

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6153525号
(P6153525)

(45) 発行日 平成29年6月28日(2017.6.28)

(24) 登録日 平成29年6月9日(2017.6.9)

| | |
|---------------|-------------------------|
| (51) Int.Cl. | F 1 |
| CO 1 B 32/80 | (2017.01) CO 1 B 32/80 |
| CO 7 C 263/18 | (2006.01) CO 7 C 263/18 |
| BO 1 D 61/00 | (2006.01) BO 1 D 61/00 |
| BO 1 D 53/22 | (2006.01) BO 1 D 53/22 |
| CO 7 C 265/00 | (2006.01) CO 7 C 265/00 |

請求項の数 18 (全 23 頁) 最終頁に続く

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2014-525357 (P2014-525357) |
| (86) (22) 出願日 | 平成24年6月15日 (2012.6.15) |
| (65) 公表番号 | 特表2014-529565 (P2014-529565A) |
| (43) 公表日 | 平成26年11月13日 (2014.11.13) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/EP2012/061395 |
| (87) 國際公開番号 | W02013/026591 |
| (87) 國際公開日 | 平成25年2月28日 (2013.2.28) |
| 審査請求日 | 平成26年12月25日 (2014.12.25) |
| (31) 優先権主張番号 | 11178124.1 |
| (32) 優先日 | 平成23年8月19日 (2011.8.19) |
| (33) 優先権主張國 | 歐州特許庁 (EP) |

| | |
|-----------|--|
| (73) 特許権者 | 500030150 ハンツマン・インターナショナル・エルエルシー |
| | アメリカ合衆国ユタ州84108, ソルト ・レイク・シティ, ハンツマン・ウェイ 500 |
| (74) 代理人 | 100140109 弁理士 小野 新次郎 |
| (74) 代理人 | 100075270 弁理士 小林 泰 |
| (74) 代理人 | 100101373 弁理士 竹内 茂雄 |
| (74) 代理人 | 100118902 弁理士 山本 修 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】ホスゲンと塩化水素とを含む流体ストリームからホスゲンと塩化水素を分離する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームを少なくとも第1と第2の流体ストリームに分離する方法であって、

前記第1の流体ストリームが、塩化水素が濃縮されホスゲンが低減されたガストリームであり、前記第2の流体ストリームが、塩化水素が低減されホスゲンが濃縮されたストリームであり、

前記分離が、前記初期流体ストリームを膜分離ユニットに供給することによって行われ、前記膜分離ユニットによって、前記初期流体ストリームが前記第1と前記第2の流体ストリームに分離される、上記方法。

【請求項 2】

前記膜分離ユニットが、セラミック膜、ガラス膜、炭素膜、金属膜、ハイブリッド膜、または高分子膜を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

前記膜分離ユニットが、炭素ベース膜、炭化ケイ素膜、ポリイミド膜、PEEK膜、ゼオライト膜、またはパーフルオロポリマーをベースとする膜を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

前記膜分離ユニットが、ポリイミド膜を有する、請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

10

20

前記初期流体ストリームがガスストリームである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 6】

前記第 2 の流体ストリームがガスストリームである、請求項 5 に記載の方法。

【請求項 7】

前記初期流体ストリームが液体ストリームである、請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

前記第 2 の流体ストリームが液体ストリームである、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

アミンのホスゲン化によってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させる方法であって、

アミンとホスゲンを含む反応混合物をホスゲン化反応器に供給する工程；

前記反応混合物中のアミンとホスゲンを対応するイソシアネート成分と塩化水素に少なくともある程度転化させることによって、前記イソシアネート成分、ホスゲン、および塩化水素を含む液体イソシアネートストリームを得る工程；

前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を除去することによって、ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームを得る工程；

前記初期流体ストリームから塩化水素の少なくとも一部を抜き取る工程、

を含み、前記抜き取る工程が、請求項 1 ~ 8 のいずれかによる方法を含む、上記方法。

【請求項 10】

アミンのホスゲン化によってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させる方法であって、

アミンとホスゲンを含む反応混合物をホスゲン化反応器に供給する工程；

前記反応混合物中のアミンとホスゲンを対応するイソシアネート成分と塩化水素に少なくともある程度転化させることによって、前記イソシアネート成分、ホスゲン、および塩化水素を含む液体イソシアネートストリームを得る工程；

前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を除去することによって、ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームを得る工程；

前記初期流体ストリームから塩化水素の少なくとも一部を抜き取る工程、

を含み、前記抜き取る工程が、請求項 1 ~ 6 のいずれかによる方法を含み、前記初期流体ストリームがガスストリームである、上記方法。

【請求項 11】

前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を除去する工程が、前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部をガス状混合物として除去する工程；前記ガス状混合物を少なくともある程度凝縮させることによって、液状中間体混合物とガスストリームである前記初期流体ストリームを得る工程；ガスストリームである前記初期流体ストリームを使用して前記膜分離ユニットに供給する工程；を含む、請求項 9 または 10 に記載の方法。

【請求項 12】

膜分離ユニットの第 2 の流体ストリームを凝縮させ、液状中間体混合物とブレンドする、請求項 11 に記載の方法。

【請求項 13】

前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を除去する工程が、前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部をガス状混合物として除去する工程；前記ガス状混合物を少なくともある程度凝縮させることによって、液状中間体混合物と

10

20

30

40

50

ガス状中間体混合物を得る工程；ガス状中間体混合物及び／又は液状中間体混合物の溶媒と共に蒸留及び／又はストリッピング及び／又は洗浄して、塩化水素とホスゲンを含むガス状ベント混合物を得る工程；および、該ガス状ベント混合物を初期流体ストリームとして使用して前記膜分離ユニットに供給する工程；を含む、請求項9に記載の方法。

【請求項 14】

前記凝縮工程が、ガス状混合物を20～60 の範囲の温度に冷却する工程を含む、請求項11～13のいずれかに記載の方法。

【請求項 15】

前記凝縮工程が、ガス状混合物を-40～20 の範囲の温度に冷却する工程を含む、請求項11～14のいずれかに記載の方法。 10

【請求項 16】

膜分離ユニットの第1の流体ストリームを、溶媒と共に蒸留及び／又はストリッピング及び／又は洗浄することによって、第1の流体ストリーム中のホスゲンの含量をさらに減少させる、請求項11～15のいずれかに記載の方法。

【請求項 17】

アミンとホスゲンの前記反応混合物がさらに溶媒を含む、請求項10～16のいずれかに記載の方法。

【請求項 18】

前記初期流体ストリームがさらに前記溶媒の少なくとも一部を含む、請求項17に記載の方法。 20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アミンのホスゲン化によってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法に関する。本発明は特に、このような方法の流出物ストリーム中の塩化水素とホスゲンの精製及び／又は分離に関する。

【背景技術】

【0002】

ホスゲンを使用してアミンをイソシアネートに転化させる方法においては、当業界でよく知られているように、ホスゲン化プロセスでは一般に過剰のホスゲンが使用されること、あるいは、ホスゲン化は通常、反応混合物中の全てのホスゲンを消費するわけではなく、その一方でアミン基のイソシアネート基への転化によって塩化水素が得られることが欠点である。したがって反応混合物は通常、ガス状であろうと液状であろうと（たとえば全ての成分が溶媒中に溶解）、ホスゲンと塩化水素を含む。 30

【0003】

塩化水素は反応混合物から分離される場合が多く、もし塩化水素がそのままなる使用のニーズに適合するよう精製されるならば、他のプロセスにおいて、あるいは再循環ストリームとして使用することができる。

【0004】

塩化水素からホスゲンを除去する（たとえば欧州特許出願第1575906号に記載のように）必要のある場合が多い。 40

【先行技術文献】

【特許文献】

【0005】

【特許文献1】欧州特許出願第1575906号

【発明の概要】

【0006】

本発明の目的は、ホスゲンと塩化水素とを含む流体ストリームからホスゲンと塩化水素を分離する方法であって、エネルギー消費の点でより費用のかからない方法を提供するこ 50

とである。本発明の方法は規模の縮小を果たすことができ、さらに、塩化水素からホスゲンを効率的に分離するのに、吸収塔、ストリッピング塔、および蒸留塔などを使用する必要を無くすことさえできる。本発明の方法は、連続運転におけるホスゲンと塩化水素の分離の収率及び／又は効率を向上させることができる。

