



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월18일
(11) 등록번호 10-1859207
(24) 등록일자 2018년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 68/02 (2006.01) B01J 8/02 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01) B01J 8/06 (2006.01)
C07C 69/96 (2006.01) F28F 1/02 (2006.01)
F28F 1/16 (2006.01) F28F 1/24 (2006.01)
F28F 1/34 (2006.01) F28F 1/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 68/02 (2013.01)
B01J 8/0285 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7018802
(22) 출원일자(국제) 2015년02월04일
심사청구일자 2017년06월13일
(85) 번역문제출일자 2016년07월12일
(65) 공개번호 10-2016-0118228
(43) 공개일자 2016년10월11일
(86) 국제출원번호 PCT/US2015/014345
(87) 국제공개번호 WO 2015/119981
국제공개일자 2015년08월13일
(30) 우선권주장
14382035.5 2014년02월04일
유럽특허청(EPO)(EP)
(뒷면에 계속)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160037955 A
KR1020160036582 A

(73) 특허권자
사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네덜란드 베겐 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
(72) 발명자
가우탐 판카즈 싱
미국 인디애나 47620-9367 마운틴 버논 렉산 레인
1
홀라 주니어 윌리엄 이.
미국 인디애나 47620-9367 마운틴 버논 렉산 레인
1
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 17 항

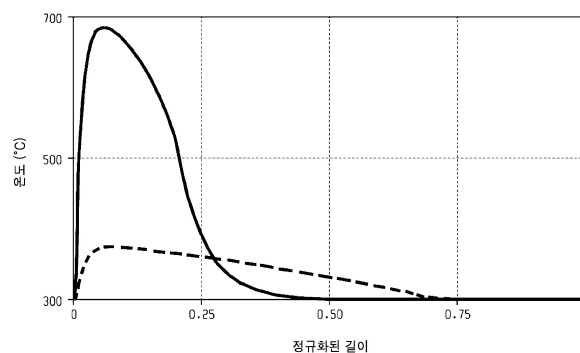
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 카보네이트 제조 방법

(57) 요약

일 구현예에서, 카보네이트를 제조하는 방법은 포스젠 반응기 내에서 촉매의 존재 하에 일산화탄소 및 염소를 반응시켜서 포스젠을 포함하는 제1 생성물을 제조하는 단계; 및 상기 포스젠과 모노히드록시 화합물을 반응시켜서 상기 카보네이트를 제조하는 단계를 포함하며, 이때, 상기 제1 생성물 내에 사염화탄소가 포스젠 총 부피를 기준 (뒷면에 계속)

대표도



으로 0 내지 10 부피ppm의 양으로 존재하고; 상기 포스젠 반응기가 튜브, 셸, 및 상기 튜브 및 상기 셸 사이에 위치한 공간을 포함하고; 상기 튜브가 미니-튜브부 및 제2 튜브부; 상기 셸 내에 동심원적으로 위치한 제1 동심원 튜브(concentric tube); 트위스트된 튜브; 내부 스캐폴드; 및 외부 스캐폴드 중 하나 이상을 포함한다.

(52) CPC특허분류

B01J 8/0438 (2013.01)
B01J 8/0442 (2013.01)
B01J 8/067 (2013.01)
C07C 69/96 (2013.01)
F28F 1/025 (2013.01)
F28F 1/16 (2013.01)
F28F 1/24 (2013.01)
F28F 1/34 (2013.01)
F28F 1/38 (2013.01)

(30) 우선권주장

14382039.7 2014년02월04일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 14382036.3 2014년02월04일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 14382037.1 2014년02월04일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(72) 발명자

페리 나달 세르지오

스페인 이-30390 카르타헤나 라 알호라 알라마 데
 무르시아 콤 13 카레테라 카르테헤나

앤더슨 존 조셉

미국 인디애나 47620-9367 마운틴 버논 렉산 레인
 1

명세서

청구범위

청구항 1

카보네이트를 제조하는 방법으로서,

포스젠 반응기 내에, 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 염소를 반응시켜서 포스젠을 포함하는 제1 생성물을 제조하는 단계; 및

상기 포스젠과 모노히드록시 화합물을 반응시켜서 상기 카보네이트를 제조하는 단계를 포함하며,

이때,

상기 제1 생성물 내에 사염화탄소가 포스젠의 총 부피를 기준으로 0 내지 10 부피 ppm의 양으로 존재하고; 상기 포스젠 반응기가 1 시간 당 2,000 kg 이상의 상기 제1 생성물을 제조할 수 있고; 상기 포스젠 반응기가 튜브, 셸, 및 상기 튜브 및 상기 셸 사이에 위치하는 공간을 포함하고; 상기 촉매가 상기 튜브 내에 배치되고 냉각 매질이 상기 공간 내에 위치하거나, 또는 상기 촉매가 상기 공간 내에 배치되고 냉각 매질이 상기 튜브 내에 위치하고;

상기 튜브가 튜브부 및 상기 튜브부에 비해 증가한 직경을 갖는 제2 튜브부; 상기 셸 내에 동심원적으로 위치하는 동심원 튜브(concentric tube); 트위스트된 튜브; 내부 스캐폴드; 및 외부 스캐폴드 중 1종 이상을 포함하는,

카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 포스젠 반응기 내의 최고(peak) 온도가 800℃ 미만인, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 포스젠 반응기 내의 최고 온도가 400℃ 미만인, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 포스젠 반응기가 100 내지 10,000 m^2/m^3 의 단위 부피 당 전열면적(heat transfer area)을 갖는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 튜브가 상기 튜브부 및 상기 제2 튜브부를 포함하고,

상기 일산화탄소와 염소의 반응은 상기 튜브부 내에서 상기 일산화탄소 및 염소를 반응시켜서 제1 튜브 조성물을 제조하는 단계로서, 상기 튜브부가 0.1 내지 10 mm의 평균 내부 직경을 갖는 단계; 및 상기 제2 튜브부 내에서 상기 제1 튜브 조성물 중 적어도 일부를 반응시켜서 상기 제1 생성물을 제조하는 단계로서, 상기 제2 튜브부가 상기 튜브부에 비해 평균 직경이 더 큰 증가한 직경의 튜브(increased diameter tube)를 포함하는 단계;를 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 증가한 직경의 튜브의 평균 내부 직경이 6 mm를 초과하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 튜브가 상기 셸 내에 동심원적으로 위치하는 상기 동심원 튜브를 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 동심원 튜브가 다중 꽃잎 단면 형상(multi-petal cross-sectional geometry)을 갖는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 튜브가 상기 동심원 튜브를 포함하고, 제2 동심원 튜브를 더 포함하고,

상기 동심원 튜브 및 상기 제2 동심원 튜브가 상기 셸 내에 위치하고, 냉각 매질이 상기 제2 튜브의 외벽 및 상기 셸의 내벽 사이에 위치하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 튜브가 상기 트위스트된 튜브를 포함하고,

상기 트위스트된 튜브가 주직경(major diameter) 및 부직경(minor diameter)을 갖고,

상기 주직경 대 상기 부직경의 비가 1:1 내지 20:1인, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 트위스트된 튜브가 주직경 및 부직경을 갖고,

상기 주직경 및 상기 부직경이 각각 독립적으로 5 mm 이상인, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 트위스트된 튜브가 평활(smooth) 나선 형상, 톱니모양(jagged)의 나선 형상, 물결모양(wavy)의 형상, 볼록한(bulging) 형상, 또는 이들 중 1종 이상을 포함한 조합을 갖는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 튜브가 상기 내부 스캐폴드를 포함하고,

상기 내부 스캐폴드가 내부 인서트(insert) 및 내부 핀(fin) 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 내부 인서트, 상기 내부 핀, 또는 둘 모두가 내부 스캐폴드 요소를 포함하고,

상기 내부 스캐폴드 요소가 수직 요소, 내부 요소, 각진(angled) 요소, 또는 이들 중 1종 이상을 포함한 조합을 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 튜브가 상기 외부 스캐폴드를 포함하고,

상기 외부 스캐폴드가 외부 인서트 및 외부 핀 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 외부 인서트, 상기 외부 핀, 또는 둘 모두가 외부 스캐폴드 요소를 포함하고,

상기 외부 스캐폴드 요소가 나선형 요소, 환형 요소, 단추형(studded) 요소, 톱니형(serrated) 요소, 와이어(wire) 요소, 절단 나선형 요소(cut helical element), 절단 환형 요소, 물결모양의 나선형 요소, 슬롯된(slotted) 물결모양의 나선형 요소, 슬롯된 나선형 요소, 또는 이들 중 1종 이상을 포함한 조합을 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서,

포스겐 반응기가 4,000 kg/hr 이상의 생성물을 제조할 수 있는, 카보네이트를 제조하는 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 카보네이트를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 디아틸 카보네이트는 폴리카보네이트의 제조에 사용되어 왔다. 디아틸 카보네이트의 제조는 포스젠을 제조한 후 포스젠과 모노페놀을 반응시키는 것에 의해 진행될 수 있다. 그러나, 디아틸 카보네이트의 제조에 사용된 포스젠은 사염화탄소와 같은 불순물들을 함유할 수 있고, 그 결과 제조된 디아틸 카보네이트, 특히 제조된 디페닐 카보네이트 내에 불순물로서 유기 염화물의 형성을 가져온다. 고 농도의 유기 염화물을 함유한 디페닐 카보네이트는, 상기 유기 염화물이 중합 반응에 부정적 영향을 미치고 또한 부정적인 색을 가져올 수 있기 때문에, 폴리카보네이트 합성에서 사용하기에 부적절하다. 따라서, 일반적으로 디아틸 카보네이트의 합성, 특히 디페닐 카보네이트의 합성을 위하여 저 농도의 유기 염화물 화합물을 갖는 포스젠을 사용하는 것에 관한 강력한 동기가 존재한다.

[0003] 포스젠을 제조하는 일 방법에서, 일산화탄소는 촉매, 예를 들어 활성탄소 또는 실리콘 카바이드를 포함한 탄소의 존재하에서 염소와 반응된다. 반응은 강력한 발열반응이고, 보통 반응기 예를 들어, 전통적인 투관형 열교환기(shell and tube heat exchangers)와 유사하게 설계된 복수의 관상 반응기에서 수행된다.

[0004] 사염화탄소 부산물은 포스젠 반응으로부터 생길 수 있고, 50 내지 300 이상의 부피ppm의 양으로 존재할 수

있다. 사염화탄소는 복수의 반응 경로를 통해 포스겐 반응에서 형성될 수 있으며, 그 중 한 경로는 촉매 탄소의 직접 염소화를 수반한다. 포스겐 중에 불순물로서 고 농도의 사염화탄소가 존재하는 것은 디아릴 카보네이트의 제조에서 불리할 수 있다. 많은 양의 사염화탄소의 존재는 디아릴 카보네이트 내 유기 불순물의 증가로 이어져서 중합 반응에서의 촉매 활성의 감소가 유발될 수 있을 뿐만 아니라, 최종 폴리카보네이트 수지의 변색 문제를 유발할 수 있다. 미국특허 제8,044,266호에 따르면, 1 ppm의 염소화된 불순물은 중합 반응을 억제하기에 충분하지만, 색이 없는 완전 투명한 폴리카보네이트를 합성하기 위해 1 ppb 미만인 것이 바람직하다.

[0005] 디페놀 카보네이트의 정제를 위한 최근의 공정들은 대부분 증류 컬럼의 캐스케이드(cascade)에 기초된다. 예를 들어, 미국특허 제5,734,004호는 디페놀 카보네이트가 사이드-드로우(side-draw)로부터 증기상으로 제거되는 증류에 기초한 정제 방법을 개시한다. 미국특허 제7,812,189호는 1 ppb 미만의 염화물을 포함한 고-순도의 디페놀 카보네이트를 제조할 수 있는 정제 방법을 개시한다. WO2012/076532는 최대 10 nm의 공극 크기를 갖는 비-다공성 막 또는 나노여과 막을 사용하여 염화물, 금속류 및 다른 중(重) 오염물로부터 디페놀 카보네이트를 정제하는 것을 개시한다. EP0722931A1은 염기성분의 존재 하에서 증류함으로써 염소화된 불순물을 미-포함 고-순도 디페닐 카보네이트의 제조 방법을 개시한다.

[0006] 그러나, 사염화탄소를 제거하기 위한 포스겐 정제는 어려울 수 있는데, 그 이유는 값비싼 정제 장비의 제작 재료, 상기 장비를 보관하기 위한 큰 격납고(enclosures)의 필요 때문에 임의의 포스겐 공장의 작동 비용 및 설비 투자가 대부분을 차지하고, 더 나아가 상기 공정이 매우 에너지 집약적이기 때문이다. 전체적으로, 매년 제조되는 상업적 포스겐에서 생산된 부산물인 사염화탄소의 양은 약 40억 kg의 포스겐 생산을 기초로 할 때 최대 200만 kg일 수 있다.

[0007] 따라서, 별도의 포스겐 정제 공정의 필요 없이 디아릴 카보네이트를 제조하는 방법이 바람직하다.

발명의 내용

과제의 해결 수단

[0008] 카보네이트를 제조하는 방법이 개시된다.

[0009] 일 구현예에서, 카보네이트를 제조하는 방법은 포스겐 반응기 내에, 촉매의 존재하에서 일산화탄소 및 염소를 반응시켜서 포스겐을 포함하는 제1 생성물을 제조하는 단계; 및 상기 포스겐과 모노히드록시 화합물을 반응시켜서 상기 카보네이트를 제조하는 단계를 포함하며, 이때, 상기 제1 생성물 내에 사염화탄소가 포스겐 총 부피를 기준으로 0 내지 10 부피 ppm의 양으로 존재하고; 상기 포스겐 반응기가 튜브, 쉘, 및 상기 튜브 및 상기 쉘 사이에 위치한 공간을 포함하고; 상기 튜브가 미니-튜브부 및 제2 튜브부; 상기 쉘 내에 동심원적으로 위치한 제1 동심원 튜브(concentric tube); 트위스트된 튜브; 내부 스캐폴드; 및 외부 스캐폴드 중 하나 이상을 포함한다.

[0010] 전술한 내용 및 다른 특징들은 하기 도면 및 구체적인 설명에 의해 예시된다.

도면의 간단한 설명

[0011] 예시적인 구현예인 도면을 참조하고, 유사한 요소는 동일하게 넘버링된다.

도 1은 직경이 점진적으로 증가하는 조합된 미니-튜브 및 튜브의 실례이다.

도 2는 직경이 단계적으로 증가하는 조합된 미니-튜브 및 튜브의 실례이다.

도 3은 튜브 안으로 공급되는 복수의 미니-튜브를 갖는 조합된 미니-튜브 및 튜브의 실례이다.

도 4는 동심원 튜브 반응기의 단면의 실례이다.

도 5는 평활(smooth) 나선형으로 트위스트된 튜브의 실례이다.

도 6은 코르크나사식(corkscrew)으로 트위스트된 튜브의 실례이다.

도 7은 톱니모양(jagged)의 나선형으로 트위스트된 튜브의 실례이다.

도 8은 물결모양(wavy)의 트위스트된 튜브의 실례이다.

도 9는 볼록(bulging)하게 트위스트된 튜브의 실례이다.

도 10은 트위스트된 튜브 반응기의 튜브측 흐름의 실례이다.

도 11은 트위스트된 튜브 반응기의 셀측 흐름의 실례이다.

도 12 내지 19는 다양한 내부 스캐폴드의 실례이다.

도 20은 외부 스캐폴드 나선형 요소의 실례이다.

도 21은 외부 스캐폴드 환형 요소의 실례이다.

도 22는 외부 스캐폴드 단추형(studded) 요소의 실례이다.

도 23은 외부 스캐폴드 톱니형(serrated) 요소의 실례이다.

도 24는 외부 스캐폴드 전선(wire) 요소의 실례이다.

도 25는 외부 스캐폴드 절단 나선형 요소의 실례이다.

도 26은 외부 스캐폴드 절단 환형 요소의 실례이다.

도 27은 외부 스캐폴드 물결모양의 나선형 요소의 실례이다.

도 28은 외부 스캐폴드 슬롯된(slotted) 물결모양의 나선형 요소의 실례이다.

도 29는 외부 스캐폴드 슬롯된 나선형 요소의 실례이다.

도 30은 미국특허 제6,399,823호에 따른 실험실 규모의 튜브 및 공업적 규모의 튜브에서의 온도 vs 정규화된 길이의 그래프 실례이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0012] 포스겐은 전형적으로 충전층 다관식 반응기(packed bed multi-tubular reactors)로 제조된다. 전형적인 다관식 반응기, 예를 들어 포스겐 반응기로서 사용하기 위한 다관식 반응기는 촉매가 패킹된 다수의 튜브를 하우징하는(housing) 셸 및 상기 튜브 및 상기 셸 사이에서 순환하여 반응열을 제거하는 냉각 매질로 구성된다. 전형적인 촉매들은 열악한 열 전도도를 가지며 다관식 설계는 유효 전열면적(heat transfer area)이 제한되기 때문에, 상기 다관식 반응기는 400 내지 800℃의 범위에서 최대 튜브 온도(과열점)를 가질 수 있다. 놀랍게도, 사염화탄소의 형성이 충전층의 최대 반응 온도와 직접적으로 관련되는 것으로 밝혀졌고, 이론에 구속됨 없이, 사염화탄소의 형성이 주로 이러한 과열점에서 발생하는 것으로 생각된다. 그러므로, 출원인은 사염화탄소 생산량이 감소되며 공업적 규모에서 사용될 수 있는 신규한 포스겐 반응기를 개발하였다. 예를 들어, 포스겐 반응은 1 시간 당 2,000 kg (kg/hr) 이상, 구체적으로 4,000 kg/hr 이상, 더 구체적으로 4,000 내지 13,000 kg/hr 또는 4,000 내지 9,000 kg/hr의 생성물을 제조할 수 있다.
- [0013] 미국특허 제6,500,984호는 복합 반응기의 유출구 말단에 위치한 제2 촉매층의 포스겐에 대한 상대적 활성이 유입구 말단에 위치한 제1 촉매층의 포스겐의 활성에 비해 높은, 복합 촉매층을 포함한 충전층 관형 반응기 내에 불순물로서 사염화탄소를 10 부피ppm 미만으로 함유한 고 순도의 포스겐의 합성을 개시한다. 미국특허 제6,500,984호는 복합 촉매층의 사용이 고효성의 균질한 단일 촉매층에 비해, 포스겐 합성에서 형성된 사염화탄소의 양을 저온에서 약 2배 그리고 고온에서 약 5배 낮출 수 있다고 개시한다. 축방향 슬라이드 튜브(0.125 인치 직경) 내에 이동식 열전대가 장착된, 0.5 인치의 외부 직경을 갖는 충전 튜브는 본 발명의 개념의 증거를 보이기 위해 채택되었다.
- [0014] 출원인은 미국특허 제6,500,984호의 복합층 구성이 공업적 규모의 반응기로서 포스겐의 공업적 생산에서 사용하기 위한 스케일-업(scale-up)에 적합하지 않다는 것을 발견하였다(하기 예를 참조). 그들은, 미국특허 제6,500,984호의 복합 촉매층이 2 인치의 직경 및 8 피트(feet)의 길이를 갖는 전형적인 공업적 규모의 반응기 튜브에 적용되고 미국특허 제6,500,984호(반응물 비율, 흐름 속도, 유입구 온도 등)와 동등한 조건 하에서 작동되는 경우에, 제조된 포스겐이 미국특허 제6,500,984호에서 개시된 것보다 현저히 더 높은 포스겐 농도를 가졌다는 것을 발견하였다.
- [0015] 이론에 의해 구속됨 없이, 출원인은 미국특허 제6,500,984호의 복합 촉매층이 스케일-업 되지 않은 이유가 충전층 내 열 제거 기간이 계속해서 길어지기 때문이라고 생각한다. 다시 말하면, 열 제거가 튜브 직경의 증가에 따라 덜 효율적이 된다고 생각한다. 고유의 열 제거 시간은 다음과 같이 정의될 수 있다:

$$\tau = \frac{C_{pv}V_r}{UA_h}$$

[0016]

[0017] 여기서, C_{pv} 는 반응 혼합물의 부피 비열이고, V_r 은 반응기 부피이고, A_h 는 전열면적이고, U 는 촉매층에 대한 전체 전열 계수이다. 고유한 열 제거율이 고유 시간에 반비례하기 때문에, 열 제거율이 튜브 직경에 대해 역으로 변화할 것이 분명하다. 그러므로, 튜브 직경이 0.5 인치에서 2 인치로 증가하면, 촉매층은 반응 열의 제거에 있어서 덜 효율적이 될 것임이 분명하다. 이러한 열 제거 효율의 감소는 더 높은 최대 튜브 온도 프로파일을 낳아서, 과열점 형성의 높은 가능성을 갖는다.

