el gas de escape de la desgasificación y se libera de pequeñas cantidades de fosgeno y fenol por separación por congelación.

1d) Fosgenación de fenol en presencia de $AlCl_3$ en una columna de destilación reactiva

- 25 Se dosifican desde arriba 399,0 partes en peso/h de fenol fundido y 0,61 partes en peso/h de $AlCl_3$ en un conjunto de aparatos de destilación reactiva termostatzados a 150 °C con 20 platos de respectivamente 43 partes en volumen a presión normal y simultáneamente desde abajo 100,0 partes en peso/h de fosgeno calentado a la misma temperatura a contracorriente.

- 30 El producto que sale en la base, que contiene fenol, feniléster de ácido clorofórmico, carbonato de difenilo y subproductos (relación en peso 60,7/3,5/34,8/0,6) (conversión de fosgeno 71,6 %, conversión de fenol 35,4 %, selectividad 99 %), se aísla tras la reacción del feniléster de ácido clorofórmico presente con fenol para dar lugar a carbonato de difenilo en un reactor de permanencia y se separa por desgasificación en gas de escape y depósito de decantación (relación en peso de fenol, carbonato de difenilo y subproductos 59,6/39,6/0,8).

El gas de escape se mezcla con la corriente de gas de escape que sale en la cabeza de la instalación de destilación reactiva y se libera de pequeñas cantidades de fosgeno y fenol por separación por congelación.

Tras la destilación a 172 °C/22 mbar se obtiene carbonato de difenilo al 99,7 %.

- 35 1e) Fosgenación de fenol en presencia de $ZrCl_4$ en una cascada de torre de burbujeo

Se introducen desde abajo por una frita gaseosa 24,8 partes en peso/h de fosgeno calentado a la misma temperatura a presión normal durante 3 h en dos torres de burbujeo termostatzadas a 160 °C y conectadas entre sí de respectivamente 100 partes en volumen llenas con 141,0 partes en peso de fenol fundido y 0,88 partes en peso/h de $ZrCl_4$.

- 40 La mezcla de reacción de la primera torre de burbujeo que contiene feniléster de ácido clorofórmico y carbonato de difenilo en relación en peso de 2 a 98 (conversión de fenol 83,4 %, selectividad 98,3%), se aísla tras la reacción del feniléster de ácido clorofórmico presente con fenol para dar lugar a carbonato de difenilo en un reactor de permanencia y se separa por desgasificación en gas de escape y depósito de decantación, que se separa por destilación.

- 45 La corriente de gas de escape que sale en la cabeza de la primera torre de burbujeo se introduce por una frita gaseosa en la segunda torre de burbujeo. En la segunda torre de burbujeo, la conversión de fenol es del 22,0 % tras 3 h.

1f) Fosgenación de fenol en presencia de $TiCl_4$ en una cascada de torre de burbujeo

- 50 Tras realizar la fosgenación directa como se ha descrito en 1e) pero con 0,71 partes en peso de $TiCl_4$, la mezcla de reacción en la primera torre de burbujeo contiene feniléster de ácido clorofórmico y carbonato de difenilo en relación en peso de 0,6 a 99,4 (conversión de fenol 80,2 %, selectividad 99,5 %). En la segunda torre de burbujeo, la

conversión de fenol es del 12,3 %.

1g) Fosgenación de fenol en presencia de $Ti(OC_6H_5)_4$ en una cascada de torre de burbujeo

Tras realizar la fosgenación directa como se ha descrito en 1e) pero con 1,57 partes en peso de $Ti(OC_6H_5)_4$, la mezcla de reacción en la primera torre de burbujeo contiene feniléster de ácido clorofórmico y carbonato de difenilo en relación en peso de 0,7 a 99,3 (conversión de fenol 81,5 %, selectividad 99,4 %). En la segunda torre de burbujeo, la conversión de fenol es del 17,4 %.

1h) Fosgenación de fenol en presencia de $TiCl_4$ en la fase gaseosa

Se dosifican desde arriba en un conjunto de aparatos de reactor tubular termostatzados a 235 °C con lana de vidrio a presión normal 25,0 partes en peso/h de fenol fundido, 0,61 partes en peso/h de $TiCl_4$ y simultáneamente 12,5 partes en peso/h de fenol calentado a la misma temperatura.