【0007】

本発明に従ってホスゲンから塩化水素を分離する方法は、設計がそれほど複雑ではなく、装置コスト及び／又は装置の据え付けコストがより少なくて済み、そしてホスゲンから塩化水素を除去する従来の方法と比較して、使用する上でそれほど複雑ではない。

【0008】

本発明の第1の態様によれば、ホスゲンと塩化水素とを含む初期流体ストリームを少なくとも第1と第2の流体ストリームに分離する方法が提供され、ここで該第1の流体ストリームは、塩化水素が濃縮されホスゲンが低減されたガスストリームであり、該第2の流体ストリームは、塩化水素が低減されホスゲンが濃縮されたストリームである。分離は、初期流体ストリームを膜分離ユニットに供給することによって行われ、膜分離ユニットが、初期流体ストリームを第1と第2の流体ストリームに分離する。10

【0009】

膜分離ユニットには少なくとも1つの流入手段 (inflow means) と少なくとも2つの流出物流出手段 (effluent outflow means) が装備されており、膜分離ユニットが少なくとも1つの分離セルを含み、各セルが供給ストリームと2つのアウトプットストリームを有していて、そのうちの1つが分離セルの保持ストリーム (retentate) であり、もう1つが分離セルの透過ストリーム (permeate) である。20

各セルにおいて、ホスゲンと塩化水素とを含む流体を、セル中に存在する膜の一方の側〔保持側 (retentate side)〕と接触させる。このとき膜は、供給ストリーム中の成分の1種以上に対して透過性である。成分の幾らかの少なくとも一部が、膜を通過して膜の他方の側〔透過側 (permeate side)〕に進み、これによってセルの透過ストリームが形成される。膜を通らない他の成分がセルの保持ストリームを形成する。

流体のある成分に対して膜が半透過性であってよい（すなわち、供給ストリーム中の全成分の一部が膜を通過し、他の部分が膜を通過しない）。

ホスゲンより塩化水素に対する透過性のほうが高い膜を選択することによって、セルの透過物は、供給物より多くの塩化水素、および供給物より少ないホスゲンを含む。したがって、塩化水素が濃縮されホスゲンが低減された透過物が得られる。塩化水素が濃縮されホスゲンが低減された透過物はガスストリームである。30

【0010】

保持ストリームは、液状またはガス状であってよく、供給ストリームより多いホスゲン、および供給ストリームより少ない塩化水素を含む。したがって、塩化水素が低減されホスゲンが濃縮された保持ストリームが得られる。

必要に応じて、保持ストリーム及び／又は透過ストリームの一部を再循環し、それを膜分離ユニットの流入側に戻すために初期流体ストリームとブレンドすることもできる。

【0011】

初期流体ストリーム（必要に応じてガス状である）を、少なくとも1つの流入手段を介して膜分離ユニットに供給する。第1と第2の流体ストリームが、それぞれ第1と第2の流出物流出手段を介して膜分離ユニットを出る。40

【0012】

膜分離ユニットが分離セルを1つだけ含む場合は、初期流体ストリームがこの1つの分離セルの供給ストリームとして使用され、このセルの透過ストリームが第1の流体ストリームをもたらし、このセルの保持ストリームが第2の流体ストリームをもたらす。

【0013】

膜分離ユニットが1つより多い分離セルを含む場合は、これらのセルを互いに並列に連結することができる。すなわち、初期流体ストリームが全ての分離セルの供給ストリームとして使用され、これらセルの透過ストリームが合流して第1の流体ストリームをもたらす。50

し、これらセルの保持ストリームが合流して第2の流体ストリームをもたらす。これとは別に、1つより多いこれらセルを直列に連結することもできる。膜分離ユニットの最も単純な形では、初期流体ストリームが直列連結されたNセルの第1のセルの供給ストリームとして使用され、後続する各セルの供給ストリームがその前のセルの保持ストリームである。第1の流体ストリームは、セルの全透過ストリームの合流ストリームであるが、第2の流体ストリームは、直列連結された最後のセルの保持ストリームである。これとは別に、初期流体ストリームが直列連結されたNセルの第1のセルの供給ストリームとして使用され、後続する各セルの供給ストリームがその前のセルの保持ストリームまたは透過ストリームである、という形もある。第1と第2の流体ストリームは、直列の終端におけるセルの透過ストリーム及び／又は保持ストリームの適切な合流ストリームである。第1の流体ストリームは、直列の終端におけるセルの透過ストリームの合流ストリームであるのが好ましいが、第2の流体ストリームは、直列の終端におけるセルの保持ストリームの合流ストリームであるのが好ましい。

【0014】

言うまでもなく、1つより多い直列の分離セルを並列に配置することができる。すなわち、初期流体ストリームが各直列の第1の分離セルの供給ストリームとして使用され、直列のそれぞれが、第1と第2の流体ストリームの一部をもたらす。流体が気相である場合は、後続するセル間でのガス状流体の凝縮を防ぐために、必要に応じて対策をとることができる。たとえば、連続したセルの間に凝縮器または加熱器を取り付けることができる。これとは別に、あるいは追加的に、セル自体を温度制御することもできる（たとえば、セルに加熱手段及び／又は冷却手段を取り付けることができる）。

【0015】

したがって、初期流体ストリーム中に存在するホスゲンと塩化水素の部分的な分離を達成することができる。

適切な膜は、セラミック膜、ガラス膜、炭素膜、金属膜、ハイブリッド膜、または高分子膜であって、膜は多孔質または非多孔質である。炭素ベース膜、炭化ケイ素膜、ポリイミド膜、P E E K 膜、ゼオライト膜、またはパーフルオロポリマーをベースとする膜を使用するのが好ましい。

【0016】

言うまでもなく、ホスゲンに対してより透過性が高くて、塩化水素に対してより透過性が低い膜を使用することもでき、これにより同様の効果が得られる。

使用される单一の膜もしくは複数の膜は、ある成分（好ましくは塩化水素）に対する透過性のほうが他の成分（好ましくはホスゲン）に対する透過性より高いので、膜に対してより透過性である成分がより容易に膜を通過する。この成分の透過を向上させるために、膜の両側間に圧力差を加えるのが好ましい。この圧力差は1～50バール（絶対圧）の範囲であるのが好ましい。場合により、膜の保持側での圧力が大気圧より高い一方で、膜の透過側での圧力が大気圧より低い（すなわち、透過側に減圧が加えられる）。保持側に1.2～4baraの範囲の大気圧超の圧力を加えるのが好ましいのに対して、透過側には0.1～0.9バール（絶対圧）の減圧を加えるのが好ましい。

【0017】

膜を通過した成分の抜き取りを容易にするため、場合により、单一の膜もしくは複数の膜の透過側にスイープガスを供給する。適切なスイープガスは、窒素、スチーム、または他のガス（たとえば、減圧下で操作するときはモノクロロベンゼン）である。全体的な製造方法の成分の1種以上に対する溶媒として作用する1種以上のスイープガスを使用することで、さらなる利点を得ることができる。

【0018】

幾つかの実施態様によれば、初期流体ストリームは液体ストリームであってよい。幾つかの実施態様によれば、第2の流体ストリームは液体ストリームであってよい。

液体ストリームである初期流体ストリームは、液体形態の他の成分〔たとえば、水または他の溶媒（たとえば、モノクロロベンゼン、1,2-ジクロロベンゼン、1,3-ジク

10

20

30

40

50

ロロベンゼン、もしくは1，4-ジクロロベンゼン)]をさらに含んでよい。言うまでもなく、工業的なプロセスストリームには、さらに他の成分が存在してよい(たとえばフェニルイソシアネート)。

【0019】

プロセス設定および膜分離ユニットに使用される膜の種類に応じて、これら他の液体成分为、本発明の方法によって得られる第1及び/又は第2の流体ストリーム中に存在してよい。初期流体ストリーム中に水が存在する場合、塩化水素は酸の形態(すなわち塩酸)で存在すると思われる。