[0018] 출원인은 더 높은 최대 튜브 온도가 증가된 사염화탄소의 형성과 관련된다는 점을 추가로 발견하였다. 구체적으로, 실험실 규모의 충전층 포스겐 반응기를 사용하여, 출원인은 최대 튜브 온도가 사염화탄소의 형성과 연관된다는 점을 이어지는 수식을 통해 발견하였다:

[0019]

$$\ln(CCl_4)(ppm) = 0.0049 * T_{max}(K) - 1.817$$

[0020] 따라서, 복합 촉매층이 사용되는 경우에도, 2 인치의 공업적 규모의 반응기에서 더 높은 최대 튜브 온도는, 0.5 인치의 실험실 규모의 반응기에 비해 현저히 높은 사염화탄소 형성을 가져온다.

[0021] 이에 따라, 출원인은 포스겐의 공업적 규모의 제조에서 사용될 수 있으며 고유의 낮은 열 제거 시간을 초래하여 포스겐 내에 현저히 낮은 사염화탄소를 갖는, 신규한 반응기 설계를 개발하였다. 이러한 반응기 구성은 하기 a) 내지 f)를 이용함으로써 반응기 단위 부피 당 가용 전열면적을 증가시키는 것을 포함한다: a) 연장된 내부 표면적을 갖고 내부 핀을 구비한(internally finned) 반응기 및/또는 반응기 단위 부피 당 더 높은 유효한 전열면적을 제공할 수 있는 인서트(inserts), b) 촉매층 내에 높은 열전도성 불활성 필러의 사용, c) 펠렛 열 전도성을 개선하기 위한 촉매의 변형, 및 d) 냉각 매질로의 외부 열 전달을 개선하기 위하여, 핀을 구비한 튜브를 통해 연장된 외부 표면적을 갖는 튜브 설계, e) 전체 열 전달을 개선하기 위하여 튜브에 내부적으로 또는 외부적으로 더 큰 난류를 유도하는 것, 및 f) 전술한 것들 중 하나 이상을 포함하는 조합을 사용하는 것에 의하여 반응기 단위 부피 당 가용 전열면적을 증가시키는 것을 포함한다.

[0022] 따라서, 놀랍게도, 포스겐 반응기 내 과열점의 형성을 감소시키거나 제거하여 최대 반응 온도를 800℃ 미만, 구체적으로 400℃ 이하, 더 구체적으로 350℃ 이하, 보다 더 구체적으로 300℃ 이하로 하는 것이 포스겐의 부피를 기준으로 10 부피ppm 이하, 9 부피ppm 이하, 8 부피ppm 이하, 7 부피ppm 이하, 6 부피ppm 이하, 5 부피ppm 이하, 4 부피ppm 이하, 3 부피ppm 이하, 2 부피ppm 이하, 1 부피ppm 이하, 또는 0 부피ppm의 사염화탄소를 갖는 포스겐의 형성을 가져올 수 있다는 것을 발견하였다. 따라서, 출원인은 포스겐 반응기의 단위 부피 당 가용 전열면적을 증가시키는 것에 의해 과열점의 형성을 감소 또는 방지할 수 있는 포스겐 반응기 및 공정을 개발하였다. 예를 들어, 전형적인 상업적 다관식 포스겐 반응기는 100 m²/m³의 단위 부피당 유효 전열면적을 갖는다. 이어지는 기술들 중 적어도 하나가 사용되어, 포스겐 내 고 농도의 사염화탄소의 원인이 되는 과열점 형성을 경감 또는 제거하여 높은 열 전달률을 달성할 수 있다: a) 종래의 다관식 반응기에 비해 단위 부피당 더 높은 전열면적을 갖도록 설계된 변형된 반응기의 사용(예를 들어, 100 내지 10,000 m²/m³의 단위 부피당 전열면적); 및 b) 단위 부피당 벽 접촉 면적이 증가되어 층에서 반응기 벽으로의 열 전달이 증가되도록 설계된 변형된 반응기의 사용. 이어지는 기술들 중 적어도 하나가 사용되어, 포스겐 내 고 농도의 사염화탄소의 원인이 되는 과열점 형성을 경감 또는 제거하여 높은 열 전달률을 달성할 수 있다: a) 내부 핀 또는 인서트를 통해 단위 부피당 현저히 높은 전열면적을 갖는 연장된 내부 면적 반응기의 사용(예를 들어, 100 내지 10,000 m²/m³의 단위 부피당 전열면적); b) 높은 열 전도성 불활성 필러의 사용을 통해 더 높은 방사상 및 축방향의 열 전도성을 갖는 패키징된 촉매의 사용; c) 더 높은 열 전도성을 갖는 촉매 펠렛의 사용 및 d) 냉각 매질로의 외부 열 전달을 개선하기 위하여 외부에 핀을 구비한 튜브를 통해 연장된 외부 표면적을 갖는 튜브 설계, 및 e) 전반적인 열 전달을 개선하기 위하여, 예를 들어 트위스트된 튜브의 사용을 통해 튜브의 내부 또는 외부에 더 큰 난류를 유도하는 기술. 이러한 접근법들 각각은 하기 설명되는 다양한 구현예들로 예시된다.

[0023] 앞서 기술한 바와 같이, 포스겐은 포스겐 반응기 내에서 일산화탄소 및 염소 반응 가스의 반응에 의하여 제조될 수 있다. 놀랍게도, 열제거를 더욱 용이하게 하는 포스겐 반응기 구성이 사염화탄소의 농도의 감소를 가져올

수 있다고 발견되었다. 포스겐 반응기는 100 내지 10,000 m^2/m^3 , 예를 들어 250 내지 10,000 m^2/m^3 , 또는 100 내지 10,000 m^2/m^3 , 또는 500 내지 8,000 m^2/m^3 , 또는 1,000 내지 5,000 m^2/m^3 의 단위 부피 당 전열면적을 가질 수 있다.

[0024] 포스겐 반응기("튜브 반응기"로도 언급됨)는 외부 튜브("셸"로도 언급됨) 내에 위치되는 임의의 개수의 튜브들, 예를 들어, 1 내지 1,200개, 또는 2 내지 250개, 또는 3 내지 200개, 또는 1 내지 200개, 또는 1 내지 150개, 또는 1 내지 100개의 튜브를 포함할 수 있다. 냉각 매질은 상기 셸 및 상기 튜브(들) 사이에 위치될 수 있다.

[0025] 튜브들은 서로 독립적으로 대략 수 밀리미터(mm), 예를 들어, 0.1 내지 10 mm, 0.1 내지 6 mm, 0.5 내지 8 mm, 또는 0.5 내지 5 mm, 또는 0.1 내지 5 mm의 평균 단면 직경을 가질 수 있는 하나 이상의 미니-튜브들을 포함할 수 있다. 상기 미니-튜브들의 단면 형상(shape)은 서로 독립적으로 직사각형, 정사각형, 원형, 계란형(ovoid), 타원형(elliptical), 다중-꽃잎형(multi-petal), 또는 임의의 다른 규칙적인 또는 불규칙적인 형태(geometry)일 수 있다. 상기 형상이 원형이 아닌 경우에, "평균 튜브 단면 직경"은 실제 단면 형상과 동일한 면적을 갖는 원의 직경을 지칭한다.

[0026] 튜브는 6 mm 초과, 8 mm 초과, 10 mm 초과, 또는 12 mm 초과와 평균 직경을 가질 수 있는 튜브부를 포함할 수 있다. 상기 튜브부는 500 mm 이하, 250 mm 이하, 100 mm 이하, 또는 50 mm 이하의 평균 직경을 가질 수 있다.

[0027] 포스겐 반응기는 동일하거나 상이한 셸 내에 위치될 수 있는 두 개 이상의 반응기들을 연속적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 미니-튜브(제1 반응기)의 유출구는 증가한 직경을 갖는 튜브부(제2 반응기)의 유입구 안으로 넣을 수 있다. 두 개 이상의 미니-튜브로부터의 공급물은 증가한 직경을 갖는 한 튜브부의 유입구로 공급될 수 있다. 예를 들어, 반응기(예를 들어, Bayer Technology Services로부터 입수 가능한 MIPROWA™ 반응기)는 중간 반응기(예를 들어, 충전층 반응기)의 공급 말단에 위치될 수 있고, 말단 반응기(예를 들어, 표준 다관식 반응기)는 상기 중간 반응기의 유출구 말단에 위치될 수 있다. 미니-튜브 반응기의 사용은, 종래의 다관식 반응기에 비하여 주어진 부피에 대해 10배 더 높은 전열면적을 제공할 수 있어 더 나은 열제거가 달성될 수 있기 때문에 유리할 수 있다. 또한, 튜브 반응기는, 다수의 튜브들(예를 들어, 미니-튜브들)이 증가될 수 있고 시스템의 유효 길이 치수(즉, 채널 크기)가 스케일-업에 따라 바꾸지 않아도 되기 때문에, 상이한 크기의 반응기들에 대해 확장가능하다는 장점을 갖는다.

[0028] 하나 이상의 미니-튜브들은 직경이 증가한 튜브부와 결합되어, 하나의 연속적인 튜브가 공급 말단 및 유출구 말단에서 상이한 치수를 가질 수 있다. 예를 들어, 공급 말단에서의 튜브부는 제1 길이로서 0.1 내지 10 mm, 0.1 내지 6 mm, 0.5 내지 8 mm, 또는 0.5 내지 5 mm의 직경을 갖는 미니-튜브일 수 있고, 유출구 말단에서의 튜브부는 제2 길이로서 6 mm 초과와, 예를 들어 10 mm 이상의 증가된 직경을 가질 수 있다. 상기 미니-튜브로부터 직경이 증가한 튜브로의 직경의 증가는 도 1에서 보는 바와 같이 점진적일 수 있거나, 도 2에서 보는 바와 같이 단계적일 수 있다. 도 1은 미니-튜브 말단(2)의 직경(1)로부터 튜브 말단(4)의 직경(L)으로의 증가는, 상기 직경 (1)로부터 (L)로의 증가가 평활 함수, 예를 들어 선형함수에 의해 정의된다는 점에서 점진적일 수 있다. 미니-튜브 말단(2) 및 튜브 말단(4)은 똑같이 동심원적일 수 있다. 도 2는 상이한 직경을 갖는 각 부분의 길이가 서로 다르거나(예를 들어, a vs b) 동일하다(예를 들어, b 및 c)는 것을 보여준다. 유사하게, 어느 한 직경으로부터 다른 직경으로의 변화는 점진적이거나 갑작스러울 수 있고(e vs f), 이는 서로 동일하거나 상이한 길이 또는 각도로 이루어질 수 있다.

[0029] 단일 미니-튜브는 도 1 및 도 2에 도시된 바와 같은 더 큰 직경의 단일 튜브와 결합될 수 있거나, 복수의 미니-튜브들은 도 3에서 도시된 바와 같은 더 큰 직경의 단일 튜브와 결합될 수 있다. 도 3은 복수의 미니-튜브(10, 12 및 14)가 튜브 말단(4)에서 튜브(16)를 연결할 수 있는 미니-튜브 말단(2)에 존재할 수 있다. 튜브들(10, 12, 및 14)은 각각 m, n, 및 o의 직경을 가질 수 있고, 이때, m, n, 및 o는 각각 개별적으로 동일하거나 상이할 수 있다. 결합된 튜브(들)는 셸 내에 위치될 수 있고, 상기 셸 및 상기 튜브 사이에 냉각 매질이 위치될 수 있다.

[0030] 튜브는 반응기의 가장 바깥쪽의 튜브일 수 있는 셸 내부에 위치한 동심원 튜브 구성을 가질 수 있다. 상기 동심원 튜브 구성은 직경 d_2 의 제2 외부 튜브 내에 동심원적으로 위치한 내부 직경 d_1 의 제1 내부 동심원 튜브를 적어도 하나 포함하며, 이때, $d_2 > d_1$ 이다. 본원에서 사용한 용어 "동심원" 및 동심원적으로 위치한"은 제1 내부 튜브가 제2 외부 튜브 내에 위치되되, 상기 제1 튜브의 중심선이 다른 튜브의 중심선과 실질적으로 평행한 것을 의미한다. 따라서, 각각의 동심원 튜브의 중심선은 일치될 수 있거나; 또는 내부 동심원 튜브의 중심선은 외부 튜브의 중심선으로부터 이격(offset)될 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "실질적으로 평행한"은 각각의 튜브의

중심선이 0° 내지 20° , 0° 내지 10° , 또는 0° 내지 5° 의 상대각에 있는 것을 의미한다. 각각의 튜브의 중심선은 일치, 즉 겹쳐질 수 있다.

- [0031] 반응기의 가장 안쪽의 동심원 튜브는, 당해 분야에서 알려진 반응 및 다른 요소들의 처리량에 따라, 대략 수 밀리미터, 예를 들어, 20 mm 이상, 40 mm 이상, 80 mm 이상, 또는 그 이상, 또는 50 mm 미만, 또는 20 내지 40 mm의 단면 직경(상기 단면 직경은 제1 내부 튜브의 면적과 동일한 면적을 갖는 원의 직경임)을 가질 수 있다. 외부 튜브는 냉각 매질 또는 촉매와 함께 가장 안쪽의 튜브를 수용하도록 크기가 조절될 수 있다.
- [0032] 제1 내부 동심원 튜브, 제2 외부 동심원 튜브, 또는 제3 동심원 튜브의 단면은 직사각형, 정사각형, 원형, 계란형, 타원형, 또는 임의의 다른 규칙적인 또는 불규칙적인 형태를 가질 수 있다. 상기 내부 동심원 튜브의 단면은 원형 또는 다중-꽃잎 형태를 가질 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 형상이 원형이 아닌 경우, "평균 마이크로튜브 채널 단면 직경"은 실제 단면 형상과 동일한 면적을 갖는 원의 직경을 지칭한다. 각각의 동심원 튜브는 서로 동일하거나 상이한 단면 형태를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 및 제2 동심원 튜브 (및 임의의 추가적인 튜브들) 모두는 원형 단면을 가질 수 있거나, 또는 상기 내부 동심원 튜브는 다중-꽃잎 단면 형태를 가질 수 있고, 상기 외부 튜브는 원형 단면 형태를 가질 수 있다.
- [0033] 다중-꽃잎 형태의 예는 도 4에서 보여진다. 구체적으로, 도 4는 내벽(24)을 구비하고 내부 직경 d_2 를 갖는 제2 외부 동심원 튜브(22) 및 상기 외부 동심원 튜브(22) 내에 동심원적으로 위치된 4개의-꽃잎 형태(26)를 갖는 제1 내부 동심원 튜브를 포함하는 동심원 튜브 구성을 보여준다. 상기 제1 튜브는 외벽(28)을 갖는다. 상기 내부 동심원 튜브의 직경은 상기 4개의-꽃잎 형태(26)를 갖는 상기 제1 내부 동심원 튜브와 동일한 면적을 갖는 원(20)의 직경 d_1 으로 기술된다.
- [0034] 상기 제1 내부 동심원 튜브는 내부에 촉매가 위치된 충전층 반응기일 수 있고, 상기 외부 튜브는 냉각 매질을 포함할 수 있다. 다시 말하면, 상기 냉각 매질은 상기 촉매를 함유하는 상기 제1 동심원 튜브의 외벽 및 상기 제2 동심원 튜브의 내벽 사이에 위치된 영역에서 흐를 수 있다.
- [0035] 대안적으로, 상기 냉각 매질은 상기 제1 내부 동심원 튜브 내에 위치될 수 있고, 상기 촉매는 상기 제1 동심원 튜브의 외벽 및 상기 제2 동심원 튜브의 내벽 사이에 위치될 수 있다. 복수의 상기 동심원 튜브들의 각각의 세트는 복수의-튜브 반응기의 셀 내에 위치될 수 있다. 대안적으로, 동심원, 예를 들어, 일치하는 튜브들의 단일 세트는 내부 직경 d_3 을 갖는 제3 동심원 튜브에 의해 둘러싸일 수 있으며, 이때 $d_3 > d_2 > d_1$ 이다. 이런 구현예에서, 냉각 매질은 상기 제2 동심원 튜브의 외벽 및 상기 제3 동심원 튜브의 내벽 사이에 위치될 수 있다. 상기 세 개의-튜브를 갖는 구현예는 포스젠 반응기로서 사용될 수 있거나, 복수의 세 개의 동심원 튜브의 세트 각각은 포스젠 반응기의 셀 내에 위치될 수 있다.
- [0036] 상기 동심원 튜브 구성은 상기 촉매 및 상기 냉각 매질 사이에서 더 높은 전열면적을 제공함으로써 종래의 다관식 반응기에 비해 개선된 열제거를 제공하므로, 더 낮은 최대 튜브 온도를 제공할 수 있다.
- [0037] 튜브는 트위스트된 튜브를 포함하되, 촉매를 함유한 하나 이상의 트위스트된 튜브가 채용될 수 있다. 상기 트위스트된 튜브 구성은 상기 촉매 및 상기 냉각 매질 사이에서 더 높은 전열면적을 제공함으로써 종래의 다관식 반응기에 비해 개선된 열제거를 제공하므로, 더 낮은 최대 튜브 온도를 제공할 수 있다. 상기 트위스트된 튜브는 예를 들어, 평활 나선형 형상(튜브의 외면 상에 임의의 지점에서의 접선이 고정선과 일정한 각을 형성함), 톱니모양의(jagged) 나선형 형상(튜브의 외면 상에 임의의 지점에서의 접선이 고정선과 일정한 각을 형성하지 않음), 물결모양의 형상, 볼록한 형상 등, 또는 전술한 것들 중 하나 이상을 포함하는 조합을 가질 수 있다.
- [0038] 도 5는 x 축을 기준으로 트위스트된 평활 나선형으로 트위스트된 튜브(32)를 보여준다. 도 6은 x 축을 기준으로 트위스트된 코르크나사식(corkscrew)으로 트위스트된 튜브(34)를 보여준다. 도 7은 x 축을 기준으로 톱니모양의 나선형으로 트위스트된 튜브(36)를 보여준다. 톱니모양의 나선형으로 트위스트된 튜브(36)가 x 중심축 중심으로의 회전을 유지하도록 보여지지만, 마찬가지로 상기 축으로부터 벗어날 수 있다는 것을 알아야 한다. 도 8은 물결모양으로 트위스트된 튜브(38)를 보여준다. 도 9는 볼록하게 트위스트된 튜브(40)를 보여준다.
- [0039] 도 10은 외부 셀(46) 내에 위치된 단일의 평활 나선형으로 트위스트된 튜브(32)를 보여준다. 냉각 매질은 외부 셀(46) 및 평활 나선형으로 트위스트된 튜브(32) 사이의 개구부(42)(본원에서 면적 또는 공간으로도 언급됨) 내로 흐를 수 있다. 화살표(44)는 상기 트위스트된 튜브 내에 발생하는 개선된 튜브측면(tubeside) 흐름을 보여준다. 도 11은 외부 셀(46) 내에 위치된 복수의 평활 나선형으로 트위스트된 튜브(32)를 보여준다. 냉각 매질은 외부 셀(46) 및 평활 나선형으로 트위스트된 튜브(32) 사이의 상기 개구부(42) 내로 흐를 수 있다. 화살표

(48)는 상기 개구부 내에 발생하는 개선된 셸측면(shellside) 흐름을 보여준다.