El producto que sale en la base, que contiene feniléster de ácido clorofórmico y carbonato de difenilo en relación en peso de 0,6 a 99,4 (conversión de fenol 87 %, conversión de fenol 59,8 %, selectividad 99,9 %), se aísla tras la reacción del feniléster de ácido clorofórmico presente con fenol para dar lugar a carbonato de difenilo en un reactor de permanencia y se separa por desgasificación en gas de escape y depósito de decantación.

El cloruro de hidrógeno que se produce durante la preparación continua de carbonatos de diarilo por reacción de monofenoles y fosgeno en presencia de catalizadores puede suministrarse a una oxidación electroquímica tras la eliminación de las ligeras impurezas de fosgeno y de monofenol, por ejemplo, por separación por congelación sin purificación costosa, dado el caso, tras el tratamiento con carbón activo.

Ejemplo 2

20 **Recirculación de cloruro de hidrógeno de la preparación de carbonato de difenilo por oxidación electroquímica con oxígeno**

a) Oxidación electroquímica del cloruro de hidrógeno con un electrodo de difusión de gas como cátodo consumidor de oxígeno

Una corriente de 8,16 partes en peso/h de cloruro de hidrógeno purificado de la preparación de carbonato de difenilo 1 se suministra a una absorción de HCl. Para ello, en el ácido clorhídrico 26 de la absorción de HCl se introduce una corriente parcial de la corriente de ácido anolítico 28 empobrecido en ácido clorhídrico que viene de la electrólisis. Se suministran 32,1 partes en peso/h del ácido anolítico 28 empobrecido en ácido clorhídrico con una concentración de HCl del 12,2 % en peso a la absorción de HCl. En esta unidad de absorción de HCl se prepara un ácido clorhídrico 26 al 30 % en peso que se mezcla con el resto de ácido anolítico 28 empobrecido y se suministra de nuevo a la celda electrolítica. Se descargan del circuito de ácido anolítico 2,96 partes en peso/h del ácido anolítico 28 empobrecido (no mostrados en la Figura).

La electrólisis se hace funcionar con una densidad de corriente de 5 kA/m² a 55 °C y una tensión de 1,39 V. Como material anódico y catódico se utiliza un titanio estabilizado con paladio. En el ánodo recubierto con óxido de rutenio de la empresa DENORA (Alemania), se desarrollan 10,1 partes en peso/h de cloro. Las semicoquillas anódicas y catódicas se separan por una membrana de intercambiador iónico de la empresa DUPONT, tipo Nafion 324. Como cátodo se utiliza un cátodo consumidor de oxígeno de la empresa ETEK que contiene un catalizador portado por sulfuro de rodio. Se suministra oxígeno al semielemento catódico con el 100 % de excedente, es decir, con 9,17 partes en peso/h. El oxígeno se recicla en la electrólisis, una corriente de purga del 1 % de la cantidad de alimentación se usa descargada después de la electrólisis. La presión en la semicelda anódica es mayor que en la semicelda catódica. La diferencia de presión asciende a 200 mbar. De la semicelda catódica se extrae una corriente de condensado de 8,8 partes en peso/h.

La unidad de electrólisis consta de 615 elementos de electrólisis, constandingo un elemento de una semicoquilla anódica con ánodo, una membrana de intercambiador iónico y una semicoquilla catódica con cátodo consumidor de oxígeno.

45 **Ejemplo 3**

Preparación de policarbonato

De un recipiente, se preparan 8600 partes en peso/h de mezcla de masa fundida, que consta de 4425 partes en peso/h de carbonato de difenilo, como se describe en 1a) o 1b), y 4175 partes en peso/h de bisfenol A, añadiendo 0,52 partes en peso/h del aducto de fenol de fenolato de tetrafenilfosfonio con el 65,5 % de fenolato de tetrafenilfosfonio/h disuelto en 4,5 partes en peso/h de fenol/h se bombea por un intercambiador de calor, se calienta a 190 °C y se guía por una columna de permanencia a 12 bar y 190 °C. El tiempo de permanencia medio asciende a 50 minutos.