【0020】

幾つかの実施態様によれば、初期流体ストリームはガスストリームであってよい。10
幾つかの実施態様によれば、第2の流体ストリームはガスストリームであってよい。

ガスストリームである初期流体ストリームは、ガス形態の他の成分〔たとえば、水蒸気またはガス形態の他の溶媒(たとえば、モノクロロベンゼン、1，2-ジクロロベンゼン、1，3-ジクロロベンゼン、もしくは1，4-ジクロロベンゼン)]をさらに含んでよい。プロセス設定および膜分離ユニットに使用される膜の種類に応じて、これら他のガス体成分为、本発明の方法によって得られる第1及び/又は第2の流体ストリーム中に存在してよい。

【0021】

ホスゲンと塩化水素のどちらか一方に対して実質的に不透過性である膜を選択するのが最も好ましい。膜に対して実質的に不透過性である成分の部分的もしくは完全な除去を達成することができる。代表的な膜は、セラミック膜、ガラス膜、炭素膜、金属膜、ハイブリッド膜、または高分子膜であって、膜は多孔質または非多孔質である。炭素ベース膜、炭化ケイ素膜、ポリイミド膜、P E E K 膜、ゼオライト膜、任意のパーカーフルオロポリマー-ベース膜、またはポリジメチルシロキサン(P D M S)膜を使用するのが好ましい。20

【0022】

本発明の第2の態様によれば、アミンをホスゲン化することによってアミンを対応するイソシアネート成分为転化させるための方法が提供される。この方法は、アミンとホスゲンを含む反応混合物をホスゲン化反応器に供給する工程；前記反応混合物中のアミンとホスゲンを、対応するイソシアネート成分为塩化水素に少なくとも部分的に転化させる工程、これにより前記イソシアネート成分为、ホスゲン、および塩化水素を含む液体イソシアネートストリームがもたらされる；前記ホスゲンの少なくとも一部、および前記塩化水素の少なくとも一部を前記液体イソシアネートストリームから除去する工程、これによりホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームがもたらされる；および前記初期流体ストリームから塩化水素の少なくとも一部を抜き取る工程、ここで前記抜き取りが本発明の第1の態様に従った方法を構成する；を含む。30

【0023】

本発明の方法は、実質的に全てのアミンを、ホスゲン化をしてその対応するイソシアネートに転化させるための方法において適用することができる。本発明の方法は、a. o.トルエンジアミン(T D A)のトルエンジイソシアネート(T D I)へのホスゲン化、ヘキサメチレンジアミン(H A D)のヘキサメチレンジイソシアネート(H D I)へのホスゲン化、イソホロンジアミン(I P D A)のイソホロンジイソシアネート(I P D I)へのホスゲン化、およびメチレンジシクロヘキシルアミン(H 1 2 M D A)のメチレンジシクロヘキシルイソシアネート(H 1 2 M D I)へのホスゲン化において使用するのに適している。言うまでもないが、上記のアミンは粗製形態(すなわち、異性体と、当業界においてよく知られているような、該アミンを供給するための製造方法によって得られる他の成分为の混合物)にて使用することができる。アミンは、粗製のメチレン架橋ポリフェニルポリアミン(M D Aとも呼ばれる)であるのが好ましい。この粗製メチレン架橋ポリフェニルポリアミンは通常、メチレンジフェニレンジアミンの異性体(いわゆる2,2'-M D A、2,4'-M D A、および4,4'-M D A)と、構造中に2つより多いフェニル基と2つより多いアミン基を含むメチレン架橋ポリフェニルポリアミンとが組み合わ4050

さった混合物である。この粗製メチレン架橋ポリフェニルポリアミンは通常、アニリンもしくはアニリン誘導体から、それらとホルムアルデヒドとを強酸（たとえば、塩酸、硫酸、またはリン酸）の溶液の存在下にて反応させることによって製造される。ホルムアルデヒドは、種々の形態にて供給することができるが、水溶液として供給するのが好ましい。固体酸による触媒プロセスも知られている。

【0024】

ホスゲンと塩化水素（すなわち、その少なくとも一部）を、液体イソシアネートストリームからホスゲンと塩化水素を含むガス状混合物として除去するのが好ましい。アミンのホスゲン化後に得られ、液体イソシアネートストリームから分離されるこの混合物は一般に、15～50重量%のホスゲン、30～80重量%の塩化水素、および0.01～40重量%の溶媒（通常はMCB）を含む。溶媒は、液体形態でのアミンのホスゲン化を容易にするために、そしてアミンとホスゲン溶解してからこれら二成分を混合して反応させるために使用される。ホスゲンと塩化水素を含むこのようなガス状混合物は通常、75より高い温度（一般には-30～160の範囲）にて供給される。このガス状混合物の通常の圧力は2～40バール（絶対圧）の範囲の圧力である。

【0025】

幾つかの実施態様によれば、アミンとホスゲンの反応混合物は、溶媒をさらに含んでよい。溶媒は通常、アミンとホスゲンとの反応において不活性である。一般にはMCBが使用される。

【0026】

幾つかの実施態様によれば、ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームは、前記溶媒の少なくとも一部を含んでよい。

幾つかの実施態様によれば、アミンを、前記アミンのホスゲン化によって、対応するイソシアネート成分に転化させるための方法が提供され、該方法は、アミンとホスゲンを含む反応混合物をホスゲン化反応器に供給する工程；前記反応混合物中のアミンとホスゲンを、対応するイソシアネート成分と塩化水素に少なくとも部分的に転化させる工程、これにより前記イソシアネート成分、ホスゲン、および塩化水素を含む液体イソシアネートストリームがもたらされる；前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を前記液体イソシアネートストリームから除去する工程、これによりホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームがもたらされる；および前記初期流体ストリームから塩化水素の少なくとも一部を抜き取る工程、ここで前記抜き取りが本発明の第1の態様に従った方法を構成し、このとき初期流体ストリームはガスストリームである；を含む。

【0027】

幾つかの実施態様によれば、液体イソシアネートストリームからホスゲンの少なくとも一部と塩化水素の少なくとも一部を除去する工程は、前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を前記液体イソシアネートストリームからガス状混合物として除去する工程；該ガス状混合物を少なくとも部分的に凝縮させる工程、これにより液状中間体混合物とガスストリームである初期流体ストリームがもたらされる；ガスストリームである前記初期流体ストリームを使用して前記膜分離ユニットに送る工程；を含んでよい。

【0028】

幾つかの実施態様によれば、膜分離ユニットの第2の流体ストリームを凝縮させ、液状中間体混合物とブレンドすることができる。

幾つかの実施態様によれば、液体イソシアネートストリームからホスゲンの少なくとも一部と塩化水素の少なくとも一部を除去する工程は、前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を前記液体イソシアネートストリームからガス状混合物として除去する工程；該ガス状混合物を少なくとも部分的に凝縮させる工程、これにより液状中間体混合物とガス状中間体混合物がもたらされる；ガス状中間体混合物及び/又は液状中間体混合物の溶媒と共に蒸留及び/又はストリッピング及び/又は洗浄して、塩化水素とホスゲンを含むガス状ベント混合物を得る工程；ガス状ベント混合物を初期流体ストリーム

10

20

30

40

50

ムとして使用して前記膜分離ユニットに送る工程；を含んでよい。

【0029】

幾つかの実施態様によれば、ガス状混合物から塩化水素の少なくとも一部を抜き取る工程は、ガス状混合物を膜分離ユニットに送られる初期流体ストリームとして使用することを含んでよい。

【0030】

幾つかの実施態様によれば、凝縮させる工程は、ガス状混合物を 60 ~ 20 の範囲の温度に冷却する工程を含んでよい。幾つかの実施態様によれば、凝縮させる工程は、ガス状混合物を 20 ~ -40 の範囲の温度に冷却する工程を含んでよい。したがって冷却工程は、後の段階で行うことができる。

10

【0031】

1つの以上の膜分離ユニットを使用すると、生成物ストリームまたはホスゲンを凝縮させるために冷却されるストリーム中のホスゲンの見かけの凝縮温度もしくは部分蒸気圧が上昇することがある。

【0032】

場合により、圧縮しようとするガスストリームの体積を減らすことができる。

場合により、単一もしくは複数の膜分離ユニットを使用すると、吸収流体の必要性がある程度もしくは完全に回避されることがある。

【0033】

幾つかの実施態様によれば、膜分離ユニットの第1の流体ストリームを蒸留し、及び／又はストリッピングし、及び／又は溶媒で洗浄して、第1の流体ストリーム中のホスゲンの含量をさらに減少させることができる。