- [0040] 상기 트위스트된 튜브는 도 10에서 보는 바와 같이 개선된 튜브측면 흐름 및/또는 도 11에서 보는 바와 같이 개선된 셸측면 흐름을 제공하도록 구성될 수 있다. 이론에 구속됨 없이, 상기 트위스트된 튜브 구성은 트위스트된 튜브 내에 및 더 큰 주변 셸(surrounding shell) 내에 모두 난류를 강화함으로써 열 전달에 대한 내부 및 외부 저항을 낮출 수 있을 것으로 생각된다. 사용될 수 있는 트위스트된 튜브의 예는 Koch Heat Transfer Company로부터 입수 가능한 Twisted Tube™ 열 교환기의 튜브이다.
- [0041] 상이한 단면 구성을 갖는 튜브와의 조합을 포함하여, 앞서 기술한 트위스트된 튜브 구성들의 임의의 조합이 사용될 수 있다.
- [0042] 각각의 트위스트된 튜브의 단면의 형상은, 예를 들어, 원형 또는 비-원형(예를 들어, 계란형, 복수의-꽃잎형, 타원형, 또는 직사각형(예, 모서리가 둥근 직사각형), 또는 임의의 다른 규칙적인 또는 불규칙적인 형태)일 수 있고, 이때 상기 단면은 상기 트위스트된 튜브를 따라 거리와 함께 배향 및/또는 형상이 변화할 수 있다. 상기 트위스트된 튜브 구성에서, 상기 단면은 원형일 수 있다.
- [0043] 반응기의 트위스트된 튜브 각각은 독립적으로 대략 수 밀리미터(mm), 예를 들어, 20 mm 이상, 40 mm 이상, 80 mm 이상, 또는 그 이상의 평균 단면 직경을 가질 수 있다. 상기 반응기의 트위스트된 튜브 각각은 독립적으로 주직경(major diameter) 및 부직경(minor diameter)을 가질 수 있으며, 상기 직경들은 단면의 중심점을 통과하는 가장 긴 직경 및 가장 짧은 직경으로서 각각 측정될 수 있다. 상기 주직경 및 상기 부직경은 대략 수 밀리미터(mm), 예를 들어, 20 mm 이상, 구체적으로, 40 mm 이상, 구체적으로, 또는 80 mm 이상, 또는 50 mm 미만, 또는 20 내지 40 mm일 수 있고, 상기 주직경이 상기 부직경에 비해 더 클 수 있다. 상기 주직경 및 상기 부직경은 서로 독립적으로 5 mm 이상, 구체적으로, 20 내지 1,000, 더 구체적으로, 40 내지 500 mm, 보다 더 구체적으로 80 내지 150 mm일 수 있다. 상기 주직경 대 상기 부직경의 비는 1:1 내지 20:1, 구체적으로, 1.1:1 내지 10:1, 더 구체적으로 2:1 내지 5:1일 수 있다. 도 5는 평할 나선형 트위스트된 튜브(32)의 주직경(D) 및 부직경(d)의 예를 보여준다.
- [0044] 튜브는 내부 스캐폴드를 포함하도록 변형될 수 있다. 예를 들어, 종래의 다관식 반응기의 하나 이상의 튜브, 미니-튜브, 동심원 튜브, 및 트위스트된 튜브는 내부 스캐폴드를 포함하도록 변형될 수 있다. 상기 내부 스캐폴드는 내부 인서트 및 내부 핀 중 하나 또는 둘 모두의 형태일 수 있으며, 이러한 인서트 또는 핀은 튜브 및 촉매 간의 접촉 면적을 증가시키는 역할을 하여 열 전달을 향상시킬 수 있다. 상기 내부 인서트는 튜브의 내벽에 직접 접촉할 수 있고 거기에 느슨하게 연결될 수 있는 내부에 위치한 인서트이다. 상기 내부 핀은 튜브 설계에 내장된 내부적으로 연장된 표면인 핀이며, 상기 튜브 설계에서, 예를 들어, 상기 핀은 튜브상에 용접될 수 있거나, 튜브 그 자체의 형성 과정에서 형성될 수 있다. 상기 내부 스캐폴드는, 촉매 입자가 더 노출되어 내부 튜브 내벽과 직접적으로 접촉할 수 있도록 작용하여, 냉각 매질로의 열 전달을 용이하게 할 수 있다.
- [0045] 상기 내부 스캐폴드는 예를 들어, 다양한 형상 및 길이를 가질 수 있는 곡선형, 물결형, 또는 직선형일 수 있는 내부 스캐폴드 요소를 포함할 수 있다. 상기 내부 스캐폴드 요소는 수직 요소(64), 내부 요소, 각진 요소, 또는 전술한 것들 중 하나 이상을 포함한 조합을 포함할 수 있다. 내부 튜브 내벽(60)과 직접 접촉될 수 있거나 내부적으로 결합될 수 있는 내부 스캐폴드의 일부 예는 도 12 내지 19에서 보여지는 내부 튜브 단면들에서 보여진다. 예를 들어, 상기 내부 스캐폴드는 수직 요소(64)를 포함할 수 있으며, 이때 적어도 1종의 요소 말단은 상기 내부 튜브 내벽(60)의 접점(62)에서의 접선에 수직이다(도 12-15, 17 및 18 참조). 상기 내부 스캐폴드는 내부 요소(68)를 포함할 수 있으며, 이때 상기 내부 요소(68)는 상기 내부 튜브 내벽(60)과 직접 접촉되지 않는다(도 16 및 17 참조). 상기 내부 스캐폴드는 각진 요소(66)를 포함할 수 있으며, 이때 상기 각진 요소의 적어도 일 말단은 상기 내부 튜브 내벽에 대한 접선에 대해 90도의 각을 갖지 않는다(도면 16 및 19 참조).
- [0046] 튜브는 외부 스캐폴드를 포함하도록 변형될 수 있다. 예를 들어, 종래의 다관식 반응기의 하나 이상의 튜브, 미니-튜브, 동심원 튜브, 및 트위스트된 튜브는 외부 스캐폴드를 포함하도록 변형될 수 있다. 상기 외부 스캐폴드는 외부 인서트 및 외부 핀 중 하나 또는 둘 모두의 형태일 수 있으며, 이러한 인서트 또는 핀은 내부 튜브로부터 외부로 냉각 유체로의 열 전달을 더 향상시키는 기능을 할 수 있다. 상기 외부 인서트는 제1 튜브의 외벽 및 제2 튜브의 내벽 사이에 위치되거나, 또는 제2 튜브의 외벽 및 제3 튜브의 내벽 사이에 위치될 수 있다. 상기 외부 인서트는 외벽과 직접 접촉할 수 있고, 선택적으로 상기 외벽에 느슨하게 연결될 수 있다. 상기 외부 핀은 튜브 설계에 내장될 수 있는 외부로 연장된 표면인 핀이며, 상기 튜브 설계에서, 예를 들어, 상기 핀은 튜브상에 용접될 수 있거나, 튜브 그 자체의 형성 과정에서 형성될 수 있다.

- [0047] 상기 외부 스캐폴드는 예를 들어, 다양한 형상 및 길이를 가질 수 있는 곡선형, 물결형, 또는 직선형일 수 있는 외부 스캐폴드 요소를 포함할 수 있다. 내부 튜브 외벽(78)에 직접 접촉될 수 있거나 내부에서 결합될 수 있는 외부 스캐폴드의 일부 예는 도 20 내지 29에서 보여지며, 여기서, 좌측의 이미지는 주변 외부 스캐폴드를 구비한 내부 튜브의 측면 이미지의 구현예이고, 우측의 이미지는 유사한 외부 스캐폴드를 구비한 내부 튜브의 단면도 또는 상면도의 구현예이다. 구체적으로, 도 20은 상기 외부 스캐폴드가 상기 내부 튜브의 외벽(78) 상에 나선형으로 위치된 나선형 요소(80)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 21은 상기 외부 스캐폴드가 원형 요소(82)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 22는 상기 외부 스캐폴드가 단추형 요소(84)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 23은 상기 외부 스캐폴드가 톱니모양의 요소(84)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 24는 상기 외부 스캐폴드가 전선 요소(88)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 25는 상기 외부 스캐폴드가 절단 나선형 요소(90)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 26은 상기 외부 스캐폴드가 절단 원형 요소(92)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 27은 상기 외부 스캐폴드가 물결모양의 나선형 요소(94)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 28은 상기 외부 스캐폴드가 슬롯된(slotted) 물결모양의 나선형 요소(96)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다. 도 29는 상기 외부 스캐폴드가 슬롯된 나선형 요소(98)를 포함할 수 있다는 것을 보여준다.
- [0048] 반응기 내에 촉매의 위치가 반응으로부터 냉각 액체로의 열 전달에 상당한 영향을 미칠 수 있다는 것이 추가로 발견되었다. 구체적으로, 촉매는 반응기 튜브의 벽, 예를 들어 미니-튜브, 동심원 튜브, 또는 전술한 것들 중 하나 이상을 포함한 조합의 내벽 상에 도포(즉, 직접 접촉될 수 있음)될 수 있다. 상기 도포된 촉매는 충전층과 조합되어 사용될 수 있다. 상기 촉매는 충전층으로서 튜브 내에 배치될 수 있다. 그러나, 상기 도포된 촉매가 포스젠을 제조하기 위한 반응에서 유일한 촉매로 사용되는 경우에 더 나은 열 전달이 얻어질 수 있다. 촉매가 튜브 또는 채널 내에 충전되는 것 대신에 튜브 또는 채널 벽 상에 도포될 수 있다는 사실은 충전의 감소를 가져올 수 있다. 이론에 구속됨 없이, 상기 도포된 촉매는 촉매 입자들이 주로, 서로 접촉하기 보다 반응기 벽과 직접 접촉하기 때문에, 반응기로부터 열 전달을 용이하게 할 수 있다고 생각된다.
- [0049] 도포된 촉매는 임의의 상기 반응기 및 튜브 구성에서 사용될 수 있고, 더 나아가 종래의 다관식 반응기에서 사용될 수 있다. 따라서, 촉매는 다관식 반응기의 튜브들의 내면 상에 도포될 수 있다. 상기 촉매는 마이크로튜브 반응기의 채널의 표면 상에 도포될 수 있다. 상기 촉매는 예를 들어, 코팅에 의해 도포될 수 있다. 상기 촉매는 도포되어 해당 표면을 완전히 덮을 수 있거나, 또는 패턴으로 도포될 수 있다. 예를 들어, 더 적은 촉매가 튜브의 공급 말단에서 도포될 수 있고, 더 많은 촉매가 유출구 말단에서 도포될 수 있다.
- [0050] 일산화탄소 및 염소 사이의 반응을 용이하게 하는 다양한 촉매들이 앞서 기술한 방법 및 반응기에서 사용될 수 있다. 촉매는 탄소-함유 촉매, 예를 들어 활성탄일 수 있다. 탄소는 예를 들어, 나무, 토탄(peat), 석탄, 코코넛 껍질, 뼈, 갈탄, 석유계 잔여물, 당 등, 또는 전술한 것들 중 하나 이상을 포함한 조합으로부터 유래될 수 있다. 탄소 촉매는 입자형태, 예를 들어, 분말, 과립, 펠렛 등, 또는 전술한 것들 중 하나 이상을 포함한 조합일 수 있다. Brunauer-Emmett-Teller (BET) 측정법에 의해 측정된 탄소 표면적은 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 구체적으로 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더 구체적으로 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다. BET 측정법에 의해 측정된 탄소 표면적은 100 내지 $2,000 \text{ m}^2/\text{g}$, 구체적으로 550 내지 $1,000 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상업적으로 입수할 수 있는 탄소 촉매의 예는 Barnebey SutcliffeTM, DarcoTM, NucharTM, Columbia JXNTM, Columbia LCKTM, Calgon PCBTM, Calgon BPLTM, WestvacoTM, NoritTM, 및 Barnebey Cheny NBTM를 포함한다.
- [0051] 촉매는 산화에 안정한 촉매(oxidatively stable catalyst)일 수 있다. "산화에 안정한"은 촉매가 하기 온도 및 시간 동안 공기 중에서 순차적으로 가열되는 경우에 12 중량% 이하로 소실되는 것을 의미한다: 125℃에서 30분 간, 200℃에서 30분 간, 300℃에서 30분 간, 350℃에서 45분 간, 400℃에서 45분 간, 450℃에서 45분 간, 및 500℃에서 30분 간. 공기 중에서 탄소 샘플의 가열이 미치는 효과를 평가하기 위하여 이러한 일련의 시간 및 온도 조건이 열중량분석(TGA)을 사용하여 진행될 수 있다.
- [0052] 촉매는 1,000 중량ppm 이하의 함량의 활성 금속을 포함할 수 있다. 상기 활성 금속은 주기율표의 3족 내지 10족의 하나 이상의 전이 금속, 붕소, 알루미늄, 실리콘, 또는 전술한 것들 중 하나 이상을 포함한 조합을 포함할 수 있다. 촉매는 철을 포함하지 않을 수 있고, 여기서, 철을 포함하지 않는 것은 촉매가 100 중량ppm 이하, 구체적으로 0 내지 50 중량ppm의 철을 포함하는 것을 의미한다. 이와 유사하게, 촉매는 200 중량ppm 이하, 구체적으로 100 중량ppm 이하의 황 및/또는 200 중량ppm 이하, 구체적으로 100 중량ppm 이하의 인을 포함할 수 있다. 1,000 ppm 이하의 활성 금속을 포함하는 탄소 촉매는 산 세척에 의해 얻을 수 있다(예를 들어, 탄소는

염산으로 처리되거나, 염산으로 처리된 후 불산으로 처리됨).

[0053] 촉매는 3차원 매트릭스를 갖는 다공성 탄소질 재료를 포함한 복합 탄소일 수 있으며, 상기 다공성 탄소질 재료는 가스상 또는 증기상(vaporous) 탄소-함유 화합물(예를 들어, 탄화수소)을 다량의 탄소질 재료(예를 들어, 카본 블랙)의 과립 안으로 도입하는 단계; 상기 탄소-함유 화합물을 분해하여 탄소를 상기 과립의 표면 상에 증착하는 단계; 및 얻은 재료를 수증기(steam)를 포함하는 활성화 가스로 처리하여 상기 다공성 탄소질 재료를 제공하는 단계에 의해 얻어진다. 이에 따라, 촉매로서 적합한 탄소-탄소 복합체가 형성된다. 이러한 다공성 탄소-탄소 복합물은 BET 측정법으로 측정하였을 때, $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 표면적을 가질 수 있고, (1) 3.5 이하, 구체적으로 2.0 이하, 더 구체적으로 1.0 이하, 보다 더 구체적으로 0 내지 1.0의 매크로공극(macropore)에 대한 마이크로공극(micropore)의 비율; 및 (2) 다음 온도 및 시간 동안 공기 중에서 순차적으로 가열한 경우, 16 중량% 이하, 구체적으로 10 중량% 이하, 더 구체적으로 5 중량% 이하의 소실을 포함할 수 있다: 125℃에서 30분 간, 200℃에서 30분 간, 300℃에서 30분 간, 350℃에서 45분 간, 400℃에서 45분 간, 450℃에서 45분 간, 및 500℃에서 30분 간. 이러한 촉매는 1,000 ppm 이상의 함량으로 활성 금속을 포함할 수 있다. 공기 중에서 탄소 샘플의 가열이 미치는 효과를 평가하기 위하여 이러한 일련의 시간 및 온도 조건이 열중량분석(TGA)을 사용하여 진행될 수 있다. 용어 "마이크로공극(micropore)"은 20 Å 이하의 공극 크기를 의미하고, 용어 "매크로공극(macropore)"은 20 Å 초과인 공극 크기를 의미한다. 총 공극 부피 및 공극 부피 분포는 예를 들어, 다공성 측정(porosimetry)에 의해 측정될 수 있다. 마이크로공극 부피(cc/g)가 총 공극 부피(cc/g)로부터 차감되어 매크로공극 부피가 결정될 수 있다. 이후에, 마이크로공극 대 매크로공극의 비율이 계산될 수 있다. 상업적으로 입수가능한 다공성 탄소의 예는 Calgon X-BCP™ 및 Calsicat™를 포함한다.

[0054] 촉매는 실리콘 카바이드 촉매를 포함할 수 있다. 실리콘 카바이드 촉매는 BET 측정법에 의해 측정하였을 때, $10 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 구체적으로 $20 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더 구체적으로 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상, 더 구체적으로 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 표면적을 가질 수 있다. 실리콘 함량은 10 중량% 이하, 구체적으로 5 중량% 이하일 수 있다. 실리콘 카바이드 촉매는 예를 들어, 일산화실리콘을 미분된 탄소(예를 들어, 0.1 중량% 이하의 회분을 포함하는 것)와 접촉시키는 단계를 포함하는 공정을 사용하거나, 또는 일산화실리콘 증기(SiO)를 탄소와 반응시키는 단계에 의해 제작될 수 있다.

[0055] 열전도성 막은 예를 들어, 0.001 μm 내지 500 μm , 또는 0.01 μm 내지 100 μm , 또는 0.1 μm 내지 10 μm 의 두께를 갖는 박막(thin coating)일 수 있다. 열전도성 막은 예를 들어, 상기 촉매의 활성화 처리 과정에서, 촉매의 외부 표면에 도포될 수 있다. 충분히 열전도성이라면, 임의의 열전도성 재료가 사용될 수 있고, 이러한 열전도성 재료가 촉매 입자 또는 펠렛 상에 코팅될 수 있고, 염소, 일산화탄소 및 포스겐에 대해 본질적으로 불활성이다. 예시적인 재료는 금속, 예를 들어 티타늄, 또는 니켈, 또는 금속 합금, 예를 들어 스테인레스 강, 내부식성 스테인레스 강, 예를 들어, 튜플렉스 등급(duplex grades), 철 및 크롬을 포함한 니켈 합금(예를 들어, INCONEL), 또는 몰리브덴 및 크롬을 포함한 니켈 합금(예를 들어, HASTELLOY)를 포함한다.

[0056] 반응기는 하나 이상의 촉매 영역을 포함할 수 있다. 앞서 간략히 기술한 바와 같이, 촉매가 튜브의 표면에 도포되는 경우에, 튜브는 촉매를 덜 포함하며, 공급 말단 위치에 또는 그 앞에 위치되는 제1 촉매 영역을 포함할 수 있다. 튜브는 상기 제1 촉매에 비해 더 높은 농도로 동일하거나 상이한 촉매를 포함할 수 있으며, 유출구 말단 위치에 또는 그 앞에 위치된 제2 촉매 영역을 더 포함할 수 있다. 2개의 촉매 영역은 순차적으로 위치될 수 있다. 대안적으로, 도포는 점진적으로 증가될 수 있으며, 이에 따라 촉매 농도가 각각의 촉매 영역을 따라 제1 촉매 영역의 시작부에서 저-활성이 존재하고 상기 제2 촉매 영역에서 고-활성이 위치된, 평활(예를 들어, 선형 또는 비-선형 구배) 또는 단계적인 구배를 형성한다.

[0057] 대안적으로, 또는 추가적으로, 미국특허 제6,500,984호에 기술된 바와 같이, 충전층 내에 저활성 촉매 및 고활성 촉매가 사용될 수 있다. 예를 들어, 반응기는 제1 활성을 갖는 제1 촉매를 포함하며, 공급 말단 위치에 또는 그 앞에 위치된 제1 촉매 영역을 포함할 수 있다. 반응기는 상기 제1 촉매의 활성에 비해 더 높은 제2 활성을 갖는 동일하거나 상이한 촉매를 포함할 수 있으며, 유출구 말단 위치에 또는 그 앞에 위치된 제2 촉매 영역을 더 포함할 수 있다. 2개의 촉매 영역은 순차적으로 위치될 수 있다. 대안적으로, 적어도 상기 제1 촉매의 일부는 상기 제2 촉매와 서로 혼합될 수 있으며, 이에 따라 촉매의 활성이 각각의 촉매 영역을 따라 제1 촉매 영역의 시작부에서 저-활성이 존재하고 상기 제2 촉매 영역에서 고-활성이 위치된, 평활 또는 단계적인 구배를 형성한다.