ES 2 643 234 T3

- La masa fundida se conduce entonces a través de una válvula de distensión a un separador que está por debajo de 200 mbar. La masa fundida que sale se vuelve a calentar a 189 °C en un evaporador de película descendente que está asimismo por debajo de 250 mbar y se recoge en un recipiente. Tras un tiempo de permanencia de 20 minutos, la masa fundida se bombea en las siguientes tres fases construidas de modo similar. Las condiciones en la segunda/tercera/ cuarta fase son 100/74/40 mbar, 218/251/276 °C y 20/10/10 minutos. El oligómero que se produce tiene una viscosidad relativa de 1,09. Todo el vapor desprendido se guía a través de reguladores de presión a una columna que está al vacío y se descarga como condensado.
- Después, el oligómero se condensa en un reactor de cesta posterior a 278 °C y 3,0 mbar con un tiempo de permanencia de 45 minutos para dar lugar a un producto de mayor peso molecular. La viscosidad relativa asciende a 1,195. Se condensa el vapor desprendido.
- De la corriente de masa fundida que se conduce a otro reactor de cesta se desvía mediante una bomba de engranajes una corriente parcial de 150 partes en peso/h de masa fundida, mezclada con 0,185 partes en peso/h de un ácido fosfórico acuoso al 5 %, se agita a través de un mezclador estático con una relación de longitud respecto a diámetro de 20 y se vuelve a reconducir a la corriente principal de masa fundida. Directamente después de la confluencia, el ácido fosfórico se distribuye homogéneamente en toda la corriente de masa fundida mediante otro mezclador estático.
- La masa fundida así tratada se expone otra vez a las condiciones de proceso en otro reactor de cesta a 284 °C, 0,7 mbar y en un tiempo de permanencia medio de 130 minutos, se descarga y se granula.
- El vapor desprendido se condensa en la instalación de vacío y detrás.
- El policarbonato obtenido tiene las siguientes cifras: viscosidad relativa 1,201 / OH fenólico 255 [ppm] / DPC 71 [ppm] / BPA 6 [ppm] / fenol 56 [ppm].
- El fenol separado por destilación puede volver a recircularse en la preparación de carbonato de difenilo de acuerdo con la etapa (b), como se describe en los Ejemplos 1a-h).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de carbonato de diarilo que comprende las siguientes etapas:
- 5 (a) preparación de fosgeno por reacción de cloro con monóxido de carbono,
 (b) reacción del fosgeno formado de acuerdo con la etapa (a) con al menos un monofenol en presencia de un catalizador y, dado el caso, disolvente orgánico formando al menos un carbonato de diarilo y de cloruro de hidrógeno,
 (c) separación y procesamiento del carbonato de diarilo formado en la etapa (b),
 (d) separación y, dado el caso, purificación del cloruro de hidrógeno formado de acuerdo con la etapa (b),
 10 (e) preparación de una solución acuosa del cloruro de hidrógeno,
 (f) dado el caso, purificación de la solución acuosa del cloruro de hidrógeno,
 (g) oxidación electroquímica de al menos una parte de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de (e) o (f) para dar lugar a cloro formando agua,
 (h) recirculación de al menos una parte del cloro preparado de acuerdo con la etapa (g) en la preparación de fosgeno de acuerdo con la etapa (a),
- 15 realizándose la oxidación electroquímica en la etapa (g) usando un electrodo de difusión de gas como cátodo consumidor de oxígeno.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** tiene lugar una purificación de la solución acuosa del cloruro de hidrógeno de la etapa (e) antes de que la solución se someta a la oxidación electroquímica (g).
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la separación de acuerdo con la etapa (d) del cloruro de hidrógeno formado de acuerdo con la etapa (c) del fosgeno comprende licuefacción.
- 20 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque**, de acuerdo con la etapa (d), se realiza una purificación del cloruro de hidrógeno mediante separación por congelación.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la preparación de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (e) se realiza por absorción en una solución acuosa de cloruro de hidrógeno, preferentemente con una concentración del 15 al 20 % en peso.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque**, de acuerdo con la etapa (f), se realiza una extracción de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno con vapor y/o un tratamiento con carbón activo.
7. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque**, de acuerdo con la etapa (f), se realiza adicionalmente una eliminación de compuestos de hierro, de silicio y/o de aluminio de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno mediante intercambiadores iónicos.
- 30 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (g) se realiza en una celda electrolítica en la que la cámara anódica y la cámara catódica están separadas por una membrana de intercambiador iónico.
- 35 9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizado porque** la oxidación electroquímica de la solución acuosa de cloruro de hidrógeno de acuerdo con la etapa (g) se realiza en una celda electrolítica en la que la cámara anódica y la cámara catódica están separadas por un diafragma.
- 40 10. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizado porque** el cátodo contiene sulfuro de rodio.
11. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado porque** a la solución acuosa de cloruro de hidrógeno se añaden iones metálicos del grupo de los metales de platino antes de la oxidación electroquímica de acuerdo con la etapa (g).
- 45 12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado porque** se hace reaccionar cloro de acuerdo con la etapa (a) para dar lugar a fosgeno y se utiliza el fosgeno así obtenido para la reacción con fenol para dar lugar a carbonato de difenilo de acuerdo con la etapa (b).
13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, **caracterizado porque** se hace reaccionar el carbonato de diarilo con un bisfenol para dar lugar al oligo- o policarbonato y un monofenol y el monofenol así obtenido se usa para la reacción con fosgeno para dar lugar a carbonato de difenilo de acuerdo con la etapa (b).
- 50 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado porque**, en el caso del carbonato de diarilo preparado se trata de carbonato de difenilo.