20

【0034】

溶媒（たとえば MCB）が使用される場合、第1の流体ストリームは溶媒（必要に応じて痕跡量の溶媒）を含むことがある、ホスゲンを実質的に含有しない。この第1の流体ストリーム（必要に応じて蒸留後、洗浄後、及び／又はストリッピング後）を圧縮し、そして必要に応じて冷却して、塩化水素を加圧しつつ溶媒を塩化水素の一部と共に凝縮させる。痕跡量の溶媒とは、該流体が、1 ppm ~ 1 重量%（好ましくは 1 ppm ~ 100 ppm）の範囲の溶媒を含んでいると理解すべきである。ホスゲンを実質的に含有しないとは、流体が、1 ppm ~ 0.1 重量%（好ましくは 1 ppm ~ 100 ppm）のホスゲンを含んでいるということを意味する。

30

【0035】

アミンを対応するイソシアネート成分に転化するために本発明の方法を使用すると、実質的に純粋な塩化水素のストリームが得られることがある。実質的に純粋な塩化水素とは、該流体が、1 ppm ~ 0.1 重量%（好ましくは 1 ppm ~ 100 ppm）のホスゲンを含んでいるということを意味する。この実質的に純粋な塩化水素は、同じ化学プラント上の他の化学的処理操作において使用することができる。これとは別に、この塩化水素を、遠く離れた場所での操作用に移送することもできるし、あるいは塩化水素と水とを混合することによって塩酸を得るために使用することもできる。たとえば、製造されるイソシアネートがメチレンジフェニレンジイソシアネート（MDI）である場合は、塩化水素を、ガス状塩化水素として、あるいは液状塩酸として、アニリンとホルムアルデヒドとを縮合させてメチレンジフェニレンジアミン（アミンのホスゲン化によりアミンを対応するイソシアネート成分に転化させる本発明の方法における前駆体アミン）にする製造設備に再循環することができる。たとえば、ガス状塩化水素をアニリン／水混合物に加えることが知られている。

40

【0036】

ホスゲン化反応が溶媒（たとえば MCB）の存在下で行われる場合、第2のガスストリームは、初期流体ストリーム中に存在するホスゲンと共に、任意使用的溶媒の残部を含むのが最も好ましい。このガスストリームは、アミンとホスゲンとをイソシアネートと塩化水素とに転化するために再循環することができる。

50

【0037】

本発明の方法の利点は、ガスストリームの清浄化を、より少ないエネルギーを使用して、より経済的且つより効率的な仕方で行うことができる、ということである。先行技術の方法と比較して、方法の有用な塩化水素流出物からのホスゲンの少なくとも一部の膜分離を介しての除去は、相当量のエネルギーを必要としない。たとえば、ホスゲンの除去が蒸留塔だけを使用して行われる方法と比較すると、この方法は、蒸留塔中の液体やガスをポンプ移送したり冷却したりするのに相当量のエネルギーを必要とする。

【0038】

独立クレームと従属クレームは、本発明の特定の好ましい特徴を明確にしている。従属クレームからの特徴は、必要に応じて、独立クレームや他の従属クレームの特徴と組み合わせることができる。10

【0039】

本発明の上記の特徴と利点、および他の特徴と利点は、本発明の原理を例として示す添付図面と併せて考察している以下の詳細な説明から明らかとなろう。この説明は例としてのみなされているのであって、この説明により本発明の範囲が限定されることはない。下記に引用の参照図は添付の図面を表わしている。

【図面の簡単な説明】**【0040】**

【図1】図1は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の概略図である。20

【図2】図2は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の概略図である。

【図3】図3は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の概略図である。

【図4】図4は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の概略図である。

【図5】図5は、本発明に従って使用される膜分離ユニット中の分離セルの交互配置を概略的に示す。

【図6】図6は、本発明に従って使用される膜分離ユニット中の分離セルの交互配置を概略的に示す。30

【図7】図7は、本発明に従って使用される膜分離ユニット中の分離セルの交互配置を概略的に示す。

【図8】図8は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の代替方法または代替部品の概略図である。

【図9】図9は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の代替方法または代替部品の概略図である。

【図10】図10は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の代替方法または代替部品の概略図である。

【図11】図11は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の代替方法または代替部品の概略図である。40

【図12】図12は、本発明に従ってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させるための方法の代替方法または代替部品の概略図である。

【図13】図13は、本発明の方法の実証を容易にするために使用される実験的なシステム構成である。

【0041】

異なる図面での同じ参照符号は、同一、同様、もしくは類似の要素を表わす。

【発明を実施するための形態】**【0042】**

本発明を、特定の実施態様に関して説明する。言うまでもないが、クレームにおいて使用されている「含む（comprising）」という用語は、その後に挙げられる手段50

に限定されると解釈すべきではない。この用語は他の要素または工程を除外しない。したがって、記載の特徴、工程、または成分の存在を明示しているが、1つ以上の他の特徴、工程、成分、またはこれらの群の存在もしくは付加を除外しない、と解釈すべきである。したがって、「手段AとBを含む装置」という表現の範囲は、成分AとBだけからなる装置に限定されるべきではない。この表現は、本発明に関して、装置の唯一の関連成分がAとBである、ということを意味している。本明細書の全体にわたって、「1つの実施態様」や「ある実施態様」という言及がなされている。このような言及は、該実施態様に関して記載の特定の特徴が、本発明の少なくとも1つの実施態様中に含まれている、ということを示している。したがって、本明細書の全体にわたる種々の場所において「1つの実施態様では」や「ある実施態様では」というフレーズが現われても、必ずしも全てが同じ実施態様に言及しているわけではない（そういう場合もあるが）。さらに、特定の特徴や特性を、1つ以上の実施態様において任意の適切な仕方で組み合わせることができる（当業者には明らかであろう）。

【0043】

下記の用語は、単に本発明の理解に役立つように与えられている。

明らかに異なって述べられている場合を除いて、成分のw%または「重量%」に言及しているとき、この数値は、該成分がその時点において存在する流体または生成物の全重量に対するこの成分の重量を表わしており、このときこの比率がパーセント値として表示される。

【0044】

特に明記しない限り、「バール（絶対圧）」という用語は、「バール（bar）」という単位で表示される絶対圧力を表わしており、ここで1バールは100kPaと0.987気圧に等しい。

【0045】

膜について説明されているときに、化学種（たとえば溶媒）の物理的または化学的性質について何も示されていない。

図1は、アミン（特にMDA）を、アミンのホスゲン化によって対応するイソシアネート成分（MDI）に転化させるための方法を概略的に示している。MDAとホスゲンを含む反応混合物をホスゲン化反応器100に供給する。これは、MCBに溶解したMADをストリーム10を介して、そしてMCBに溶解したホスゲンをストリーム11を介して供給することによって行われる。一般には、過剰ホスゲンを反応器100に供給する。反応器は、当業界において公知のように、反応混合物が次々に通過する一連の連続した反応器であってよい。MDAの少なくとも一部をMDIに転化させ、これにより塩化水素が生成する。反応器100での反応が終わると、イソシアネート成分、過剰もしくは未反応のホスゲン、および塩化水素を含む液体イソシアネートストリーム20が得られる。

【0046】

液体イソシアネートストリーム20を蒸留とストリッピングに付して、溶媒の一部、および反応器200中の残留痕跡量のホスゲンとHClを除去し、これによりホスゲンと塩化水素を含むガス状混合物22が得られ、このとき溶媒の一部はMCBである。イソシアネートと溶媒MCBの残部をストリーム21として回収する。

【0047】

ガス状混合物22は、通常は50～200の温度を有する。ガス状混合物を冷却トレーン300にて冷却する。冷却トレーンにおいては、逐次段階にて、周囲空気による冷却、周囲水による冷却、および冷媒による冷却を使用して、ガス状混合物の温度を一般には100～-35に低下させる。ガス状混合物22を冷却することによって、ホスゲンとMCBが凝縮し、ストリーム31〔異なる冷却段階の間で得られる種々のストリーム（すなわち、ストリーム31a、31b、31c、および31d）の合流物〕として取り除かれる。このストリーム31にも、幾らかの塩化水素が存在することがある。