[0058] KR1998700231A에서 기술된 바와 같이, 반응기는, 반응 조건하에서 반응하지 않고 포스겐 합성 반응을 촉진시키

거나 억제하지 않는 불활성 필러로 희석된 촉매를 포함할 수 있으며, 공급 말단에 위치한 제1 촉매 영역을 포함할 수 있다. 반응기는 상기 제1 촉매 영역에서의 불활성 필러에 비해 덜 불활성인 필러로 희석된 동일하거나 상이한 촉매를 포함할 수 있으며, 유출구 말단에 위치한 제2 촉매 영역을 더 포함할 수 있다. 유사하게, 반응기는 불활성 필러로 희석된 촉매를 함유하는 제1 촉매 영역 및 불활성 필러로 희석되지 않은 동일하거나 상이한 촉매를 함유한 제2 촉매 영역을 포함할 수 있다. 상기 불활성 필러는 촉매 입자들 중에 고르게 분포될 수 있고, 2개의 촉매 영역들은 제1 촉매 영역 내에 불활성 필러를 함유하는 촉매가 놓이고, 이어서 덜 불활성인 필러를 함유하는 제2 촉매 영역 내에 촉매가 순차적으로 놓일 수 있다. 대안적으로, 불활성 필러는 각각의 촉매 영역 내의 촉매 입자들 사이에서, 제1 촉매 영역의 시작부에 불활성 필러가 최대 농도로 존재하고 제2 촉매 영역의 말단에서 불활성 필러의 최소 농도가 도달될 때까지 불활성 필러의 농도가 점진적으로 감소하는 구배로 분포될 수 있다. 불활성 필러는 제1 촉매 영역 내의 촉매 입자들 사이에서, 제1 촉매 영역의 시작부에서 불활성 필러가 최대 농도로 존재하고 제1 촉매 영역의 말단에서 불활성 필러의 최소 농도가 도달될 때까지 불활성 필러의 농도가 점진적으로 감소하는 구배로 분포될 수 있고, 제2 촉매 영역은 불활성 필러를 함유하지 않는다. 충전층으로부터의 생성물 가스의 유출구 또는 출구 지점과 인접한 촉매의 일부는 불활성 필러로 희석되지 않을 수 있지만, 반응 가스와 촉매가 접촉하는 개시 지점과 더 인접한 촉매의 임의의 나머지 부분은 불활성 필러로 희석될 수 있다. 통상의 기술자는 임의의 촉매 영역에서 임의의 필러의 분포가 균질하거나, 또는 구배를 갖거나, 균질과 구배 중간쯤, 예를 들어 단계적 구배를 가질 수 있다고 인식할 것이다.

[0059] 불활성 필러는 저 다공성 재료, 예를 들어, 세라믹, 그래파이트, 유리상 탄소, 유리, 석영, 금속, 또는 전술한 것들 중 하나 이상을 포함한 조합을 포함할 수 있다. 상기 재료는 재료의 부피당 기공 부피로서, 0.8 vol/vol 이하, 0.6 vol/vol 이하, 또는 0.1 내지 0.5 vol/vol, 예를 들어, 0.4 vol/vol의 다공성을 가질 수 있다. 적절한 금속은 반응 조건 하에서 반응성을 갖지 않고, 더 구체적으로 반응 조건 하에서 염소, 일산화탄소, 또는 포스겐에 대하여 반응성을 갖지 않는 것을 포함한다. 예를 들어, 불활성 금속 필러는 스테인레스 강; 티타늄; 니켈; 철 및 크롬을 포함한 니켈 합금(예를 들어, INCONEL™), 또는 몰리브덴 및 크롬을 포함한 니켈 합금(예를 들어, HASTELLOY™)을 포함하나, 이에 한정되지 않는 금속 합금; 또는 전술한 것들 중 하나 이상을 포함한 조합을 포함할 수 있다. 적절한 불활성 필러는 그 자체가 반응 조건 하에서 상당한 비율로 반응하지 않고, 포스겐 합성 반응을 촉진하거나 억제하지 않는 점에서 적어도 실질적으로 불활성이다. 본원에서 실질적으로 불활성은, 필러가 포스겐 생성물에 관한 구체적인 범위를 벗어나는 부산물의 농도를 제조하지 않는다는 것을 의미한다.

[0060] 포스겐을 제조하는데 사용된 일산화탄소 및 염소 가스는 고순도급 일 수 있다. 일산화탄소는 현지의 생성 공장에서부터 공급될 수 있고, 미량의 불순물, 예를 들어, 수소, 메탄, 휘발성 황 화합물 및 질소를 포함할 수 있다. 포스겐 생성물 스트림으로부터 회수된 재생된 일산화탄소는 또한 일산화탄소-포함 공급 스트림의 일부로서 채용될 수 있다.

[0061] 일산화탄소 및 염소는 등몰량(equimolar amount)으로 반응기에 도입되거나 또는 과몰량(molar excess)의 염소로 도입될 수 있다. 예를 들어, 일산화탄소 대 염소의 몰비는 1.00:1 내지 1.25:1, 구체적으로 1.01 내지 1.20:1, 더 구체적으로 1.01:1 내지 1.21:1, 보다 더 구체적으로, 1.02:1 내지 1.12:1, 보다 더 구체적으로, 1.02:1 내지 1.06:1일 수 있다.

[0062] 반응기의 초기 공급물은 모든 유형의 일산화탄소 및 모든 유형의 염소 반응물을 포함할 수 있다. 유사하게, 모든 유형의 염소가 첨가될 수 있으며, 이때 일산화탄소 제1량은 제1 단계 반응 영역에서 도입될 수 있고, 일산화탄소 제2량은 적어도 하나의 하류 반응 영역에서 도입될 수 있다. 적어도 하나의 하류 반응 영역은 상기 제1 반응 영역과 연속적인 연결 관계를 가질 수 있고, 일산화탄소 대 염소의 초기 몰비는 1 미만, 구체적으로 0.999:1 내지 0.2:1, 더 구체적으로 0.999:1 내지 0.5:1, 보다 더 구체적으로 0.999:1 내지 0.8:1, 더 구체적으로 0.999:1 내지 0.95:1, 더 구체적으로 0.999:1 내지 0.98:1일 수 있다.

[0063] 반응기는 내부식성 재료를 포함할 수 있거나, 또는 내부식성 물질로 안을 덮을 수 있다. 내부식성 재료는 염소, 일산화탄소, 및 포스겐(예를 들어, 세라믹, 스테인레스 강, 티타늄, 니켈, 또는 철 및 크롬을 포함한 니켈 합금(예를 들어, INCONEL), 또는 몰리브덴 및 크롬을 포함한 니켈 합금(예를 들어, HASTELLOY)을 포함하나, 이에 한정되지 않는 금속 합금)에 실질적으로 불활성인 재료이다.

[0064] 본원 방법에 의해 제조된 포스겐은 다양한 산업적 공정, 예를 들어, 폴리카보네이트, 요소, 카바메이트 등의 제조에서 사용될 수 있다.

[0065] 디아릴 카보네이트를 제조하는 방법은 방향족 모노히드록시 화합물과 본원에 개시된 방법에 따라 제조된 포스겐

을 반응시키는 단계를 포함한다. 포스젠은 액체 상태, 가스상 상태에서 사용되거나, 불활성 용매 중에서 사용될 수 있다.

[0066] 방향족 모노히드록시 화합물은 1 내지 3개의 할로젠, C_{1-6} 알콕시기, 시아노기, C_{1-6} 알콕시카보닐기, C_{6-12} 아릴옥시카보닐기, C_{1-6} 아실옥시기, 또는 니트로기로 치환되거나 비치환될 수 있는 C_{6-12} 방향족 모노히드록시 화합물을 포함하되, 임의의 치환된 탄소는 원자가를 초과하지 않는다. 예로는 페놀, *o*-, *m*- 또는 *p*-크레졸, *o*-, *m*- 또는 *p*-클로로페놀, *o*-, *m*- 또는 *p*-브로모페놀, 2,4-디클로로페놀, 2,4,6-트리브로모페놀, *o*-, *m*- 또는 *p*-메톡시페놀, 2,6-디메틸페놀, 2,4-디메틸페놀, 3,4-디메틸페놀, *p*-*tert*-부틸페놀, *p*-큐틸페놀, *p*-*n*-옥틸페놀, *p*-이소옥틸페놀, *p*-*n*-노닐페놀, *p*-이소노닐페놀, 1-나프톨, 2-나프톨, 및 메틸 살리실레이트를 포함한다. 페놀이 구체적으로 언급될 수 있다.

[0067] 포스젠 및 방향족 모노히드록시 화합물 간의 반응은 알려져 있고, 예를 들어 미국특허 제4,016,190호, 제4,697,034호, 제5,167,946호, 제5,424,473호, 제5,900,501호, 제6,348,613호, 및 제8,518,231호에 기술되어 있다.

[0068] 반응 조건은 특별히 한정되지 않고, 선행 문헌에 개시된 것들을 포함한다. 예시적인 공정에서, 포스젠 및 방향족 모노히드록시 화합물의 반응은 상 계면 공정(phase boundary process)에서 수행되며, 상기 공정에서, 포스젠은 염기 조건하에서 그리고 선택적으로 염기 촉매의 조건하에서, 방향족 모노히드록시 화합물과 반응된다.

[0069] 포스젠과 방향족 모노히드록시 화합물의 반응을 위한 염기는 예를 들어, 알칼리 금속 수산화물, 예를 들어, Na, K, 및/또는 Li 수산화물이다. 소듐 수산화물 용액이 구체적으로 언급된다. 염기는 수용액 중량을 기준으로 10 내지 25% 강도로 사용될 수 있다.

[0070] 사용된 염기 촉매는 개방-쇄(open-chain) 또는 고리형일 수 있고, *tert*-아민, N-알킬피페리딘, 및/또는 오늄 염을 포함한다. 촉매는 용액 중량을 기준으로 1 내지 55% 강도로 사용될 수 있다. 첨가된 촉매의 양은 사용된 방향족 모노히드록시 화합물의 총 몰수를 기준으로, 0.0001 몰 내지 0.1 몰일 수 있다.

[0071] 오늄 염은 NR_4X 와 같은 화합물을 나타내며, 이때, 라디칼 R은 서로 독립적으로 H 및/또는 알킬 및/또는 아릴 라디칼일 수 있고, X는 음이온, 예를 들어 클로라이드, 브로마이드 또는 아이오다이드이다.

[0072] 질소함유 촉매로서 예를 들어, 트리부틸아민, 트리에틸아민, 및 N-에틸피페리딘이 구체적으로 언급된다.

[0073] 선택적으로, 불활성 유기 용매가 존재할 수 있다. 용매의 예는 방향족 용매, 할로젠화 (구체적으로 염소화) 지방족 또는 방향족 용매, 또는 전술한 것들 중 적어도 1종을 포함한 조합을 포함한다. 이들은, 예를 들어, 톨루엔, 디클로로메탄, 다양한 디클로로에탄 및 클로로프로판 화합물, 클로로벤젠 및 클로로톨루엔, 또는 전술한 것들 중 적어도 1종을 포함한 조합이다. 디클로로메탄이 구체적으로 언급된다.

[0074] 상 경계 공정(phase boundary process)에 따른 반응을 수행하기 위한 조건은 예를 들어, 미국특허 제4,016,190호, 미국특허 제8,518,231호, EP1219589, EP 1216981, EP 1216982 및 EP 784048에 기술되어 있다.

[0075] 선택적으로, 포스젠 및 방향족 모노히드록시 화합물의 반응은 불균일 촉매의 존재 하에서 수행될 수 있다. 불균일 촉매는 알려져 있고, EP483632, 미국특허 제5,478,961호, 제5,239,105호, 및 제5,136,077호에 기술되어 있다.

[0076] 디알킬 카보네이트를 제조하는 방법은 알킬 모노히드록시 화합물과 포스젠을 반응시키는 단계를 포함한다. 포스젠은 액체 상태 또는 가스상 상태로 사용되거나 불활성 용매 중에서 사용될 수 있다.

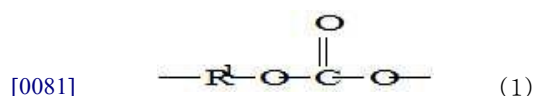
[0077] 알킬 모노히드록시 화합물은 선형 및 분지형 C_{1-12} 지방족 알코올 및 C_{4-8} 시클로지방족 알코올의 모든 이성질체들을 포함하며, 이들 각각은 1 내지 3개의 할로젠, C_{1-6} 알콕시기, 시아노기, C_{1-6} 알콕시카보닐기, C_{6-12} 아릴옥시카보닐기, C_{1-6} 아실옥시기, 또는 니트로기로 치환되거나 비치환될 수 있으며, 임의의 치환된 탄소는 원자가를 초과하지 않는다. 알칸올의 예는 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 알릴 알코올, 1-부탄올, 2-부탄올, 3-부텐-1-올, 아밀 알코올, 1-헥산올, 2-헥산올, 3-헥산올, 1-헵탄올, 2-헵탄올, 3-헵탄올, 및 4-헵탄올, 시클로펜탄올, 시클로헥산올, 시클로헵탄올, 시클로옥탄올, 3-메틸시클로펜탄올, 3-에틸시클로펜탄올, 3-메틸시클로헥산올, 2-에틸시클로헥산올(이성질체들), 2,3-디메틸시클로헥산올, 1,3-디에틸시클로헥산올, 3-페닐시클로헥산올, 벤질 알코올, 2-펜에틸알코올, 및 3-페닐프로판올을 포함한다. 구체적인 구현예에서, 상기 알칸올은 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 1-부탄올, 2-부탄올, 또는 3-부탄올이다. 메탄올이 구체적으로

언급된다.

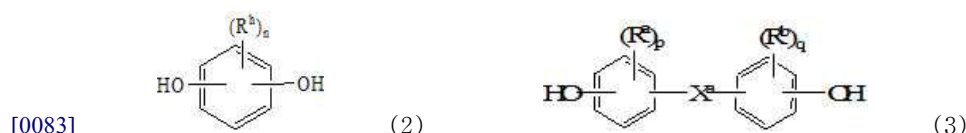
[0078] 반응 조건은 특별히 한정되지 않고, 통상의 기술자가 과도한 실험 없이 알 수 있다.

[0079] 필요하다면, 디알킬 카보네이트가 디아릴 카보네이트로 전환될 수 있다. 예를 들어, 디알킬 카보네이트는 에스테르교환반응(transesterification) 촉매의 존재하에서 페놀을 포함하여 본원에서 설명된 방향족 모노히드록시 화합물과 반응하여, 알킬 아릴 카보네이트(예, 페닐 메틸 카보네이트("PMC")) 및 지방족 모노히드릭 알코올(예, 메탄올)을 제조할 수 있다. 제2 단계에서, 이분자의 알킬 아릴 카보네이트는 불균화반응을 거쳐서 일분자의 디아릴 카보네이트(예, DPC) 및 일분자의 시작 물질 디알킬 카보네이트(예, DMC)를 제조할 수 있다. 촉매의 예는 알칼리 금속 및 알칼리 토 금속, 예를 들어, 리튬, 소듐, 포타슘, 마그네슘, 칼슘, 및 바륨; 알칼리 금속 및 알칼리 토 금속의 염기성 화합물, 예를 들어, 수소화물, 수산화물, 알콕사이드, 아릴옥사이드, 및 아미드; 알칼리 금속 및 알칼리 토 금속의 염기성 화합물, 예를 들어, 카보네이트, 비카보네이트, 및 유기산 염; 3차 아민, 예를 들어, 트리에틸아민, 트리부틸아민, 트리헥실아민 및 벤질디에틸아민; 질소-함유 헤테로방향족 화합물, 예를 들어 N-알킬피롤, N-알킬인돌, 옥사졸, N-알킬이미다졸, N-알킬피라졸, 옥사디아졸, 피리딘, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 아크리딘, 펜안트라올린, 피리미딘, 피라진, 및 트리아진; 시클릭 아미딘, 예를 들어, 디아조비스시클로운데센(DBU), 및 디아조비스시클로노넨(DBN); 주석 화합물, 예를 들어, 트리부틸메톡시주석, 디부틸디에톡시주석, 디부틸페녹시주석, 디페닐메톡시주석, 디부틸주석 아세테이트, 트리부틸주석 클로라이드, 및 주석 2-에틸헥사노에이트; 아연 화합물, 예를 들어, 디메톡시아연, 디에톡시아연, 에틸렌디옥시아연, 및 디부톡시아연; 알루미늄 화합물, 예를 들어, 알루미늄 트리메톡사이드, 알루미늄 트리이소프로폭사이드, 및 알루미늄 트리부톡사이드; 티타늄 화합물, 예를 들어, 테트라메톡시티타늄, 테트라에톡시티타늄, 테트라부톡시티타늄, 디클로로디메톡시티타늄, 테트라이소프로폭시티타늄, 티타늄 아세테이트, 및 티타늄 아세틸아세토네이트; 인 화합물, 예를 들어, 트리메틸포스핀, 트리에틸포스핀, 트리부틸포스핀, 트리페닐포스핀, 트리부틸메틸포스포늄 할라이드, 트리옥틸부틸포스포늄 할라이드, 및 트리페닐메틸포스포늄 할라이드; 지르코늄 화합물, 예를 들어, 지르코늄 할라이드, 지르코늄 아세틸아세토네이트, 지르코늄 알콕사이드, 및 지르코늄 아세테이트; 및 납 및 납-함유 화합물, 예를 들어, 납 옥사이드(예를 들어, PbO, PbO₂, 및 Pb₃O₄), 납 술파이드(예를 들어, PbS, Pb₂S₃, 및 PbS₂), 및 납 수산화물(예를 들어, Pb(OH)₂, Pb₃O₂(OH)₂, Pb₂[PbO₂(OH)₂], 및 Pb₂O(OH)₂)을 포함한다. 구체적으로 언급되는 촉매는 티타늄 화합물, 예를 들어, 티타늄 테트라페녹사이드, 티타늄 이소프로필레이트, 티타늄 테트라클로라이드, 유기주석 화합물, 및 구리, 납, 아연, 철, 및 지르코늄의 화합물, 및 전술한 것들 중 적어도 1종을 포함한 조합을 포함한다. 구체적으로 언급되는 촉매는 티타늄 화합물, 예를 들어, 티타늄 테트라페녹사이드, 티타늄 이소프로필레이트, 티타늄 테트라클로라이드, 유기주석 화합물, 및 구리, 납, 아연, 철, 및 지르코늄의 화합물, 및 전술한 것들 중 적어도 1종을 포함한 조합을 포함한다.

[0080] 폴리카보네이트의 중합에서, 디히드록시 화합물은 카보네이트 공급원(카보네이트 전구체로도 언급됨)으로서 포스젠과의 반응물로 사용될 수 있다. 본원에서 사용된 "폴리카보네이트"는 화학식 (1)의 반복 구조 카보네이트 단위를 갖는 호모폴리머 또는 코폴리머를 의미한다:



[0082] 상기 화학식 (1)에서, R¹기의 총 개수의 적어도 60 퍼센트는 방향족기이거나, 각각의 R¹은 적어도 1종의 C₆₋₃₀ 방향족기를 함유한다. 구체적으로, 각각의 R¹은 디히드록시 화합물, 예를 들어 하기 화학식 (2)의 방향족 디히드록시 화합물 또는 화학식 (3)의 비스페놀로부터 유래될 수 있다.



[0084] 상기 화학식 (2)에서, 각각의 R^h는 독립적으로 할로젠 원자, 예를 들어, 브로민, C₁₋₁₀ 히드로카빌기, 예를 들어 C₁₋₁₀ 알킬, 할로젠-치환된 C₁₋₁₀ 알킬, C₆₋₁₀ 아릴, 또는 할로젠-치환된 C₆₋₁₀ 아릴이고, n 은 0 내지 4이다.