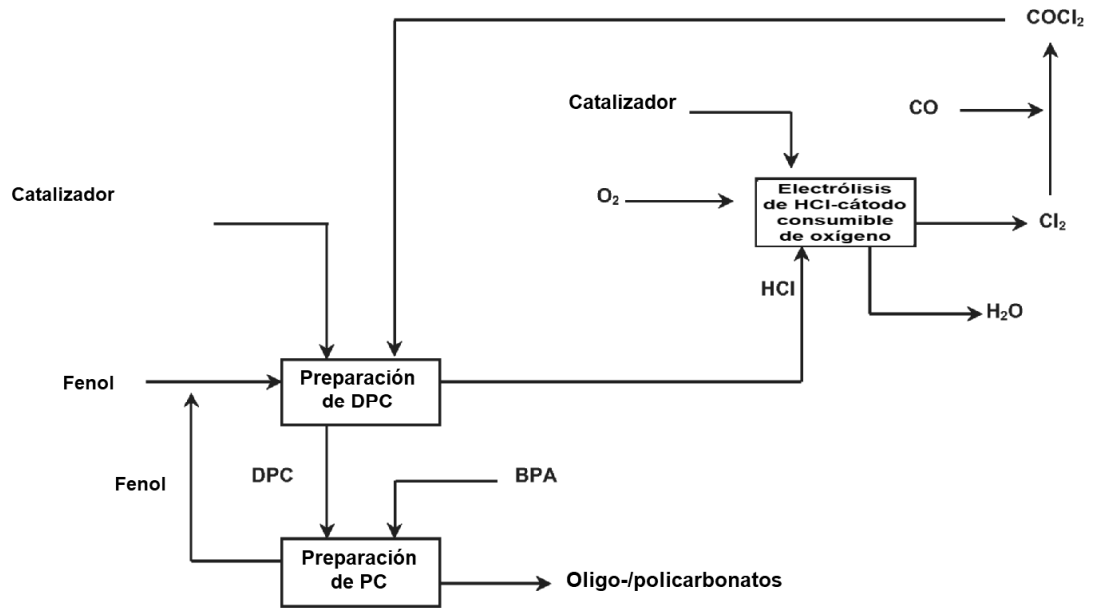


Fig. 1: Procedimiento integrado para la preparación de policarbonato y recirculación del cloruro de hidrógeno que se produce y del fenol