【0048】

直列に連結されている2つの分離セル401と402を含む膜分離ユニット400を使

10

20

30

40

50

用して、塩化水素の少なくとも一部を冷却されたガス状混合物32から抜き取る。

この膜分離ユニット400においては、冷却されたガス状混合物32は、膜分離ユニット400に供給される、ホスゲンと塩化水素とを含む初期流体ストリームである。膜分離ユニット400の第1の分離セル401において、このガス状混合物32が、透過ストリーム41と保持ストリーム42に分離される。透過ストリーム41は、塩化水素、幾らかの残留ホスゲン、およびMCBを含む。セラミック、ガラス、炭素、金属、ハイブリッド、またはポリマー等の種々の材料を膜材料として使用することができる。膜は、多孔質であっても非多孔質であってもよい。膜分離ユニットすなわち膜システムは、1つ以上のモジュール(すなわち、フレーム中に膜を保持するエレメント)を含んでよい。モジュールは、たとえば、プレート・フレームモジュール、らせん巻きモジュール、管状モジュール、キャピラリーモジュール、または中空纖維膜(これらに限定されない)であってよい。10

【0049】

保持ストリーム42は、ホスゲン、塩化水素、およびMCBを含む。膜分離ユニット400の第2の分離セル402において、この保持ストリーム42が、透過ストリーム43と保持ストリーム44に分離される。使用される膜は、第1のセル401の膜と類似もしくは同一である。したがって、冷却されたガス状混合物32(膜分離ユニット400のホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームである)が、第1のガスストリーム45(透過ストリーム41と43を合流させることによって得られる塩化水素が濃縮されホスゲンが低減されたストリームである)と、第2のガスストリーム(保持ストリーム44である)に分離される。20

【0050】

この第2のガスストリーム44をさらに凝縮させ、ストリーム31と合流させて、塩化水素とMCBをさらに含むホスゲン高含量流体50を得ることができる。このホスゲン高含量ストリーム50を、必要に応じてさらなる処理の後に、反応器100でのホスゲン化工程に再循環することができる。

【0051】

さらに、第1のガスストリーム45を、たとえば圧縮機600において圧縮することによって使用し、その後に痕跡量のMCBを、圧縮された塩化水素高含量ストリーム70から、たとえば凝縮器700において凝縮させることによって除去して、実質的に溶媒非含有の塩化水素ガス71と塩化水素-MCB混合ストリーム72を得ることができる。種々のストリームの組成は表1に示すとおりである。30

【0052】

【表1】

表1

| ストリーム番号 | 20 | 22 | 31 | 32 | 44 | 45 |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|
| HCl | 5-10w% | 20-45w% | 0-5 w% | 45-70w% | 5-20w% | 80-100w% |
| ホスゲン | 5-25w% | 15-45w% | 20-40w% | 20-40w% | 50-80w% | 0-20 w% |
| 溶媒 | 35-65w% | 40-70w% | 55-75w% | 10-20w% | 15-30w% | 0-10 w% |
| イソシアネート | 15-20w% | | | | | |

【0053】

代替方法を図2に概略的に示す。同じ参照符号は、図1の場合と類似の装置・生成物ストリームを表わしている。透過ストリーム46と47は微量のホスゲンを含む。塩化水素が濃縮されホスゲンが低減されたガスストリーム48(これら2つの透過ストリーム46と47の合流物)を、洗浄塔800において洗浄方法に付す。この洗浄塔では、MCB(80)が冷却器810において約20~-25の温度に冷却され、冷却されたMCB(81)として、ガスストリーム48に対する向流の形で塔800を通って進み、これにより液体MCBとガスストリーム48とを密に接触させるための手段(たとえば、当業界に40

公知の充填層 812) によって洗浄プロセスが果たされる。洗浄塔 800 の排出槽において、ガストリーム 48 から取り除かれたホスゲンを含む溶媒ストリーム 83 が得られ、これを、図 2 に示すように、ホスゲンが濃縮されたストリーム 44 及び / 又は凝縮ホスゲンストリーム 31 との合流ストリームの形で、反応器 100 におけるホスゲン化工程への再循環ストリーム 50 として別個に使用することができる。洗浄塩化水素濃縮ストリーム 84 は、プロセスから副生物として取り出すのに充分なほどに高純度であるか、あるいは他のプロセスへの再循環に適しているか、あるいは図 1 に示すように、さらに圧縮工程や凝縮工程に付すこともできる。

【0054】

さらに他の代替方法を図 3 に概略的に示す。同じ参照符号は、図 1 および 2 の場合と類似の装置・生成物ストリームを表わしている。このホスゲン高含量ストリーム 50 を、ストリッピング塔 900 (たとえば、トリクルベッドゾーンまたは充填層ゾーン 910 を含む)において処理して、液体混合物から塩化水素をさらに除去することができる。ストリッピングガス 92 (たとえば、CO と N₂ を含むホスゲン製造設備のガス)を、塔 900 において下降液体 50 に対する向流の形で強制的に送る。塔 900 の排出槽から MCB - ホスゲン混合物 51 が排出される。この混合物は、ホスゲン高含量ストリーム 50 と比較して塩化水素がより少ない。塔 900 の頂部において、塩化水素ガスが濃縮されたストリッピングガス 94 を塔から除去する。このガスを、洗浄塔 800 に入る前にガストリーム 48 と合流させることもできるし、あるいは洗浄塩化水素濃縮ストリーム 84 と合流させることもできるし、あるいは混合することなく使用することもできる。これとは別に、ガス 94 は、本発明の膜分離によってホスゲンをほとんど無い状態にすることができる。言うまでもないが、このストリッピング工程は、図 2 に説明の、洗浄塔 800 にて行われる洗浄工程を含まない方法において行うことができる。

10

20

30

【0055】

さらなる代替方法を図 4 に概略的に示す。同じ参照符号は、図 1、2 および 3 の場合と類似の装置・生成物ストリームを表わしている。保持ストリーム 44 である第 2 のガスストリームを洗浄操作に付す一方で、ストリーム 31 (凝縮ホスゲンと MCB であり、さらに幾らかの塩化水素を含む)をストリッピング操作に付す。この洗浄とストリッピングは、2 つの別個の層 1010 と 1020 を含む 1 つの塔 1000 中で行われ、ここで第 1 の層 1010 は、液体が塔 1000 の頂部から底部に進む方向にて、第 2 の層 1020 より上に位置している。

30

【0056】

2 つのストリーム 44 と 31 が塔 1000 に 2 つの層 1010 と 1020 の間に供給される。塔 1000 の頂部にて、低温の溶媒 81 (MCB) が、洗浄塔 800 に関して図 2 に説明したのと同様に 1000 に供給される。ストリーム 44 のガス状流体が、下降する低温溶媒 81 に対して向流の形で進む。下方に流れる溶媒と、層 1010 を介して上方に流れるガスとの間の密な接触により、ストリーム 44 のガスが洗浄される。図に示すように、ホスゲンの溶媒中への溶解によって放出されるエネルギーを取り除くために、中間冷却 1030 と 1031 の必要性を予測することができる。下降する洗浄液と液体供給ストリーム 31 とが合流し、第 2 の層 1020 に向かってさらに下方に流れる。ストリッピング塔 900 に関して図 3 に説明したのと同様に、塔 1000 の底部にて、ストリッピングガス 92 が塔に供給される。このストリッピングガスにより、層 1020 を下方に流れる液体から塩化水素が取り除かれる。塩化水素が濃縮されたストリッピングガスが、層 1010 を通じて塔の上方に向かって、ストリーム 44 のガス状流体に沿って流れ、したがってガス状流体が洗浄されて微量のホスゲンが除去される。

40

したがって塔 1000 の排出槽において、層 1010 での洗浄操作のためにホスゲンが濃縮され、そして層 1020 でのストリッピング操作のために塩化水素が低減された溶媒 80 の液体混合物が得られる。したがってホスゲンと溶媒 (MCB) との混合物 95 が得られ、これをホスゲン化反応器 100 に再循環することができる。必要に応じて、ホスゲン化反応器 100 に供給しようとするフレッシュなホスゲンを塔 1000 の排出槽におい