[0085] 상기 식(3)에서, R^a 및 R^b는 서로 독립적으로 할로젠, C₁₋₁₂ 알콕시, 또는 C₁₋₁₂ 알킬기이고; p 및 q는 서로 독립

적으로 0 내지 4의 정수이되, p 또는 q가 4 미만인 경우, 고리의 탄소 각각의 원자가는 수소로 채워진다. 일 구현예에서, p 및 q는 각각 0이거나, 또는 p 및 q는 각각 1이고, R^a 및 R^b 는 각각, 각각의 아틸렌기 상에서 히드록시기에 대해 메타 위치에 배치된 C_{1-3} 알킬기, 구체적으로 메틸이다. X^a 는 히드록시 치환된 방향족기 2개를 연결하는 연결기이고, 여기서 상기 연결기 및 각각의 C_6 아틸렌기의 히드록시 치환기는 상기 C_6 아틸렌기 상에서 서로에 대해 오르토, 메타, 또는 파라(구체적으로, 파라)로 위치하며, 예를 들어, 단일 결합, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-C(O)-$, 또는 C_{1-18} 유기기일 수 있으며, 상기 C_{1-18} 유기 연결기는 사이클릭 또는 비사이클릭(acyclic), 방향족 또는 비방향족(non-aromatic)일 수 있고, 헤테로원자, 예를 들어, 할로젠, 산소, 질소, 황, 규소, 또는 인을 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, X^a 는 치환 또는 비치환된 C_{3-18} 사이클로알킬리덴; 화학식 $-C(R^c)(R^d)-$ 의 C_{1-25} 알킬리덴(여기서, R^c 및 R^d 는 서로 독립적으로 수소, C_{1-12} 알킬, C_{1-12} 사이클로알킬, C_{7-12} 아릴알킬, C_{1-12} 헤테로알킬, 또는 사이클릭 C_{7-12} 헤테로아릴알킬이다), 또는 화학식 $-C(=R^e)-$ 의 기(여기서, R^e 는 2가 C_{1-12} 탄화수소기이다)일 수 있다.

[0086] 구체적 디히드록시 화합물의 일부 예시적인 예는 다음을 포함한다: 비스페놀 화합물, 예를 들어, 4,4'-디히드록시바이페닐, 1,6-디히드록시나프탈렌, 2,6-디히드록시나프탈렌, 비스(4-히드록시페닐)메탄, 비스(4-히드록시페닐)디페닐메탄, 비스(4-히드록시페닐)-1-나프틸메탄, 1,2-비스(4-히드록시페닐)에탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)-1-페닐에탄, 2-(4-히드록시페닐)-2-(3-히드록시페닐)프로판, 비스(4-히드록시페닐)페닐메탄, 2,2-비스(4-히드록시-3-브로모페닐)프로판, 1,1-비스(히드록시페닐)사이클로펜탄, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로헥산, 1,1-비스(4-히드록시페닐)이소부텐, 1,1-비스(4-히드록시페닐)사이클로도데칸, 트랜스-2,3-비스(4-히드록시페닐)-2-부텐, 2,2-비스(4-히드록시페닐)아다만탄, 알파,알파'-비스(4-히드록시페닐)톨루엔, 비스(4-히드록시페닐)아세토니트릴, 2,2-비스(3-메틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-에틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-n-프로필-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-이소프로필-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-sec-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-t-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-사이클로헥실-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-알릴-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(3-메톡시-4-히드록시페닐)프로판, 2,2-비스(4-히드록시페닐)헥사플루오로프로판, 1,1-디클로로-2,2-비스(4-히드록시페닐)에틸렌, 1,1-디브로모-2,2-비스(4-히드록시페닐)에틸렌, 1,1-디클로로-2,2-비스(5-페녹시-4-히드록시페닐)에틸렌, 4,4'-디히드록시벤조페논, 3,3-비스(4-히드록시페닐)-2-부타논, 1,6-비스(4-히드록시페닐)-1,6-헥산디올, 에틸렌 글리콜 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)에테르, 비스(4-히드록시페닐)설파이드, 비스(4-히드록시페닐)설폰사이드, 비스(4-히드록시페닐)술폰, 9,9-비스(4-히드록시페닐)플루오린, 2,7-디히드록시페렌, 6,6'-디히드록시-3,3,3',3'-테트라메틸스피로(비스)인단("스피로바이인단 비스페놀"), 3,3-비스(4-히드록시페닐)프탈이미드, 2,6-디히드록시디벤조-p-디옥신, 2,6-디히드록시티안트렌, 2,7-디히드록시페녹사틴, 2,7-디히드록시-9,10-디메틸페나진, 3,6-디히드록시디벤조푸란, 3,6-디히드록시디벤조티오펜, 및 2,7-디히드록시카바졸; 치환된 레조르시놀 화합물, 예를 들어, 5-메틸 레조르시놀, 5-에틸 레조르시놀, 5-프로필 레조르시놀, 5-부틸 레조르시놀, 5-t-부틸 레조르시놀, 5-페닐 레조르시놀, 5-쿠밀 레조르시놀, 2,4,5,6-테트라플루오로 레조르시놀, 2,4,5,6-테트라브로모 레조르시놀 등; 카테콜; 하이드로퀴논; 치환된 하이드로퀴논, 예를 들어, 2-메틸 하이드로퀴논, 2-에틸 하이드로퀴논, 2-프로필 하이드로퀴논, 2-부틸 하이드로퀴논, 2-t-부틸 하이드로퀴논, 2-페닐 하이드로퀴논, 2-쿠밀 하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라메틸 하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라-t-부틸 하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라플루오로 하이드로퀴논, 2,3,5,6-테트라브로모 하이드로퀴논 등.

[0087] 구체적 디히드록시 화합물은 레조르시놀, 2,2-비스(4-히드록시페닐)프로판("비스페놀 A" 또는 "BPA", 여기서 A^1 및 A^2 각각은 p-페닐렌이고, Y^1 은 화학식 (3)의 이소프로필리덴이다), 3,3-비스(4-히드록시페닐)프탈이미딘, 2-페닐-3,3'-비스(4-히드록시페닐)프탈이미딘 (N-페닐 페놀프탈레인 비스페놀, "PPBP", 또는 3,3-비스(4-히드록시페닐)2-페닐이소인돌린-1-온으로도 알려져 있음), 1,1-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)시클로헥산(DMBPC), 및 1,1-비스(4-히드록시-3-메틸페닐)-3,3,5-트리메틸시클로헥산(이소프론 비스페놀)을 포함한다.

[0088] 본원에서 사용된 "폴리카보네이트"는 호모폴리카보네이트(여기서, 상기 폴리머 내의 각각의 R^1 은 동일하다), 상기 카보네이트 내에 상이한 R^1 모이어티를 포함하는 코폴리머("코폴리카보네이트"), 및 카보네이트 단위체 및 다

른 유형의 폴리머 단위체, 예를 들어, 폴리실록산 단위체, 에스테르 단위체 등을 포함한 코폴리머를 포함한다.

[0089] 폴리카보네이트는 계면 중합 공정에 의해 또는 연속적 용융 공정일 수 있는 용융 중합 공정에서 제조될 수 있다. 계면 중합에 대한 반응 조건은 달라질 수 있지만, 예시적인 공정은 일반적으로 2가 페놀 반응물을 수성 NaOH 또는 KOH 중에 용해 또는 분산시키는 단계, 생성된 혼합물을 수불혼화성 용매 매질에 첨가하는 단계, 및 상기 반응물을, 예를 들어, 3차 아민과 같은 촉매 또는 상전이 촉매의 존재 하에, 예를 들어 8 내지 10의 제어된 pH 조건 하에서 카보네이트 전구체와 접촉시키는 단계를 포함한다. 수불혼화성 용매는 예를 들어, 메틸렌 클로라이드, 에틸렌 디클로라이드, 1,2-디클로로에탄, 클로로벤젠, 톨루엔 등일 수 있다.

[0090] 계면 중합에서 사용될 수 있는 3차 아민 중에는 지방족 3차 아민, 예를 들어, 트리에틸아민 및 트리부틸아민, 시클로지방족 3차 아민, 예를 들어, N,N-디에틸-시클로헥실아민, 및 방향족 3차 아민, 예를 들어, N,N-디메틸아닐린이 있다. 사용될 수 있는 상전이 촉매 중에는 화학식 $(R^3)_4Q^+X^-$ 의 촉매가 있으며, 여기서 각각의 R^3 는 동일하거나 또는 상이하며, C_{1-10} 알킬기이고; Q는 질소 또는 인 원자이고; X는 할로겐 원자, 또는 C_{1-8} 알콕시기 또는 C_{6-18} 아릴옥시기이다. 상전이 촉매의 예는, $[CH_3(CH_2)_3]_4NX$, $[CH_3(CH_2)_3]_4PX$, $[CH_3(CH_2)_5]_4NX$, $[CH_3(CH_2)_6]_4NX$, $[CH_3(CH_2)_4]_4NX$, $CH_3[CH_3(CH_2)_3]_3NX$, 및 $CH_3[CH_3(CH_2)_2]_3NX$ 를 포함하며, 여기서 X는 Cl^- , Br^- , C_{1-8} 알콕시기 또는 C_{6-18} 아릴옥시기이다. 상전이 촉매의 유효량은 포스겐화 혼합물 중의 비스페놀의 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 또는 0.5 내지 2 중량%일 수 있다.

[0091] 대안적으로, 용융 공정은 폴리카보네이트를 제조하는데 사용될 수 있다. 일반적으로, 용융 중합 공정에서, 폴리카보네이트는 에스테르교환반응 촉매의 존재 하에서 디하이드록시 반응물 및 디아릴 카보네이트를 용융 상태에서 공동-반응시킴으로써 제조될 수 있다. 반응은 전형적인 중합 장치, 예를 들어 연속 교반 반응기(CSTR), 플러그 흐름 반응기, 와이어 웨팅 펄 중합장치(wire wetting fall polymerizers), 프리 펄 중합장치(free fall polymerizers), 와이 막 중합장치(wiped film polymerizers), BANBURY 혼합장치, 일축 또는 이축 압출기, 또는 임의의 전술한 것을 포함한 조합에서 수행될 수 있다. 휘발성 모노히드릭 페놀은 용융 반응물로부터 증류에 의해 제거되고, 폴리머는 용융 잔여물로 분리된다. 용융 중합은 회분식 공정 또는 연속 공정으로서 수행될 수 있다. 어느 경우에서든, 사용되는 용융 중합 조건은 2개 이상의 별개의 반응 단계를 포함할 수 있으며, 예를 들어 출발 디하이드록시 방향족 화합물 및 디아릴 카보네이트를 올리고머성 폴리카보네이트로 전환하는 제1 반응 단계, 및 상기 제1 반응 단계로부터 형성된 올리고머성 폴리카보네이트를 고분자량 폴리카보네이트로 전환하는 제2 반응 단계를 포함할 수 있다. 이러한 "단계화된" 중합 반응 조건은, 출발 모노머가 제1 반응 용기에서 올리고머화되고, 그 안에 형성된 올리고머성 폴리카보네이트가 연속적으로 1개 이상의 하류 반응기로 이송되어 상기 올리고머성 폴리카보네이트가 고분자량 폴리카보네이트로 전환되는 연속 중합 시스템에서 사용하기에 특히 적합하다. 전형적으로, 올리고머화 단계에서 생성된 올리고머성 폴리카보네이트는 1,000 내지 7,500 달톤의 수평균분자량을 갖는다. 하나 이상의 연속 중합 단계에서 상기 폴리카보네이트의 수평균분자량(Mn)은 8,000 내지 25,000 달톤으로 증가된다(폴리카보네이트 표준을 사용함). 전형적으로, 상기 공정에서 용매는 사용되지 않으며, 반응물인 디하이드록시 방향족 화합물 및 디아릴 카보네이트는 용융 상태에 있다. 반응 온도는 100°C 내지 350°C, 구체적으로는 180°C 내지 310°C일 수 있다. 압력은 대기압력, 초대기압력(supra-atmospheric pressure), 또는 반응의 초기 단계에서는 대기압력 내지 15 torr의 압력의 범위 및 이후 단계에서는 감소된 압력(예를 들어, 0.2 내지 15 torr)일 수 있다. 반응 시간은 일반적으로 0.1 시간 내지 10 시간이다.

[0092] 폴리카보네이트의 용융 에스테르교환반응 중합 생성물에서 사용된 촉매는 포스포늄 염 및 암모늄 염 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는 제1 촉매, 및 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토 금속 이온 중 하나 또는 둘 모두의 공급원을 포함하는 알칼리 촉매 중 하나 또는 둘 모두를 포함할 수 있다. 제1 촉매는 전형적으로 휘발성이며, 고온에서 분해된다. 따라서, 제1 촉매를 초기의 저온 중합 단계에서 사용하는 것이 보다 바람직하다. 알칼리 촉매는 제1 촉매에 비해 전형적으로 열적으로 보다 안정하고 덜 휘발성이다.

[0093] 알칼리 촉매는 알칼리 금속 이온 또는 알칼리 토 금속 이온 중 하나 또는 둘 모두의 공급원을 포함할 수 있다. 이러한 이온의 공급원은 알칼리 금속 수산화물 예를 들어, 리튬 수산화물, 소듐 수산화물, 및 포타슘 수산화물, 뿐만 아니라, 알칼리 토 금속 수산화물, 예를 들어 마그네슘 수산화물 및 칼슘 수산화물을 포함한다. 알칼리 금속 이온 및 알칼리 토 금속 이온의 다른 가능한 공급원은 해당하는 카르복실산의 염(예를 들어, 소듐 아세테이트), 및 에틸렌 디아민 테트라아세트산(EDTA)의 유도체(예를 들어, EDTA 테트라소듐염, 및 EDTA 마그네슘 디소듐염)을 포함한다. 다른 알칼리 에스테르교환반응 촉매는 카보네이트의 알칼리 또는 알칼리 토 금속염, 예를

들어, Cs_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 등, 비-휘발성 무기산, 예를 들어, NaH_2PO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_3 , KH_2PO_4 , CSH_2PO_4 , CS_2HPO_4 등, 또는 인산의 혼합 염, 예를 들어, NaKHPO_4 , CaNaHPO_4 , CsKHPO_4 등을 포함한다. 임의의 전술한 촉매들 중 1종 이상을 포함한 조합이 사용될 수 있다.

[0094]

가능한 제1 촉매들은 4차 암모늄 화합물, 4차 포스포늄 화합물, 또는 전술한 것 중 1종 이상을 포함한 조합을 포함할 수 있다. 4차 암모늄 화합물은 $(\text{R}^4)_4\text{N}^+\text{X}^-$ 구조의 화합물일 수 있으며, 이때, 각각의 R^4 는 동일하거나 상이하며, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 사이클로알킬, 또는 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 아릴이고; X 는 유기 음이온 또는 무기 음이온, 예를 들어, 수산화물, 할라이드, 카복실레이트, 설포네이트, 설페이트, 포르메이트, 카보네이트, 또는 비카보네이트이다. 유기 4차 암모늄 화합물의 예는 테트라메틸 암모늄 수산화물, 테트라부틸 암모늄 수산화물, 테트라메틸 암모늄 아세테이트, 테트라메틸 암모늄 포르메이트, 테트라부틸 암모늄 아세테이트, 및 전술한 것 중 1종 이상을 포함한 조합을 포함한다. 테트라메틸 암모늄 수산화물이 종종 사용된다. 4차 포스포늄 화합물은 $(\text{R}^5)_4\text{P}^+\text{X}^-$ 구조의 화합물일 수 있으며, 이때, 각각의 R^5 는 동일하거나 상이하며, $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ 알킬, $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 사이클로알킬, 또는 $\text{C}_4\text{-C}_{20}$ 아릴이고; X 는 유기 또는 무기 음이온, 예를 들어, 수산화물, 페녹사이드, 할라이드, 카복실레이트(예를 들어, 아세테이트 또는 포르메이트), 설포네이트, 설페이트, 포르메이트, 카보네이트, 또는 비카보네이트이다. X^- 가 카보네이트 또는 설페이트와 같은 다가 음이온인 경우, 상기 4차 암모늄 구조 및 포스포늄 구조 내에서 양전하 및 음전하가 적절한 밸런스를 유지하는 것으로 이해된다. 예를 들어, R^{20} 내지 R^{23} 이 각각 메틸기이고, X^- 가 카보네이트이면, X^- 가 $2(\text{CO}_3^{2-})$ 를 나타내는 것으로 이해된다. 유기 4차 포스포늄 화합물의 예는 테트라메틸 포스포늄 수산화물, 테트라메틸 포스포늄 아세테이트, 테트라메틸 포스포늄 포르메이트, 테트라부틸 포스포늄 수산화물, 테트라부틸 포스포늄 아세테이트(TBPA), 테트라페닐 포스포늄 아세테이트, 테트라페닐 포스포늄 페녹사이드, 및 전술한 것 중 1종 이상을 포함한 조합을 포함한다. TBPA가 종종 사용된다.

[0095]

사용되는 제1 촉매 및 알칼리 촉매의 양은 중합 반응에 사용되는 디히드록시 화합물의 총 몰수를 기준으로 할 수 있다. 제1 촉매, 예를 들어, 포스포늄염 대 중합 반응에 사용되는 모든 디히드록시 화합물의 비를 언급할 때, 디히드록시 화합물의 1몰 당 포스포늄염의 몰수로 언급하는 것이 편리하며, 이는 포스포늄염의 몰수를 반응 혼합물 중에 존재하는 각각의 개별적인 디히드록시 화합물의 총합 몰수로 나눈 것을 의미한다. 알칼리 촉매는 사용된 디히드록시 화합물의 1몰 당 1×10^{-2} 내지 1×10^{-8} 몰, 구체적으로 1×10^{-4} 내지 1×10^{-7} 의 금속을 제공하기에 충분한 양으로 사용될 수 있다. 제1 촉매(예, 유기 암모늄 염 또는 포스포늄 염)의 양은 반응 혼합물 중 총 디히드록시 화합물의 총 몰당 1×10^{-2} 내지 1×10^{-5} 몰, 구체적으로 1×10^{-3} 내지 1×10^{-4} 몰일 수 있다.

[0096]

중합이 완료된 후, 산성 화합물로 에스테르교환반응 촉매 및 임의의 반응성 촉매 잔여물을 킨칭(quenching)하는 것은 일부 용융 중합 공정에서 유용할 수 있다. 중합이 완료된 후, 용융 중합 반응으로부터의 촉매 잔여물 및/또는 킨칭제 및 다른 휘발성 잔여물의 제거 또한 일부 용융 중합 공정에서 유용할 수 있다.

[0097]

또한, 포스젠은 2종의 아민 또는 아민 및 알코올과 포스젠의 반응에 의해 합성될 수 있는 카바메이트 및 요소의 합성에서 사용될 수 있다. 이러한 화합물은 화학식 $\text{X}_1\text{C}(=\text{O})\text{X}_2$ 의 화합물일 수 있고, 이때, X_1 은 NR_1R_2 이고 X_2 는 NR_3R_4 또는 OR_5 이고, 여기서 R_1 , R_2 및 R_3 및 R_4 는, 존재한다면, 서로 독립적으로 수소, 선택적으로-치환된 선형 또는 분지형 알킬기, 알켄기, 시클로알킬기, 시클로알케닐기, 아릴기, 헤테로원자-함유 아릴기, 및 아르알킬기이고, 또는 R_1 및 R_2 는 함께 X_1 의 질소에 이중 결합된 탄소 원자이거나, 또는 R_3 및 R_4 는 함께 X_2 의 질소에 이중 결합된 탄소 원자이거나, 또는 X_1 또는 X_2 의 N은 고리계의 질소일 수 있고, R_5 는 존재한다면, 선택적으로-치환된 선형 또는 분지형 알킬기, 아릴기, 및 아르알킬기로 구성된 군으로부터 선택되며, 또는 R_1 또는 R_2 는 R_3 , R_4 또는 R_5 와 함께 5원 또는 6원 고리를 형성한다. 당해 분야에 알려진 바와 같이, 화합물은 에스테르교환반응 조건 하에서 HNR_1R_2 및 HNR_3R_4 또는 HOR_5 를 에스테르-치환된 디아릴 카보네이트와 반응시켜서 화합물을 형성하는 단계에 의해 합성될 수 있다. 선택적 치환기는 서로 독립적으로, 더 유도체화된 카바메이트 종을 제조하기 위해 사용된 에스테르교환반응 조건 하에서 반응하지 않는 화학적 관능기일 수 있다. 이러한 선택적 치환기는 할로젠, 비닐, 카보닐, 에테르, 시클로에테르, 아조, 설파이드/티오, 알코올, 및 헤테로시크릭 치환기를 포함한다. 에스테르-치환된 디아릴 카보네이트는 비스메틸살리실카보네이트(BMSC)일 수 있다. 화합물은 열분해 반응을 거쳐

서 이소시아네이트를 형성할 수 있다.