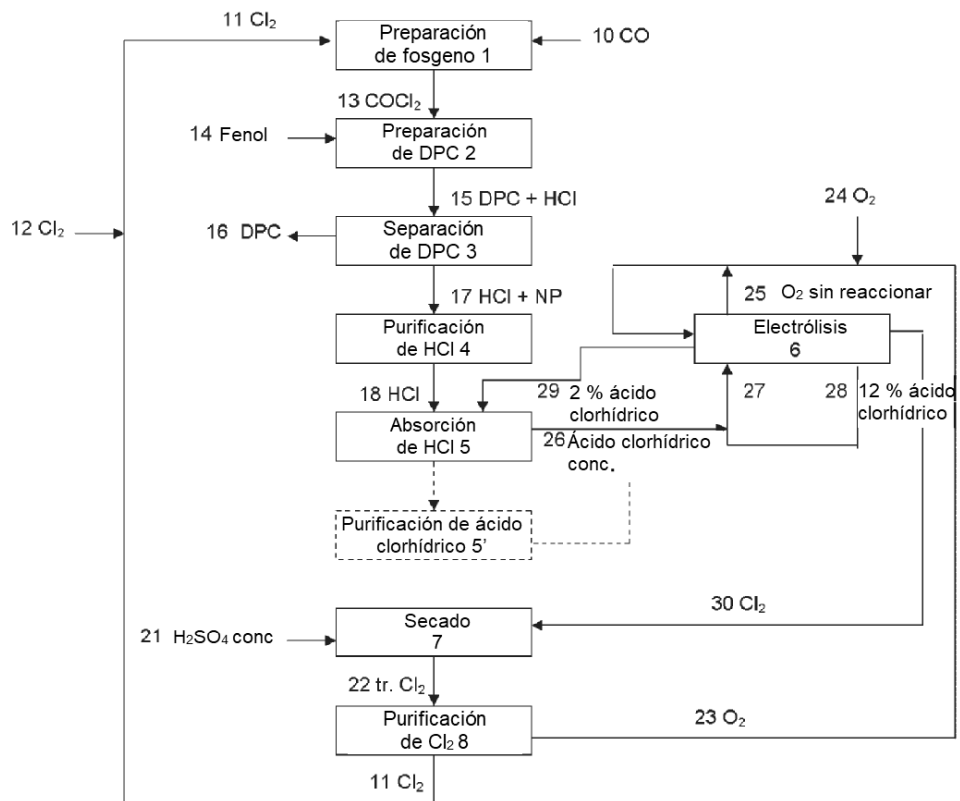


Fig. 2: Procedimiento integrado para la preparación de carbonato de diarilo (carbonato de difenilo, DPC) y recirculación del cloruro de hidrógeno que se produce

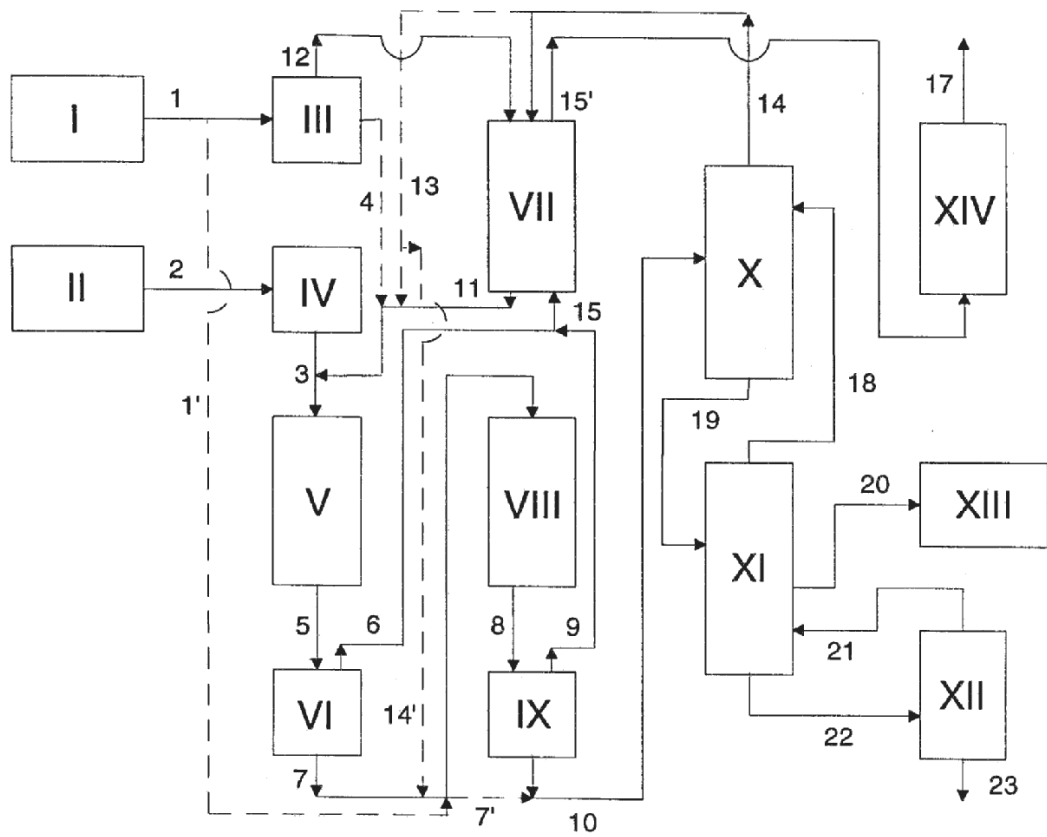


Fig. 3: Procedimiento para la preparación de carbonato de difenilo por fosgenación directa de fenol en presencia de catalizadores heterogéneos