50

て混合することができ、これによりホスゲンと溶媒（M C B）との混合物95が完全な供給ストリーム11となる。

塔1000の頂部において、塩化水素が濃縮されたガス状流体96が得られ、これをたとえればストリーム45と合流させることができる。これとは別に、このガス状流体96を、ガスストリーム45とは別に処理することもできる。

【0057】

図1～4において、膜分離ユニット400が、直列に配置された2つの分離セルを含む場合の方法を説明した。図5、6、および7に示すように、膜分離ユニット400内の分離セルが他の配置の場合も使用することができる。図5では、2つの分離セル403と404が、膜分離ユニット450中に並列に配置されている。セル403と404のそれぞれに、ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームである冷却ガス状混合物32の一部が供給される。保持ストリームRを合流させて、初期流体ストリーム32と比較して、ホスゲンが濃縮され塩化水素が低減された第2の流体ストリーム44を得る。透過ストリームPを合流させて、初期流体ストリーム32と比較して、ホスゲンが低減され塩化水素が濃縮された第1の流体ストリーム45を得る。

図6では、膜分離ユニット460中に、2つの直列の分離セル（それぞれ、403aと403b、404aと404b）が並列に配置されている。第1のセル403aと404aのそれぞれに、ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームである冷却ガス混合物32の一部が供給される。これら第1のセル（それぞれ403aと404b）の保持ストリームR1を使用して、直列の第2のセル（それぞれ403aと404b）に供給する。これら第2のセルの保持ストリームRを合流させて、初期流体ストリーム32と比較して、ホスゲンが濃縮され塩化水素が低減された第2の流体ストリーム44を得る。全てのセル（403a、403b、404a、および404b）の透過ストリームPを合流させて、初期流体ストリーム32と比較して、ホスゲンが低減され塩化水素が濃縮された第1の流体ストリーム45を得る。

図7に示すように、並列と直列を組み合わせて配置されている分離セルの他の組み合わせも使用することができる。

ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームである冷却ガス状混合物32を、膜分離ユニット470の分離セル405に供給し、ここで混合物を、保持ストリームRと、塩化水素と少量のホスゲンを含む透過ストリームP1とに分ける。

透過ストリームP1を、セル405と直列に配置された第2の分離セル406に供給する。透過ストリームP1を、保持ストリームR2と透過ストリームP2（ホスゲンを実質的に非含有）に分ける。

ホスゲンと塩化水素を含む保持ストリームR1を、セル405と直列に配置されている第3の分離セル407に供給する。保持ストリームR1を、保持ストリームR3と透過ストリームP3に分ける。

透過ストリームP3を、セル407と直列に配置されている第4の分離セル408に順に供給する。透過ストリームP3を、保持ストリームR4と透過ストリームP4（ホスゲンを実質的に非含有）に分ける。

保持ストリームR2、R3、およびR4を合流させて、ホスゲンが濃縮され塩化水素が低減されたストリーム44を得る。透過ストリームP2とP4を合流させて、ホスゲンが低減され塩化水素が濃縮されたストリーム45を得る。

【0058】

当業者には言うまでもないことであるが、高純度の第1のストリーム45と第2のストリーム44が得られるように、種々の分離セルの配置を選択することができる。

図8a、8b、および8cは、アミン（特にMDA）のホスゲン化によって、アミンを対応するイソシアネート成分（MDI）へ転化させることによって生じるホスゲンとHClを含むガスストリームの分離のための代替方法を概略的に示す。この方法は、ホスゲン、HCl、および溶媒（たとえばM C B）のガスストリームと液体ストリームの連続した蒸留を含み、蒸留の後、ガス状HClストリーム（幾らかのホスゲンと必要に応じて溶媒

10

20

30

40

50

を含む)を前記溶媒で洗浄して、残留ホスゲンをある程度もしくは完全に除去する。このような方法の詳細が E P 1 5 7 5 9 0 6 A 1 に記載されている。

【0059】

ガス状混合物 2 2 を凝縮ユニット 1 3 0 0 中の 1 つ又は多数の連続した冷却手段によって冷却して、混合物 2 2 中のホスゲンを少なくともある程度凝縮させる。凝縮液 1 3 0 1 と未凝縮混合物 1 3 0 2 を蒸留塔 1 4 0 0 に供給する。必要に応じて、凝縮液 1 3 0 1 と未凝縮混合物 1 3 0 2 を、蒸留塔 1 4 0 0 に二相ストリームとして供給することもできる。

蒸留塔 1 4 0 0 の液体ボトムストリーム 1 4 0 1 をある程度再沸騰させ、他の部分を、ホスゲンとアミンとを反応させて対応するイソシアネートと H C 1 を得る反応方法に再循環させる。上部のガスストリーム 1 4 0 2 をある程度凝縮させ、蒸留塔 1 4 0 0 の頂部に戻す。図 8 a に示すように、上部ガスストリーム 1 4 0 2 の他の部分を、膜分離ユニット 1 5 0 0 (図 1 ~ 4 の膜分離ユニット 4 0 0 と同じ; それぞれ図 5、6、または 7 に示す膜分離ユニット 4 5 0、4 6 0、または 4 7 0 のうちの 1 つと同じ; あるいはこののような膜分離ユニットの任意の代替構成システムと同じ)を使用して処理することができる。

ガス状 H C 1 ストリーム 1 5 0 1 は、プロセスから副生物として取り出せるほどに充分に高純度の場合もあるし、あるいは他のプロセスへの再循環用に適している場合もあるし、あるいは図 1 において説明したように、圧縮工程と凝縮工程にてさらに処理することもできる。ホスゲンが濃縮されたストリーム 1 5 0 2 は、たとえば先ずストリームを凝縮させ、次いで凝縮ストリームを液体ストリーム 1 4 0 1 と共に再循環させることによって、ホスゲン化プロセスに再循環させることができる。

図 8 b に示すように、上部ガスストリームの他の部分を、洗浄塔 1 6 0 0 にて溶媒ストリーム 1 6 0 1 で洗浄して(残留ホスゲンの一部を洗い落して)ホスゲン / 溶媒ストリーム 1 6 0 2 を得ることができる。このストリーム 1 6 0 2 を、ストリーム 1 4 0 1 と共にホスゲン化プロセスに再循環させることができる。洗浄塔 1 6 0 0 の上部におけるガス状 H C 1 ストリーム 1 6 0 3 を、膜分離ユニット 1 5 0 0 (図 1 ~ 4 の膜分離ユニット 4 0 0 と同じ; それぞれ図 5、6、または 7 に示す膜分離ユニット 4 5 0、4 6 0、または 4 7 0 のうちの 1 つと同じ; あるいはこののような膜分離ユニットの任意の代替構成物と同じ)を使用して処理することができる。

ガス状 H C 1 ストリーム 1 5 0 1 は、プロセスから副生物として取り出せるほどに充分に高純度の場合もあるし、あるいは他のプロセスへの再循環用に適している場合もあるし、あるいは図 1 において説明したように、圧縮工程と凝縮工程にてさらに処理することもできる。ホスゲンが濃縮されたストリーム 1 5 0 2 は、たとえば先ずストリームを凝縮させ、次いで凝縮ストリームを液体ストリーム 1 4 0 1 と共に再循環させることによって、ホスゲン化プロセスに再循環させることができる。

【0060】

図 8 c に示すように、上部ガスストリーム 1 4 0 2 の他の部分を、膜分離ユニット 1 5 0 0 (図 1 ~ 4 の膜分離ユニット 4 0 0 と同じ; それぞれ図 5、6、または 7 に示す膜分離ユニット 4 5 0、4 6 0、または 4 7 0 のうちの 1 つと同じ; あるいはこののような膜分離ユニットの任意の代替構成システムと同じ)を使用して処理することができる。

ガス状 H C 1 ストリーム 1 5 0 1 を、洗浄塔 1 6 0 0 にて溶媒ストリーム 1 6 0 1 で洗浄して(残留ホスゲンの一部を洗い落して)ホスゲン / 溶媒ストリーム 1 6 0 2 を得ることができる。このストリーム 1 6 0 2 を、ストリーム 1 4 0 1 と共にホスゲン化プロセスに再循環させることができる。洗浄塔 1 6 0 0 の上部におけるガス状 H C 1 ストリーム 1 6 0 3 を、膜分離ユニット 1 7 0 0 (図 1 ~ 4 の膜分離ユニット 4 0 0 と同じ; それぞれ図 5、6、または 7 に示す膜分離ユニット 4 5 0、4 6 0、または 4 7 0 のうちの 1 つと同じ; あるいはこののような膜分離ユニットの任意の代替構成システムと同じ)を使用して処理することができる。