[0098] 포스겐을 제조하는 방법, 뿐만 아니라 상기 방법을 사용하는 장치의 일부 구현예들이 하기에서 제시된다.

[0099] 일 구현예에서, 포스겐을 제조하는 방법은: 일산화탄소 및 염소를 포함한 공급물을, 마이크로튜브 반응기의 마이크로튜브 내에 배치된 촉매 위로 지나 보내서, 포스겐을 포함한 제1 생성물 조성물을 제조하는 단계로서, 상기 마이크로튜브는 0.1 내지 10 mm, 0.1 내지 6 mm, 0.5 내지 8 mm, 또는 0.5 내지 5 mm의 평균 직경을 갖는, 단계; 및 상기 제1 생성물 조성물의 적어도 일부를, 튜브 반응기의 튜브 내에 배치된 촉매 위로 지나 보내서, 포스겐을 포함한 생성물 조성물을 제조하는 단계로서, 상기 튜브는 마이크로튜브 보다 큰 평균 직경, 예를 들어 6 mm 초과 또는 10 mm 초과와 평균 직경을 포함하는, 단계;를 포함하고, 이때, 사염화탄소는 포스겐의 부피를 기준으로 상기 생성물 조성물 내에 0 내지 10 ppm의 양으로 존재한다.

[0100] 전술한 방법의 구체적인 구현예에서, 하나 이상의 다음 조건들이 적용될 수 있다: 촉매는 마이크로튜브 또는 튜브, 또는 둘 모두의 내벽 상에 배치되며; 촉매는 충전층으로서 마이크로튜브 또는 튜브, 또는 둘 모두 내에 배치되며; 촉매는 농도 또는 활성도, 또는 둘 모두가 마이크로튜브, 튜브, 또는 둘 모두의 공급 말단으로부터 마이크로튜브, 튜브, 또는 둘 모두의 유출구 말단까지 변화하고, 선택적으로 평할 구배의 변화량은 공급 말단에서 낮은 활성, 농도, 또는 둘 모두를 갖고 유출구 말단에서 상대적으로 높은 농도, 활성, 또는 둘 모두를 가지며; 마이크로튜브 반응기는 복수의 마이크로튜브를 포함하고, 복수의 마이크로튜브로부터의 제1 생성물 조성물은 튜브 반응기의 튜브의 한 유입구로 공급되며; 튜브 반응기는 복수의 튜브들을 포함하며; 마이크로튜브 반응기, 튜브 반응기, 또는 둘 모두에서의 최대 온도는 800℃ 미만이며; 마이크로튜브 반응기, 튜브 반응기, 또는 둘 모두에서의 최대 온도는 400℃ 이하이며; 마이크로튜브 반응기는 250 내지 10,000 m^2/m^3 의 단위 부피 당 전열면적을 가지며; 또는 마이크로튜브 반응기는 500 내지 10,000 m^2/m^3 의 단위 부피 당 전열면적을 갖는다.

[0101] 포스겐을 제조하는 장치는 마이크로튜브 반응기 및 튜브 반응기를 포함하되, 상기 마이크로튜브 반응기는 셀, 상기 셀 내에 위치한 마이크로튜브, 및 상기 셀 및 상기 마이크로튜브 사이에 위치한 냉각 매질을 포함하고, 이때, 상기 마이크로튜브는 0.1 내지 10 mm, 0.1 내지 6 mm, 0.5 내지 8 mm, 또는 0.5 내지 5 mm의 평균 직경, 공급물 주입구 및 생성 혼합물 유출구를 가지며; 그리고 상기 튜브 반응기는 셀, 상기 셀 내에 위치한 튜브, 상기 셀 및 상기 튜브 사이에 위치한 냉각 매질을 포함하고, 이때 상기 튜브는 마이크로튜브 보다 큰 평균 직경, 예를 들어 6 mm 초과 또는 10 mm 초과와 평균 직경, 공급물 주입구 및 생성 조성물 유출구를 가지며, 상기 마이크로튜브 반응기의 생성 혼합물 유출구는 상기 튜브 반응기의 공급물 주입구 안으로 넣어진다.

[0102] 전술한 장치의 구체적인 구현예에서, 다음 조건들 중 하나 이상이 적용될 수 있다: 일산화탄소 및 염소를 포스겐으로 전환하기에 효과적인 촉매는 마이크로튜브, 튜브 또는 둘 모두의 내벽에 배치되며; 일산화탄소 및 염소를 포스겐으로 전환하기에 효과적인 촉매는 촉매층으로서 마이크로튜브, 튜브 또는 둘 모두 내에 배치되며; 촉매는 농도 또는 활성도, 또는 둘 모두가 마이크로튜브, 튜브, 또는 둘 모두의 공급 말단으로부터 마이크로튜브, 튜브, 또는 둘 모두의 유출구 말단까지 변화하고, 변화량은 공급 말단에서 낮은 활성, 농도, 또는 둘 모두를 갖고 유출구 말단에서 상대적으로 높은 농도, 활성, 또는 둘 모두를 가지며; 마이크로튜브 반응기는 복수의 마이크로튜브를 포함하며; 복수의 마이크로튜브는 튜브 반응기의 한 주입구 안으로 넣어지며; 튜브 반응기는 복수의 튜브를 포함하며; 마이크로튜브 반응기는 250 내지 10,000 m^2/m^3 의 단위 부피 당 전열면적을 가지며; 또는 마이크로튜브 반응기는 500 내지 10,000 m^2/m^3 의 단위 부피 당 전열면적을 갖는다.

[0103] 또 다른 구현예에서, 관형 반응기에서 포스겐을 제조하는 방법은: 일산화탄소 및 염소를 포함한 공급물을 관형 반응기의 튜브 내에 배치된 촉매 위로 지나 보내서, 포스겐을 포함한 생성 조성물을 제조하는 단계를 포함하며, 이때 상기 튜브는 연속적이며, 공급 말단 및 유출구 말단을 포함하고, 상기 공급 말단의 튜브부는 0.1 내지 10 mm, 0.1 내지 6 mm, 0.5 내지 8 mm, 또는 0.5 내지 5 mm의 제1 길이의 직경을 갖는 마이크로튜브이고, 유출구 말단의 튜브부는 상기 마이크로튜브 보다 큰 직경을 갖는, 예를 들어 6 mm 초과, 또는 10 mm초과의 제2 길이를 가지며, 사염화탄소는 포스겐의 부피를 기준으로 생성 조성물 내에 0 내지 10 부피ppm의 양으로 존재한다.

[0104] 전술한 방법의 구체적인 구현예에서, 다음 조건들 중 하나 이상이 적용된다: 촉매는 튜브의 내벽 상에 배치되며; 촉매는 충전층으로서 튜브 내에 배치되며; 촉매는 농도 또는 활성도, 또는 둘 모두가 마이크로튜브, 튜브, 또는 둘 모두의 공급 말단으로부터 마이크로튜브, 튜브, 또는 둘 모두의 유출구 말단까지 변화하고, 선택적으로 평할 구배의 변화량은 공급 말단에서 낮은 활성, 농도, 또는 둘 모두를 갖고 유출구 말단에서 상대적으로 높은 농도, 활성, 또는 둘 모두를 가지며; 제1 길이를 갖는 복수의 튜브부는 연속적이며 제2 길이를 갖는 튜브

브루 안으로 넣어지며; 관형 반응기는 복수의 튜브들을 포함하며; 반응기의 최대 온도는 800℃ 미만이며; 반응기의 최대 온도는 400℃ 이하이며; 반응기는 250 내지 10,000 m²/m³의 단위 부피 당 전열면적을 가지며; 또는 반응기는 500 내지 10,000 m²/m³의 단위 부피 당 전열면적을 갖는다.

[0105] 포스젠을 제조하는 관형 반응기는 셸 및 상기 셸 내에 위치한 튜브, 상기 셸 및 상기 튜브 사이에 위치한 냉각 매질을 포함하며, 이때, 상기 튜브는 연속적이며 공급 말단 및 유출구 말단을 포함하고, 상기 공급 말단의 튜브부는 0.1 내지 10 mm, 0.1 내지 6 mm, 0.5 내지 8 mm, 또는 0.5 내지 5 mm의 제1 길이의 직경을 갖는 마이크로 튜브이고, 유출구 말단의 튜브부는 상기 마이크로튜브 보다 큰 직경을 갖는, 예를 들어 6 mm 초과, 또는 10 mm 초과,의 제2 길이를 갖는다.

[0106] 전술한 관형 반응기의 구체적인 구현예에서, 이어지는 조건들 중 하나 이상이 적용될 수 있다: 일산화탄소 및 염소를 포스젠으로 전환하기에 효과적인 촉매는 튜브의 내벽 상에 배치되며; 일산화탄소 및 염소를 포스젠으로 전환하기에 효과적인 촉매는 충전층으로서 튜브 내에 배치되며; 튜브의 내벽 상에 배치되거나 충전층으로서 튜브 내에 배치된 촉매는 농도 또는 활성도, 또는 둘 모두가 마이크로튜브, 튜브, 또는 둘 모두의 공급 말단으로부터 마이크로튜브, 튜브, 또는 둘 모두의 유출구 말단까지 변화하고, 선택적으로 평활 구배의 변화량은 공급 말단에서 낮은 활성, 농도, 또는 둘 모두를 갖고 유출구 말단에서 상대적으로 높은 농도, 활성, 또는 둘 모두를 가지며; 제1 길이를 갖는 복수의 튜브부는 연속적이며 제2 길이를 갖는 튜브부 안으로 넣어지며; 관형 반응기는 복수의 튜브를 포함하며; 관형 반응기는 250 내지 10,000 m²/m³의 단위 부피 당 전열면적을 가지며; 또는 반응기는 500 내지 10,000 m²/m³의 단위 부피 당 전열면적을 갖는다.

[0107] 이어지는 실시예들은 본원발명의 방법을 설명하기 위해 제공된다. 실시예들은 실례일 뿐이며 본원에 제시된 재료, 조건, 또는 공정 파라미터의 개시에 따라 제조된 장치를 한정하기 위함이 아니다.

[0108] 실시예

[0109] 출원인은 열 제거율이 튜브 직경과 반비례하고 튜브 최대 온도가 튜브 직경의 증가에 따라 증가한다는 것을 발견하였다(예를 들어, 외부 직경이 0.5인 튜브에서 수행된 실험실 규모의 작동으로부터 외부 직경이 2 인치인 공업적 튜브에서 수행함). 최대 튜브 온도 및 포스젠의 합성에서 형성된 사염화탄소 사이의 관계를 정량화하기 위하여, 1차원 모델을 Aspen custom modeler 에서 개발하여 공정 성능에 반응기 크기가 미치는 효과를 보여주었다.

[0110] 모델로서 하기 반응이 기재될 수 있다:

[0111] $\text{CO} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{COCl}_2$

[0112] 여기서, 반응기의 공급물은 CO 및 Cl₂의 혼합물을, 1:1의 CO 대 Cl₂의 몰비로 포함한다. 재료 및 에너지 보존 방정식에 대한 간단한 1차원 플러그 흐름 모델을 다음을 이용하여 기재하였다:

[0113] 무차원 형태의, 질량 통제 방정식(governing mass balance equation)(1):

$$\frac{dN_i^*(x)}{dx^*} = \frac{\text{Rate}(x) \times \rho_b \times \pi \times R^2 \times L}{N_1(0) + N_2(0)} \quad i = \text{CO}, \text{Cl}_2, \text{COCl}_2 \quad (1)$$

[0115] 반응기(2) 및 (3)의 플러그를 가로지르는 무차원 에너지 방정식:

$$\dot{m}C_{p,g} \frac{dT^*(x)}{dx^*} = -U \times 2 \times \pi \times R \times T^* - \frac{\Delta H_R \times \text{Rate}(x) \times \rho_b \times \pi \times R^2 \times L}{(T_{ref} - T_c)} \quad (2)$$

$$\text{Rate} = KP_{\text{CO}} \left[\frac{P_{\text{Cl}_2}}{AP_{\text{CO}} + P_{\text{COCl}_2}} \right]^{0.25} \quad (3)$$

[0118] 파라미터 추정을 개선하기 위하여, 상기 방정식 (1) 및 (2)을 무차원 형태로 변환하였다. 무차원 형태의 운동 방정식은 하기 (4), (5) 및 (6)이며

$$\log(K) = \frac{-k_{0,mod}}{T_c + T^*(T_{ref} - T_c)} + k_1 \quad (4) \quad \log(A) = \frac{-A_0}{T_c + T^*(T_{ref} - T_c)} + A_1 \quad (5)$$

$$k_{0,mod} = \frac{k_0 f^{0.8} \left(\frac{P}{20} \right)^{0.125}}{\left(\frac{Q}{50} \right)^{0.15}} \quad (6)$$

[0120] A는 반응 속도 상수이고, A_0 은 반응속도식에서 동력학적 파라미터이고, A_1 은 반응속도식에서 동력학적 파라미터이고, $C_{p,g}$ 는 가스의 비열용량(J/kg/K)이고, f 는 Cl_2 에 대한 Co 의 몰 비율이고, K 는 반응 속도 상수이고, k_0 은 반응 속도식에서 동력학적 파라미터이고, k_1 은 반응속도식에서 동력학적 파라미터이고, $k_{0,mod}$ 는 반응 속도식에서 동력학적 파라미터이고, L 은 반응기의 길이이고(m), P 는 압력이고(psig), N_i 는 몰 흐름 속도(mol/s)이고, N^* 는 정규화된 몰 흐름 속도(N_i/N_{total})(N_{total} 은 총 몰 흐름 속도임), R 은 내부 반경(m)이고, T_c 는 냉각수/벽 온도이며 유입구 공급물 온도와 동일한 것으로 추정되며(즉, $T_{in}=T_c$), T_{in} 은 주입구 온도(K)이고, T_{ref} 는 기준 온도(K)이고, T^* 는 정규화된 온도[($T-T_c$)/($T_{ref}-T_c$)]이고(T_{ref} 는 충분히 높은 기준 온도이며, 최근 시뮬레이션 연구에 따르면 700 K로 추정되었음), U 는 열 전달 계수(W/m²K)이고, ρ_b 는 부피 밀도(Kg/m³)이고, ΔH_R 은 반응 열의 변화(Joules)이고, Q 는 부피 흐름 속도(m³/s)이고, N_1 및 N_2 는 몰 흐름 속도(mol/s)이고, m 은 질량 흐름 속도(kg/s)이다.

[0122] 동력학적 파라미터의 추정치를 제공하기 위하여, 미국특허 제6,399,823호에서 더 구체적으로 기술된 반응기 셋업에서 실시예 1-9의 실험 세트를 수행하였고, 결과는 표 1에 보여진다. T_{exp} 는 실험 온도이다. SCCM은 1분 당 표준 입방 센티미터이다. 실시예들에서, $\Delta H_{R,c}$ 은 -108,784 J/mol이고, U 는 85.0 W/m²K이고, T_{ref} 는 700 K이고, $C_{p,g}$ 는 659 J/kg/K이고, ρ_b 는 477 kg/m³이다.

표 1

표 1			
실시예	Q (SCCM)	T _{in} (°C)	T _{exp} (°C)
1	100	80	113
2	100	100	144
3	250	100	171
4	150	120	198
5	50	160	185
6	250	220	306
7	175	220	286
8	250	160	270
9	250	300	378

[0124] 실시예 1 내지 9로부터 얻은 데이터 및 앞서 기술한 운동 방정식을 기초로, Aspen custom modeler 시뮬레이션 도구 내에서 뉴턴법에 근거한 최소제곱법(Newton's method based least square estimation procedure)을 이용하여 동력학적 파라미터를 추정하였다. 결정된 동력학적 파라미터는 표 2에서 보여지고, 동력학적 파라미터의 확인은 표 3에서 보여지며, 여기서 100 내지 175 SCCM의 부피 흐름 속도에 대하여 실험 온도가 모델 온도(T_{mode})와 비교된다.

표 2

표 2			
k_0	k_1	A_0	A_1
1648	1.786	10010	18.792

표 3

표 3				
$Q(\text{SCCM})$	$T_{\text{in}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{exp}} (^{\circ}\text{C})$	$T_{\text{model}} (^{\circ}\text{C})$	% 오차
100	300	344	342	-0.6
175	300	359	360	0.33

초기 확인을 실험실 규모에서, 실험 및 발전된 모델들 사이에서 연구한 후에, 대규모 공업적 단위에 대한 결과를 예측하기 위하여 상기 모델을 사용하였다. 스케일 업을 고려한 기본적인 케이스는 300℃의 유입구 온도 및 스케줄 160, 0.5인치 외부 직경 파이프에 대하여 250 SCCM의 흐름 속도와 일치한다. 기본적인 케이스에 대응하는 선속도는 외부 직경 파이프가 2인치 더 큰 것으로 추정된다. 7 피트 길이의 반응기에 대한 온도 프로파일을 시뮬레이션하기 위해 상기 모델을 사용하였다. 온도 프로파일의 비교는 도 30에서 보여지며, 여기서 점선은 0.5 인치의 외부 직경을 갖는 실험실 규모의 튜브이고, 실선은 2 인치의 외부 직경을 갖는 공업적 규모의 튜브이다.

도 30은 실험실 규모의 튜브의 스케일-업이 부적합하며, 튜브의 시작지점 근방에서 거의 100% 온도의 증가를 가져온다.

실험실 규모에서 미국특허 제6,399,823호에서 기술된 바와 같이 셋업된 반응기에서의 이러한 실험은 CCl_4 제도가 반응기 내에서 관찰된 최대 온도 증가와 관련될 수 있다는 것을 보여주며, 이어지는 방정식(7)의 변환 함수를 개발하였다:

$$\ln(\text{CCl}_4[\text{ppm}]) = 0.0049 * T_{\text{peak}}(K) - 1.817 \quad (7)$$

방정식 7은 포스젠 중에 사염화탄소의 양이 최대 온도(T_{peak})의 증가에 따라 지수적 방식(exponential manner)으로 증가한다고 예상한다. 유사한 관계가 유지된다고 가정하면, CCl_4 형성은 공업적 세팅에서 사용되는 경우에 실험실 규모에 비해 300% 초과로 증가할 것이다. 다시 말하면, 0.5 인치 외부 직경 튜브 반응기로부터 공업적 다관식 반응기에서 일반적으로 사용되는 2 인치 튜브로 스케일-업에 따라, 포스젠 중에 사염화탄소는 주어진 구동 조건의 세트에 대하여 실험실 규모에서 관찰된 값에 비해 4배를 초과하여 증가한다. 이러한 모델은 반응기 설계가 공업적 규모의 다관식 반응기에서 열 전달을 개선하도록 근본적인 설계 변화가 이루어지지 않는 이상, 포스젠 내의 사염화탄소가 스케일-업에 따라 수배 증가할 것이라는 우리의 주장을 명확하게 규명한다.

본원에 개시된 방법 및 반응기의 추가적인 구현예들은 하기에서 제시된다.

구현예 1: 카보네이트를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 포스젠 반응기 내에서 촉매의 존재 하에 일산화탄소 및 염소를 반응시켜서 포스젠을 포함하는 제1 생성물을 제조하는 단계; 및 상기 포스젠과 모노히드록시 화합물을 반응시켜서 상기 카보네이트를 제조하는 단계를 포함하며, 이때, 상기 제1 생성물 내에 사염화탄소가 포스젠 총 부피를 기준으로 0 내지 10 부피ppm의 양으로 존재하고; 상기 포스젠 반응기가 1 시간 당 2,000 kg 이상의 상기 제1 생성물을 제조할 수 있고; 상기 포스젠 반응기가 튜브, 쉘, 및 상기 튜브 및 상기 쉘 사이에 위치한 공간을 포함하고; 상기 촉매가 상기 튜브 내에 배치되고 냉각 매질이 상기 공간 내에 위치되거나, 또는 상기 촉매가 상기 공간 내에 배치되고 냉각 매질이 상기 튜브 내에 위치되고; 상기 튜브가 미니-튜브부 및 제2 튜브부; 상기 쉘 내에 동심원적으로 위치한 제1 동심원 튜브(concentric tube); 트위스트된 튜브; 내부 스캐폴드; 및 외부 스캐폴드 중 하나 이상을 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.

구현예 2: 구현예 1의 방법에 있어서, 상기 포스젠 반응기 내의 최고(peak) 온도가 800℃ 미만인, 카보네이트를 제조하는 방법.

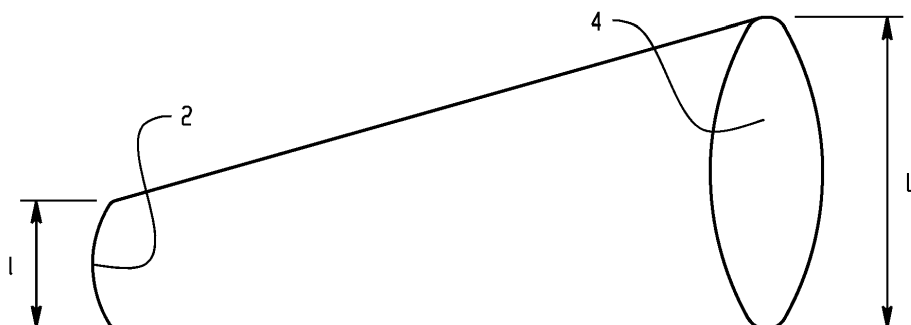
- [0135] 구현예 3: 구현예 1 또는 2에 있어서, 상기 포스젠 반응기 내의 최고 온도가 400℃ 미만인, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0136] 구현예 4: 구현예 1 내지 3 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 포스젠 반응기가 단위 부피 당 100 내지 10,000 m^2/m^3 의 전열면적을 갖는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0137] 구현예 5: 구현예 1 내지 4 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 튜브가 미니-튜브부 및 제2 튜브부를 포함하고,
- [0138] 상기 반응이:
- [0139] 상기 미니-튜브부 내에서 상기 일산화탄소 및 염소를 반응시켜서 제1 튜브 조성물을 제조하는 단계로서, 상기 미니-튜브가 0.1 내지 10 mm의 평균 내부 직경을 갖는 단계; 및 상기 제2 튜브부 내에서 상기 제1 튜브 조성물 중 적어도 일부를 반응시켜서 상기 제1 생성물을 제조하는 단계로서, 상기 제2 튜브부가 상기 미니-튜브에 비해 평균 직경이 더 큰 증가한 직경의 튜브(increased diameter tube)를 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0140] 구현예 6: 구현예 5에 있어서, 상기 증가한 직경의 튜브의 평균 내부 직경이 6 mm를 초과하는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0141] 구현예 7: 구현예 1 내지 4 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 튜브가 상기 쉘 내에 동심원적으로 위치한 상기 제1 동심원 튜브를 포함하며, 상기 제1 동심원 튜브가 50 mm 미만의 내부 직경을 가질 수 있는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0142] 구현예 8: 구현예 7에 있어서, 상기 제1 동심원 튜브가 다중-꽃잎 단면 형상(multi-petal cross-sectional geometry)을 갖는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0143] 구현예 9: 구현예 7 또는 8에 있어서, 상기 튜브가 상기 제1 동심원 튜브를 포함하고, 제2 동심원 튜브를 더 포함하고, 상기 제1 동심원 튜브 및 상기 제2 동심원 튜브가 상기 쉘 내에 위치되고, 냉각 매질이 상기 제2 튜브의 외벽 및 상기 쉘의 내벽 사이에 위치한, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0144] 구현예 10: 구현예 1 내지 4 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 튜브가 상기 트위스트된 튜브를 포함하고, 상기 트위스트된 튜브가 주직경 및 부직경을 갖고, 상기 주직경 대 상기 부직경의 비가 1:1 내지 20:1인, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0145] 구현예 11: 구현예 10에 있어서, 상기 트위스트된 튜브가 주직경 및 부직경을 갖고, 상기 주직경 및 상기 부직경이 서로 독립적으로 5 mm 이상이고 50 mm 미만일 수 있는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0146] 구현예 12: 구현예 10 또는 11에 있어서, 상기 트위스트된 튜브가 매끄러운 나선 형상, 톱니모양의(jagged) 나선 형상, 물결모양의(wavy) 형상, 볼록한(bulging) 형상, 또는 이들 중 하나 이상을 포함한 조합을 가지는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0147] 구현예 13: 구현예 1 내지 12 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 튜브가 내부 스캐폴드를 포함하고, 상기 내부 스캐폴드가 내부 인서트(insert) 및 내부 핀(fin) 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0148] 구현예 14: 구현예 13에 있어서, 상기 내부 인서트, 상기 내부 핀, 또는 둘 모두가 내부 스캐폴드 요소를 포함하고, 상기 내부 스캐폴드 요소가 수직 요소, 내부 요소, 각진(angled) 요소, 또는 이들 중 하나 이상을 포함한 조합을 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0149] 구현예 15: 구현예 1 내지 14 중 어느 한 항에 있어서, 상기 튜브가 상기 외부 스캐폴드를 포함하고, 상기 외부 스캐폴드가 외부 인서트 및 외부 핀 중 하나 또는 둘 모두를 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0150] 구현예 16: 구현예 15에 있어서, 상기 외부 인서트, 상기 외부 핀, 또는 둘 모두가 외부 스캐폴드 요소를 포함하고, 상기 외부 스캐폴드 요소가 나선형 요소, 환형 요소, 단추형(studded) 요소, 톱니형(serrated) 요소, 전선(wire) 요소, 절단 나선형 요소(cut helical element), 절단 환형 요소, 물결모양의 나선형 요소, 슬롯된(slotted) 물결모양의 나선형 요소, 슬롯된 나선형 요소, 또는 이들 중 하나 이상을 포함한 조합을 포함하는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0151] 구현예 17: 구현예 1 내지 16 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 촉매의 농도, 활성도, 또는 둘 모두가 상기 튜브의 공급 말단으로부터 상기 튜브의 유출구 말단으로 변하고, 이때, 변화량이 상기 공급 말단에서 낮은 활성도, 농도 또는 둘 모두로부터 상기 유출구 말단에서 높은 활성도, 농도, 또는 둘 모두로 이어지는, 카보네

이트를 제조하는 방법.

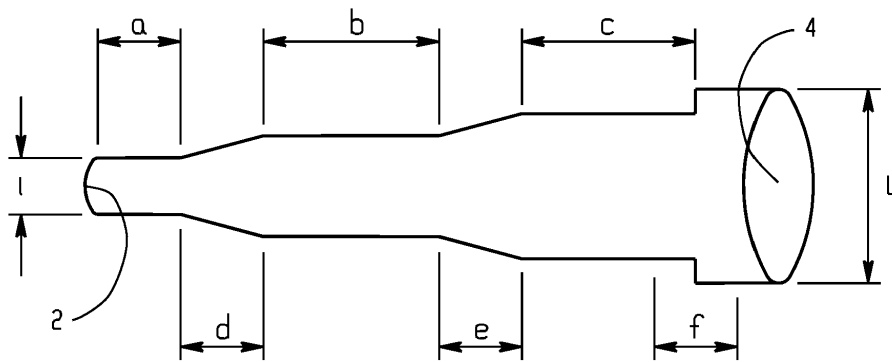
- [0152] 구현예 18: 구현예 1 내지 17 중 어느 한 구현예에 있어서, 포스겐 반응기가 4,000 kg/hr 이상, 더 구체적으로 4,000 내지 13,000 kg/hr 또는 4,000 내지 9,000 kg/hr의 생성물을 제조할 수 있는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0153] 구현예 19: 구현예 1 내지 18 중 어느 한 구현예에서 있어서, 상기 튜브가 50 mm 미만 또는 40 mm 이하의 내부 직경을 갖는, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0154] 구현예 20: 구현예 1 내지 19 중 어느 한 구현예에서 있어서, 상기 튜브가 내부 스캐폴드를 포함하고, 이때, 상기 내부 스캐폴드가 수직 요소(64)를 포함하고, 여기서 적어도 1종의 요소 말단이 상기 내부 튜브 내벽(60)의 접점(62)의 접선에 대하여 수직인, 카보네이트를 제조하는 방법.
- [0155] 구현예 21: 구현예 1 내지 20 중 어느 한 구현예의 방법에서 사용되는 반응기.
- [0156] 일반적으로, 본 발명은 대안적으로, 본원에 개시된 임의의 적절한 성분을 포함하거나, 이들로 이루어지거나, 이들로 필수적으로 이루어질 수 있다. 이들은 추가적으로 또는 대안적으로 선행 기술의 조성물에 사용되거나 또는 그렇지 않으면 본 발명의 기능 및/또는 목적의 달성에 필요하지 않은 임의의 성분, 물질, 구성 요소, 보조제 (adjuvant) 또는 물질(species)을 전혀 함유하지 않거나, 실질적으로 함유하지 않도록 배합할 수 있다.
- [0157] 본원에 개시된 모든 범위는 종점(end point)를 포함하고, 상기 종점은 독립적으로 서로 조합될 수 있다 (예를 들어, "25 중량% 이하"의 범위 또는 더 구체적으로 5 중량% 내지 20 중량%"는 각 종점 및 "5 중량% 내지 25 중량%" 등의 범위의 모든 중간값을 포함한다). 또한, 본원의 용어 "제1", "제2" 등은 임의의 순서, 수량 또는 중요도를 표시하는 것이 아니라, 일 요소를 다른 요소로부터 구별하기 위해 사용된다. 본원의 용어 단수 형태 및 "상기"는 수량의 한정을 표시하는 것이 아니고, 본원에서 달리 기재하거나 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, 단수형 및 복수형을 모두 포함하는 것으로 해석된다. "또는"은 본 명세서에서 달리 기재하거나 문맥상 명백히 모순되지 않는 한, "및/또는"을 의미한다. 본 명세서 전체에 걸쳐 "일 구현예", "다른 구현예", "구현예", 등에 대한 언급 내용은 기 구현예와 관련하여 설명된 특정 요소(예를 들면, 구성, 구조, 및/또는 특성)가 본 명세서에서 설명된 적어도 하나의 구현예에 포함되며 다른 구현예에는 존재하거나 존재하지 않을 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 설명된 요소는 다양한 구현예에서 임의의 적절한 방식으로 결합될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.
- [0158] 본원에서 인용된 모든 참조문헌들은 그들의 전부가 참조로서 본원의 일부로서 포함된다.
- [0159] 특정 구현예들을 설명하였으나, 현재 예상되지 않거나 예상되지 않을 수 있는 대안, 수정, 변경, 향상 및 실질적 균등물이 출원인 또는 당해 기술 분야의 통상의 기술자에게 떠오를 수 있다. 따라서, 출원되고 보정될 수 있는 첨부된 특허청구범위는 이러한 모든 대안, 수정, 변경, 향상 및 실질적 균등물을 포함하는 것을 의도한다.
- [0160] 본 명세서는 2014년 2월 4일에 출원된 유럽특허출원 EP14382035, 2014년 2월 4일에 출원된 유럽특허출원 EP14382038, 2014년 2월 4일에 출원된 유럽특허출원 EP14382036, 2014년 2월 4일에 출원된 유럽특허출원 EP14382037에 대한 우선권을 향유하며, 이들 모두는 그들의 전부가 참조로서 본원에 포함된다.