ガス状 H C 1 ストリーム 1 7 0 1 は、プロセスから副生物として取り出せるほどに充分に高純度の場合もあるし、あるいは他のプロセスへの再循環用に適している場合もあるし

10

20

30

40

50

、あるいは図 1において説明したように、圧縮工程と凝縮工程にてさらに処理することもできる。ホスゲンが濃縮されたストリーム 1502 及び / 又は 1702 は、たとえば先ずストリームを凝縮させ、次いで凝縮ストリームを液体ストリーム 1401と共に再循環させることによって、ホスゲン化プロセスに再循環させることができる。

【0061】

代替プロセスでは、図 9 に示すように、蒸留塔 1400 がストリッピング塔 1800 で置き換える。ホスゲン / 溶媒液状混合物 1303 がストリッピング塔 1800 の上部に供給される一方で、未凝縮ストリーム 1302 が、このストリッピング塔 1800 におけるストリッピングガスとして使用される。ボトムストリーム 1801 を、図 8 a、8 b 、および 8 c におけるストリーム 1401 に関して説明したのと同一もしくは類似の仕方で再循環させることができる。ストリッピング塔の上部ガスストリーム 1802 を、図 8 a、図 8 b 、または図 8 c における上部ガスストリーム 1402 と全く同じように使用することができる（図 9 に示すように）。

【0062】

これとは別に、不活性ガスストリーム 1803 を使用して、液体ストリーム 1301 をストリッピングすることができる。ガスストリーム 1302 を使用することのほかに、あるいは図 10 に示すように、この不活性ガスとストリッピングされた成分（一緒にストリッピング塔トップストリームを形成する）をガスストリーム 1302 と合流させてガスストリーム 1802 を形成させてから、それを図 8 a、図 8 b 、または図 8 c におけるガス状トップストリーム 1402 の場合と同じようにさらに処理することができる。

【0063】

図 11 に示す代替プロセスでは、ガスストリーム 1302 を先ず膜分離ユニット 1900 にて処理してから、そのガス状透過ストリーム 1901 を蒸留塔 1400 に供給する。膜分離ユニット 1900 は、図 1 ~ 4 の膜分離ユニット 400 、それぞれ図 5、6 、または 7 に示す膜分離ユニット 450、460 、または 470 のうちの 1 つ、あるいはこののような膜分離ユニットの任意の代替構成システムと同じであってよい。膜分離ユニット 1900 の保持ストリーム 1902 を液体ストリーム 1301 とを合流させて混合物 1903 を得ることができ、これを蒸留塔 1400 にて蒸留する。このプロセスはさらに、図 8 a 、図 8 b 、または図 8 c に示すプロセスの全ての要素を含んでよい（後者を図 11 に示す）。

【0064】

これとは別に、ストリーム 1901 及び / 又は 1903 を、図 9 と 10 にてストリーム 1301 及び / 又は 1302 に関して示すのと同様に、ストリッピング塔 1800 に供給することもできる。

【0065】

さらなる代替プロセスでは、プロセス構成システムのストリーム 1301 と 1302 は、少なくとも 2 つの連続した凝縮ユニットを使用して、ホスゲン、H C 1 、および溶媒を含むガスストリーム 22 を少なくともある程度凝縮させることによって得ることができる。図 12 に示すように、ホスゲン、H C 1 、および溶媒を含むガスストリーム 22 を第 1 の凝縮器 1310 にてある程度凝縮させて、凝縮液 1311 と非凝縮中間ストリーム 1312 を得る。非凝縮中間ストリーム 1312 を膜分離ユニット 1320 にて処理することができ、膜分離ユニット 1320 は、図 1 ~ 4 の膜分離ユニット 400 、それぞれ図 5、6 、または 7 に示す膜分離ユニット 450、460 、または 470 のうちの 1 つ、あるいはこののような膜分離ユニットの任意の代替構成システムと同じであってよい。膜分離ユニット 1320 は、ホスゲンが濃縮された液体ストリーム 1321 と H C 1 が濃縮されたガスストリーム 1322 をもたらす。

ホスゲン、H C 1 、および溶媒を含むガスストリーム 1322 を、第 2 の凝縮器 1330 にてある程度凝縮させて、凝縮液 1331 と非凝縮中間ストリーム 1332 を得る。非凝縮中間ストリーム 1332 を膜分離ユニット 1340 にて処理することができ、膜分離ユニット 1340 は、図 1 ~ 4 の膜分離ユニット 400 、それぞれ図 5、6 、または 7 に

10

20

30

40

50

示す膜分離ユニット450、460、または470のうちの1つ、あるいはこのような膜分離ユニットの任意の代替構成システムと同じであってよい。膜分離ユニット1340は、ホスゲンが濃縮された液体ストリーム1341とHClが濃縮されたガストリーム1342をもたらす。

【0066】

ストリーム1311、1321、1331、および1341が一緒にになって凝縮ユニット1300の液体ストリーム1301をもたらす一方で、HClが濃縮されたガストリーム1342が凝縮ユニット1300のガストリーム1302をもたらす。これらのストリームは、図8a、8b、8c、9、10、および11に関して記載のプロセスのいずれか、ならびにその代替プロセスとさらに組み合わせることができる。

10

【0067】

言うまでもないが、ホスゲン、HCl、および必要に応じて1種以上の溶媒を含む他のいかなるガストリームも、同様もしくは同一の仕方で処理することができる。たとえば、a) アルコール、フェノール、または置換フェノールからクロロホルムを形成させるプロセス；b) アルコール、フェノール、または置換フェノールからカーボネートを形成させるプロセス；c) 第一アミンや第二アミンから塩化カルバモイルを形成させる工程；

d) スルホンアミドからスルホニルイソシアネートを形成させる工程；あるいはe) 置換ウレアからカルボジイミドを形成させる工程；から生じるホスゲンとHClを含むガストリーム。

20

【0068】

本発明の種々の実験に従ったプロセスの実証は、ポリイミド中空纖維をベースとする小さな膜モジュール〔Evonik社から市販のセプラン(Sepurran)（登録商標）未加工膜モジュール〕を使用して行った。試験は、室温にて数時間行った。実験時、ホスゲンガスとHClガスは別々のガスシリンダーから供給した。使用した構成システムの図面を図13に示す。

【0069】

種々のストリーム（供給ストリーム、透過ストリーム、および保持ストリーム）を、赤外線法を使用して分析した。決定したピークの面積を測定し、ピーク面積から異なるガスの濃度を算出した。

30

【実施例】

【0070】

実施例1

供給ストリーム中のホスゲンとHClの含量は、それぞれ49.4重量%および50.6重量%であり、供給圧力を1.2バール（絶対圧）に設定し、透過ストリームは大気圧のままであった。保持ストリームと透過ストリーム中のHCl含量は、それぞれ49.7重量%および60.5重量%であった。これらの結果は、HClガスが優先的に膜を通過する一方で、ホスゲンが優先的に保持される、ということを示している。

【0071】

実施例2

供給ストリーム中のホスゲンとHClの含量は、それぞれ49.4重量%および50.6重量%であり、供給圧力を1.3バール（絶対圧）に設定し、透過ストリームは大気圧のままであった。保持ストリームと透過ストリーム中のHCl含量は、それぞれ48.1重量%および65.9重量%であった。本混合物を、実施例1において記載したのと同じ手順と膜を使用して処理した。供給ストリームと比較すると、透過ストリームのHCl含量が高い（65.9重量%）一方で、保持ストリームのHCl含量はより低い（48.1重量%）。

40

【0072】

実施例3

供給ストリーム中のホスゲンとHClの含量は、それぞれ49.4重量%および50.