도면

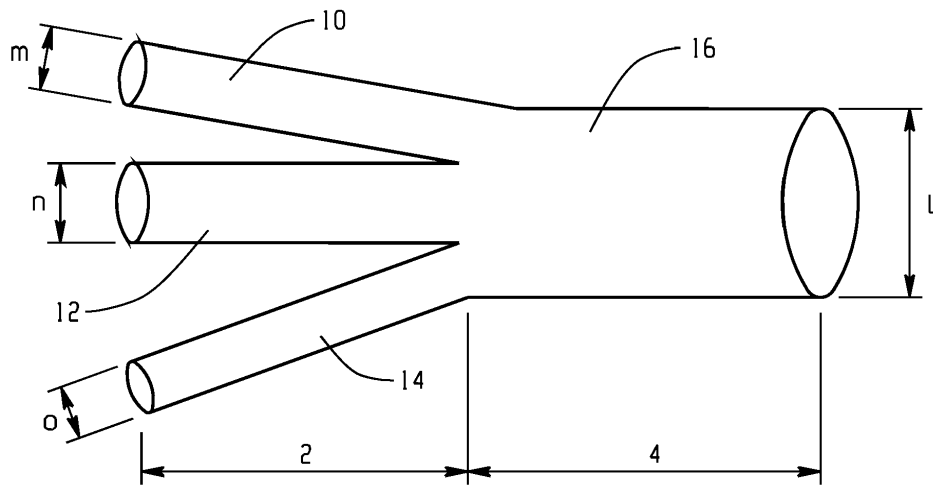
도면1



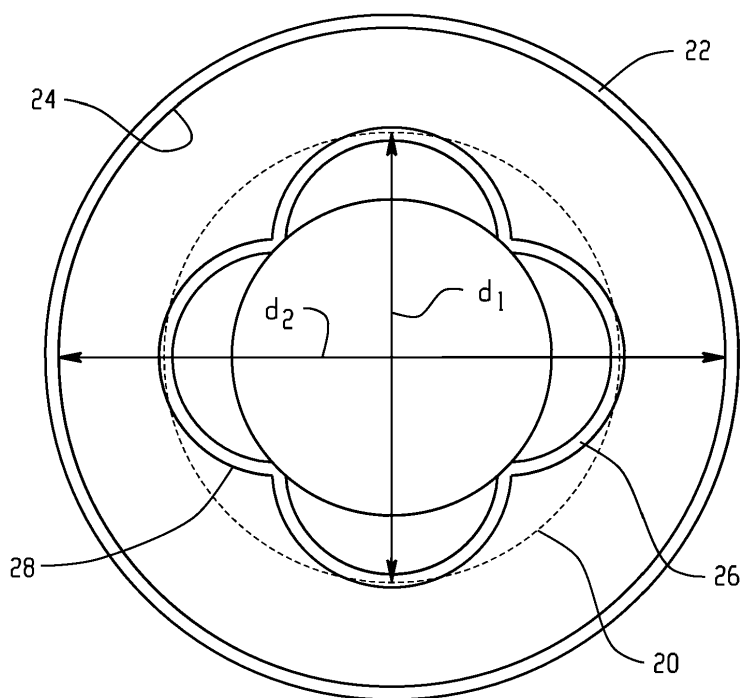
도면2



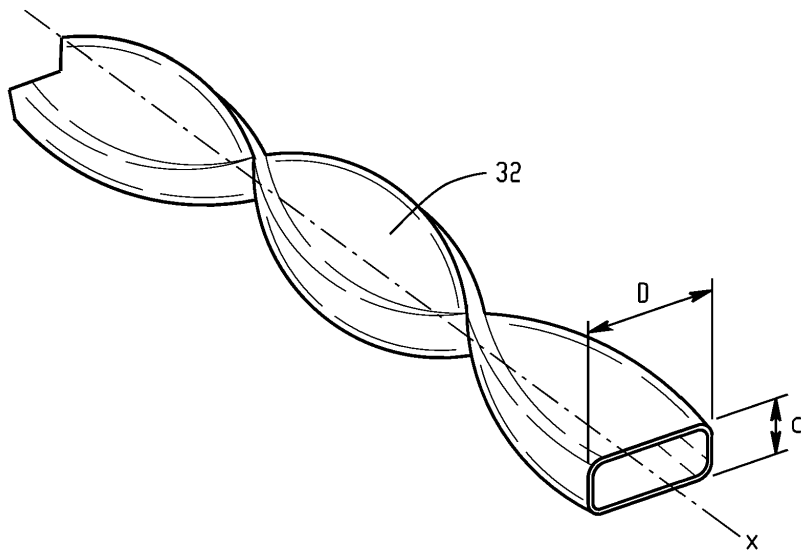
도면3



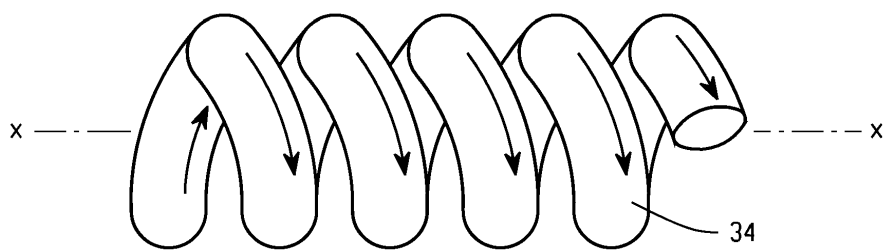
도면4



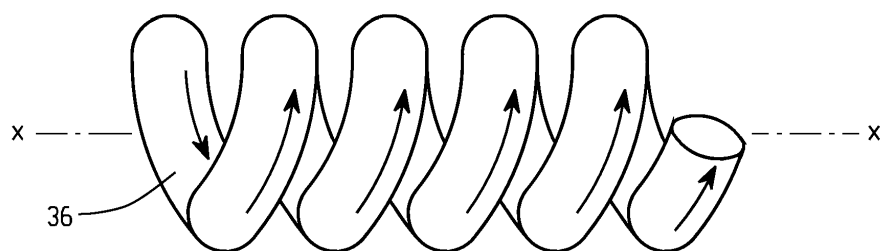
도면5



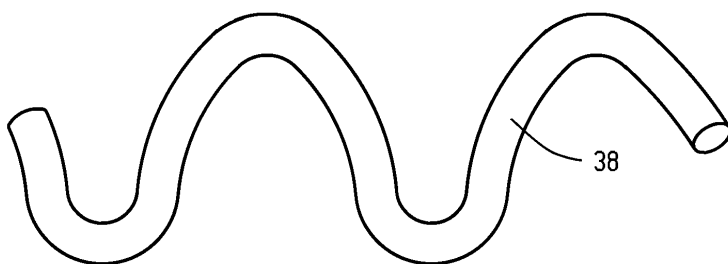
도면6



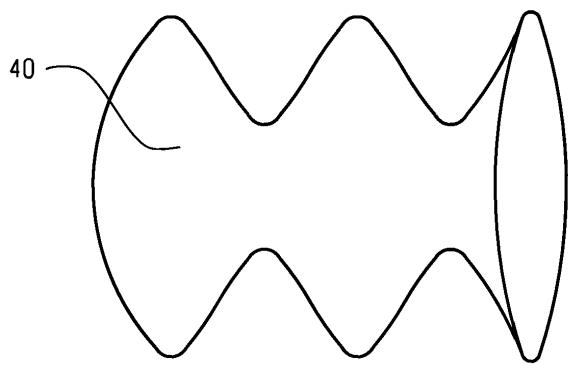
도면7



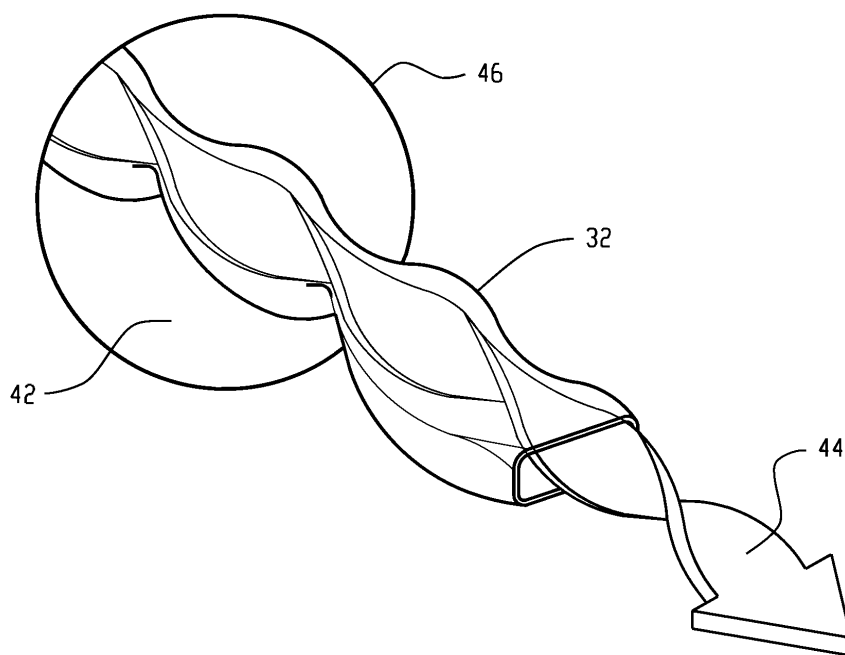
도면8



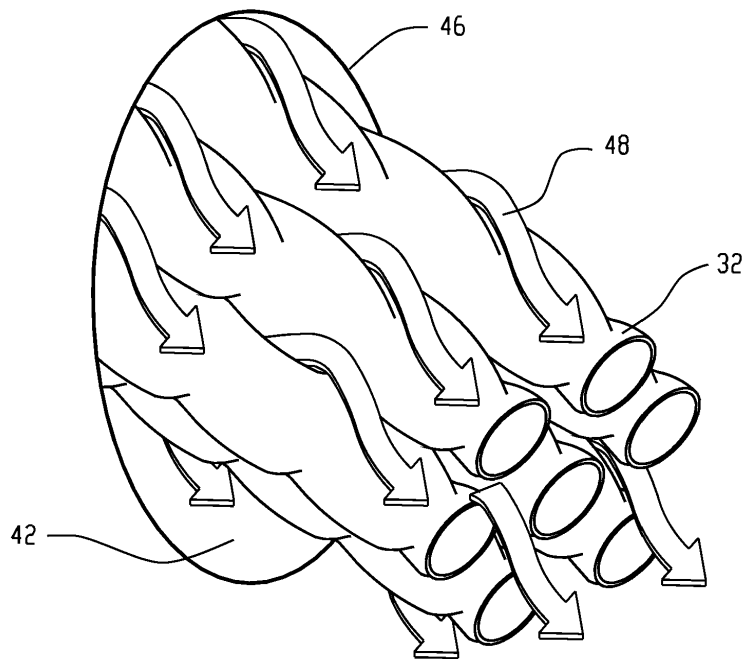
도면9



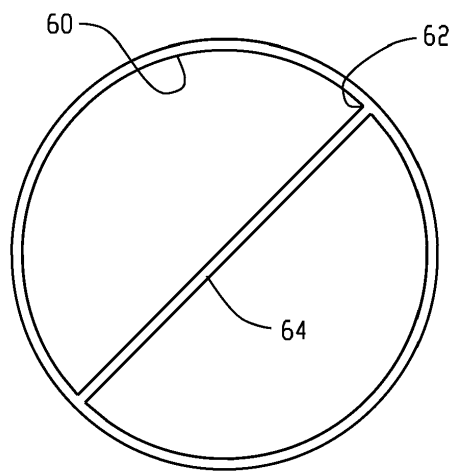
도면10



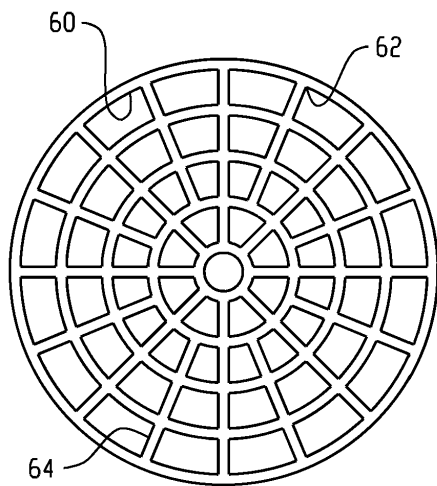
도면11



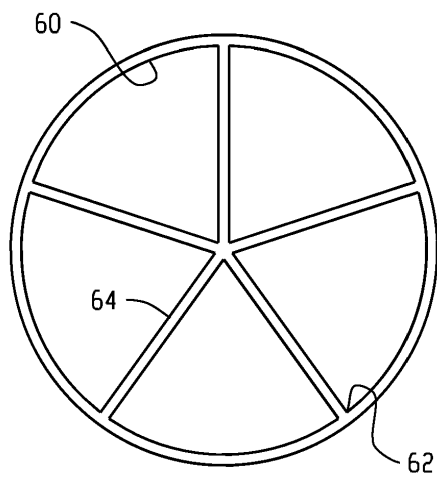
도면12



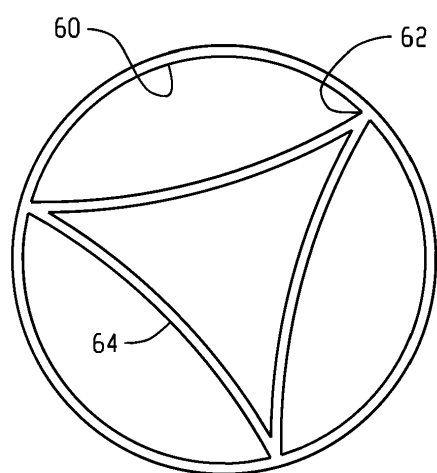
도면13



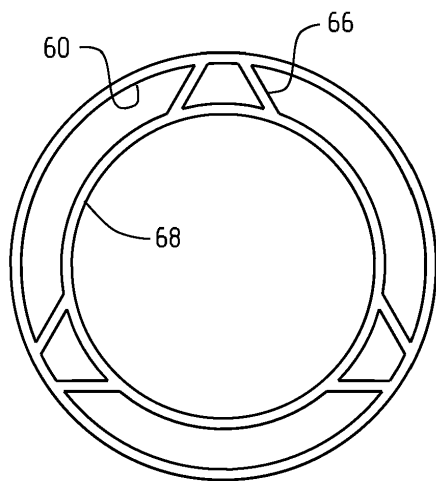
도면14



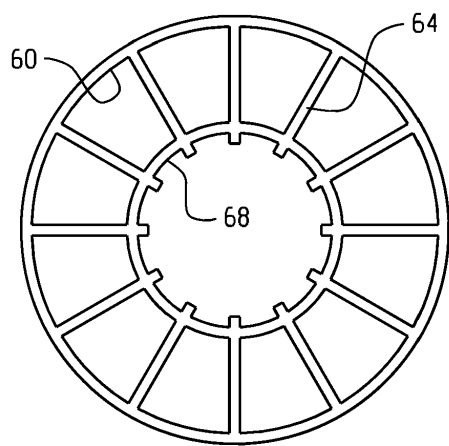
도면15



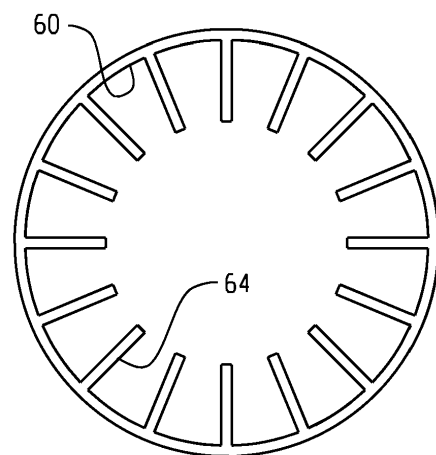
도면16



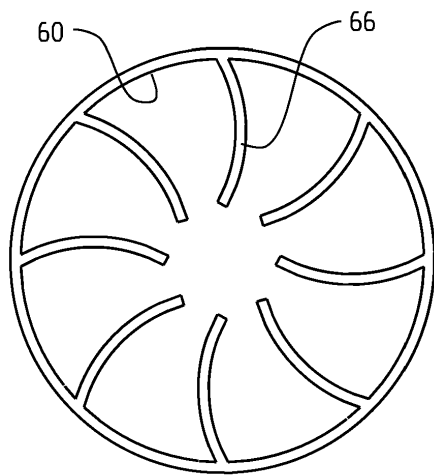
도면17



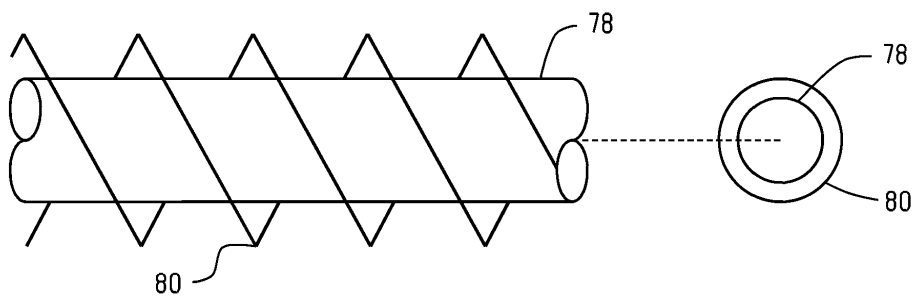
도면18



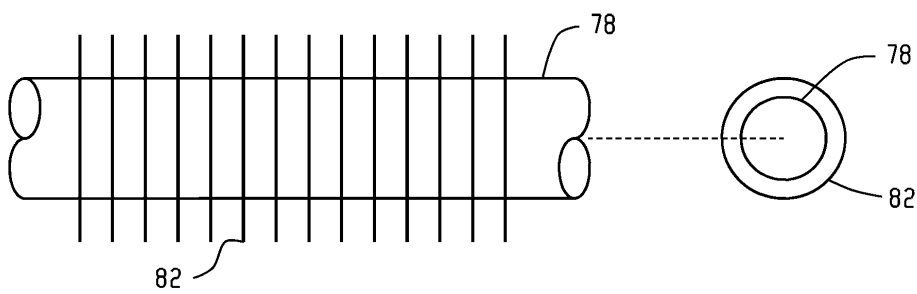
도면19



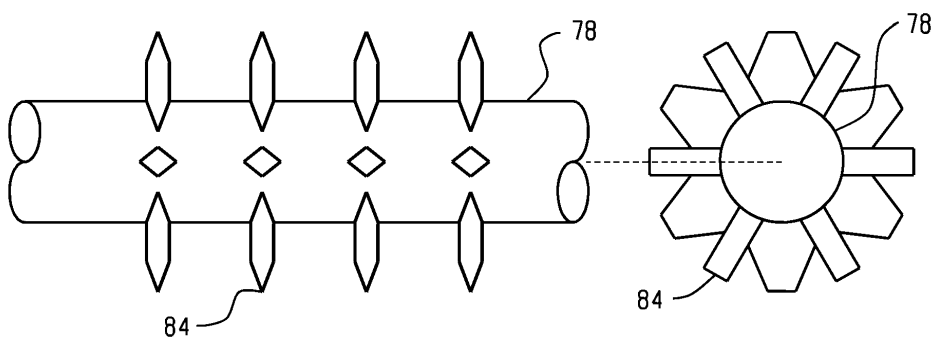
도면20



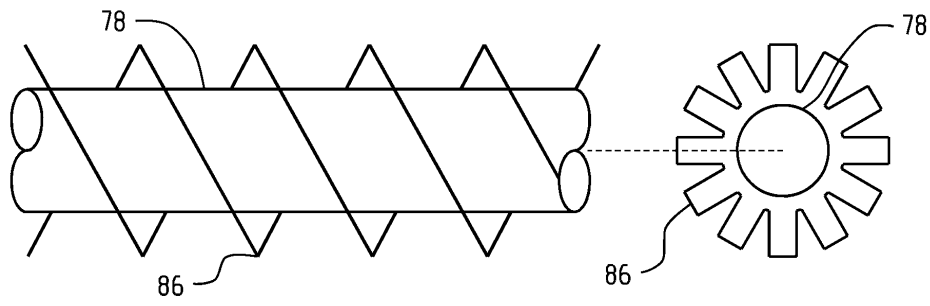
도면21



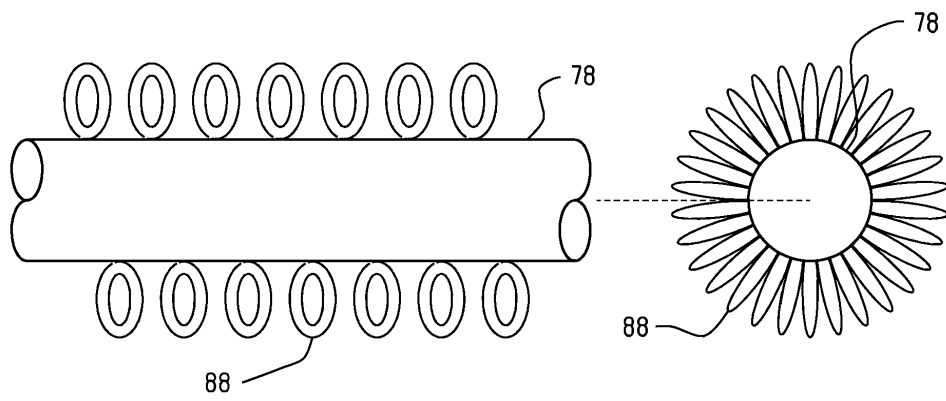
도면22



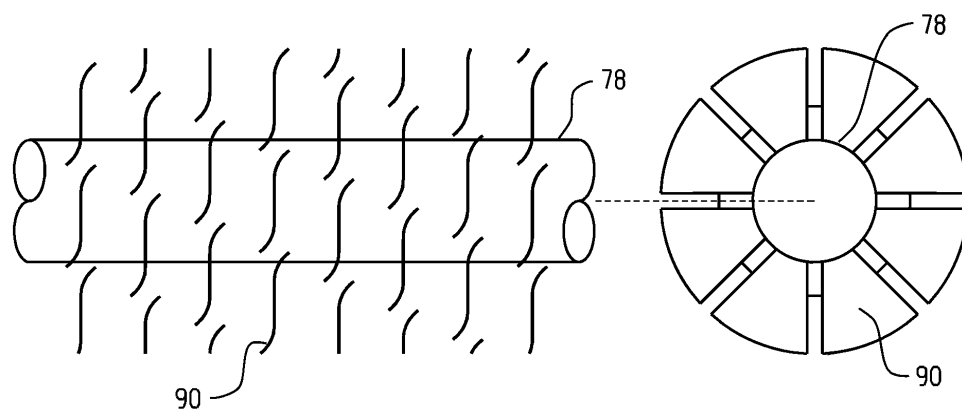
도면23



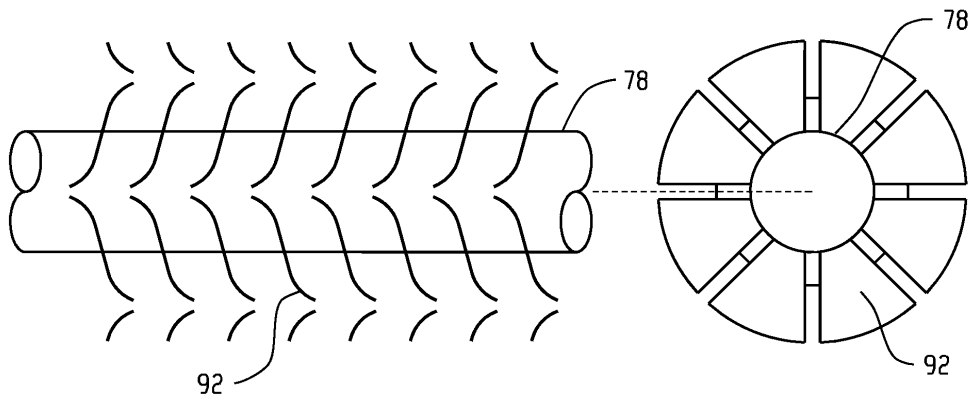
도면24



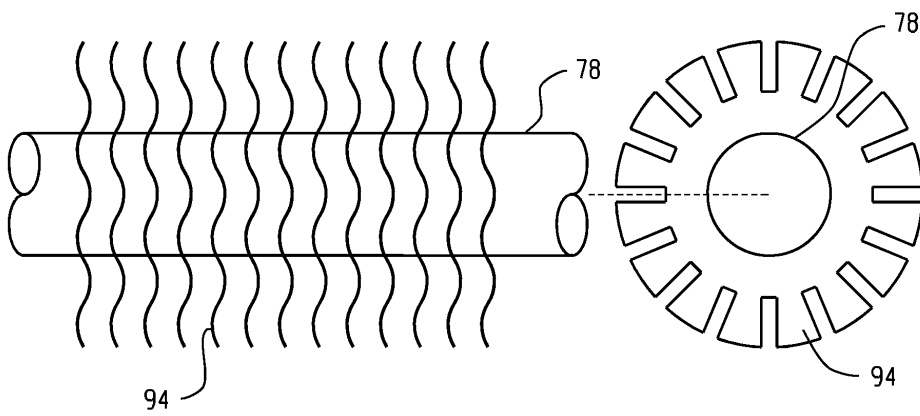
도면25



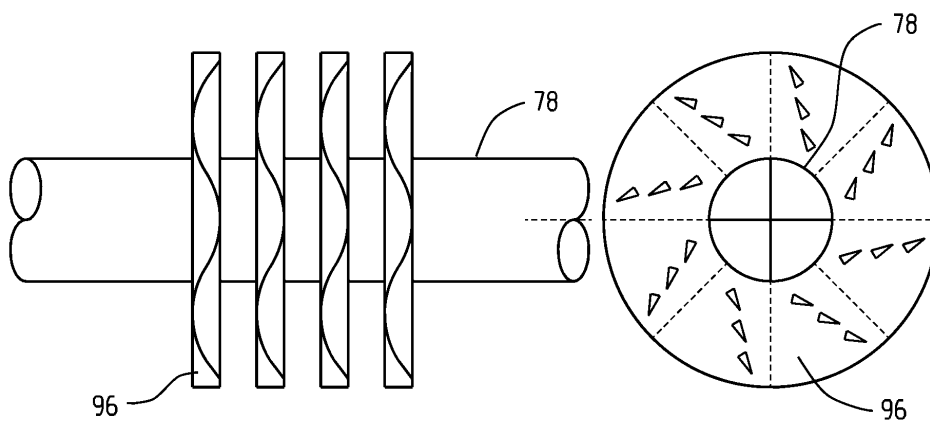
도면26



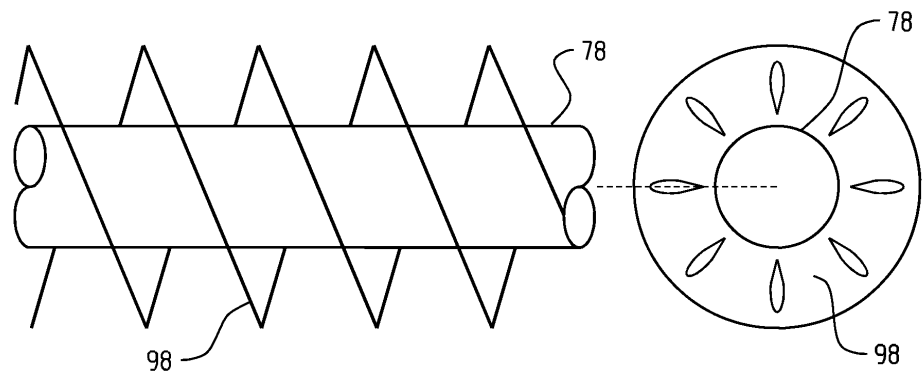
도면27



도면28



도면29



도면30