50

6重量%であり、供給圧力を1.5バール(絶対圧)に設定し、透過ストリームは大気圧のままであった。本混合物を、実施例1において記載したのと同じ手順と膜を使用して処理した。透過ストリームのHCl含量が高い(70.2重量%)一方で、保持ストリームのHCl含量はより低い(43.2重量%)。

【0073】

実施例4

供給ストリーム中のホスゲンとHClの含量は、それぞれ79.3重量%および20.7重量%であり、供給圧力を1.5バール(絶対圧)に設定し、透過ストリームは大気圧のままであった。本混合物を、実施例1において記載したのと同じ手順と膜を使用して処理した。保持ストリームと透過ストリーム中のHCl含量は、それぞれ18重量%および37重量%であった。

【0074】

実施例5

供給ストリーム中のホスゲンとHClの含量は、それぞれ20.9重量%および79.1重量%であり、供給圧力を1.5バール(絶対圧)に設定し、透過ストリームは大気圧のままであった。本混合物を、実施例1において記載したのと同じ手順と膜を使用して処理した。保持ストリームと透過ストリーム中のHCl含量は、それぞれ57重量%および89.5重量%であった。

【0075】

これらの結果から、膜によるガス分離プロセスを使用することによって、供給ストリームからHCl含量を減らすことができる、ということがわかる。保持ストリーム中のHCl含量がより低くなり、透過ストリーム中のHCl含量がより高くなる。供給ストリーム中のHCl含量をできるだけ高くすることによって、そして供給圧力を高くすることによって最良のHCl除去が達成される。

【0076】

【表2】

表1：種々の実験に対するストリーム組成

| 実験 | ストリーム | 供給圧力 [バール(絶対圧)] | HCl 重量% | COCl ₂ 重量% | 供給ストリーム からのHCl除去 (%) |
|----|---------|--------------------|------------|--------------------------|----------------------------|
| 1 | 供給ストリーム | 1.2 | 50.6 | 49.4 | / |
| | 透過ストリーム | | 60.5 | 39.5 | / |
| | 保持ストリーム | | 49.7 | 50.3 | 1.8 |
| 2 | 供給ストリーム | 1.3 | 50.6 | 49.4 | / |
| | 透過ストリーム | | 65.9 | 34.1 | / |
| | 保持ストリーム | | 48.1 | 51.9 | 4.9 |
| 3 | 供給ストリーム | 1.5 | 50.6 | 49.4 | / |
| | 透過ストリーム | | 70.2 | 29.8 | / |
| | 保持ストリーム | | 43.2 | 56.8 | 14.6 |
| 4 | 供給ストリーム | 1.5 | 20.7 | 79.3 | / |
| | 透過ストリーム | | 37 | 63 | / |
| | 保持ストリーム | | 18 | 82 | 13 |
| 5 | 供給ストリーム | 1.5 | 79.1 | 20.9 | / |
| | 透過ストリーム | | 89.5 | 10.5 | / |
| | 保持ストリーム | | 57 | 43 | 27.9 |

【0077】

本発明に従った実施態様を提供するために、好ましい実施態様及び/又は材料について説明してきたが、本発明の要旨を逸脱することなく種々の改良もしくは変更を行ってよいことは言うまでもない。

(1) ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームを少なくとも第1と第2の流体ストリームに分離する方法であって、前記第1の流体ストリームが、塩化水素が濃縮されホ

10

20

30

40

50

スゲンが低減されたガストリームであり、前記第2の流体ストリームが、塩化水素が低減されホスゲンが濃縮されたストリームであり、前記分離が、前記初期流体ストリームを膜分離ユニットに供給することによって行われ、前記膜分離ユニットによって、前記初期流体ストリームが前記第1と前記第2の流体ストリームに分離される、上記方法。

(2) 前記初期流体ストリームがガストリームである、(1)に記載の方法。

(3) 前記第2の流体ストリームがガストリームである、(2)に記載の方法。

(4) 前記初期流体ストリームが液体ストリームである、(1)に記載の方法。

(5) 前記第2の流体ストリームが液体ストリームである、(4)に記載の方法。

(6) アミンのホスゲン化によってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させる方法であって、アミンとホスゲンを含む反応混合物をホスゲン化反応器に供給する工程；前記反応混合物中のアミンとホスゲンを対応するイソシアネート成分と塩化水素に少なくともある程度転化させることによって、前記イソシアネート成分、ホスゲン、および塩化水素を含む液体イソシアネートストリームを得る工程；前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を除去することによって、ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームを得る工程；前記初期流体ストリームから塩化水素の少なくとも一部を抜き取る工程；を含み、前記抜き取る工程が、(1)～(5)のいずれかによる方法を含む、上記方法。

(7) アミンのホスゲン化によってアミンを対応するイソシアネート成分に転化させる方法であって、アミンとホスゲンを含む反応混合物をホスゲン化反応器に供給する工程；前記反応混合物中のアミンとホスゲンを対応するイソシアネート成分と塩化水素に少なくともある程度転化させることによって、前記イソシアネート成分、ホスゲン、および塩化水素を含む液体イソシアネートストリームを得る工程；前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を除去することによって、ホスゲンと塩化水素を含む初期流体ストリームを得る工程；前記初期流体ストリームから塩化水素の少なくとも一部を抜き取る工程；を含み、前記抜き取る工程が、(1)～(3)のいずれかによる方法を含み、前記初期流体ストリームがガストリームである、上記方法。

(8) 前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を除去する工程が、前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部をガス状混合物として除去する工程；前記ガス状混合物を少なくともある程度凝縮させることによって、液状中間体混合物とガストリームである前記初期流体ストリームを得る工程；ガストリームである前記初期流体ストリームを使用して前記膜分離ユニットに供給する工程；を含む、(6)～(7)のいずれかに記載の方法。

(9) 膜分離ユニットの第2の流体ストリームを凝縮させ、液状中間体混合物とブレンドする、(8)に記載の方法。

(10) 前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部を除去する工程が、前記液体イソシアネートストリームから前記ホスゲンの少なくとも一部と前記塩化水素の少なくとも一部をガス状混合物として除去する工程；前記ガス状混合物を少なくともある程度凝縮させることによって、液状中間体混合物とガス状中間体混合物を得る工程；ガス状中間体混合物及び／又は液状中間体混合物の溶媒と共に蒸留及び／又はストリッピング及び／又は洗浄して、塩化水素とホスゲンを含むガス状ペント混合物を得る工程；および、該ガス状ペント混合物を初期流体ストリームとして使用して前記膜分離ユニットに供給する工程；を含む、(6)に記載の方法。

(11) 前記凝縮工程が、ガス状混合物を20～60の範囲の温度に冷却する工程を含む、(8)～(10)のいずれかに記載の方法。

(12) 前記凝縮工程が、ガス状混合物を-40～20の範囲の温度に冷却する工程を含む、(8)～(11)のいずれかに記載の方法。

(13) 膜分離ユニットの第1の流体ストリームを、溶媒と共に蒸留及び／又はストリッピング及び／又は洗浄することによって、第1の流体ストリーム中のホスゲンの含量を

10

20

30

40

50

さらに減少させる、(8)～(12)のいずれかに記載の方法。

(14) アミンとホスゲンの前記反応混合物がさらに溶媒を含む、(7)～(13)のいずれかに記載の方法。

(15) 前記初期流体ストリームがさらに前記溶媒の少なくとも一部を含む、(14)に記載の方法。

【符号の説明】

【0078】

| | | |
|-------|--|----|
| 1 0 | ストリーム | |
| 1 1 | ストリーム | |
| 2 0 | 液体イソシアネートストリーム | 10 |
| 2 1 | ストリーム | |
| 2 2 | ガスストリーム、ガス状混合物 | |
| 3 1 | ストリーム、凝縮ホスゲンストリーム | |
| 3 2 | 冷却ガス状混合物 | |
| 4 1 | 透過ストリーム | |
| 4 2 | 保持ストリーム | |
| 4 3 | 透過ストリーム | |
| 4 4 | 保持ストリーム、ホスゲン <u>が濃縮された</u> ストリーム | |
| 4 5 | ガスストリーム | |
| 4 6 | 透過ストリーム | 20 |
| 4 7 | 透過ストリーム | |
| 4 8 | 塩化水素 <u>が濃縮され</u> ホスゲン <u>が低減された</u> ガスストリーム | |
| 5 0 | ホスゲン高含量ストリーム、再循環ストリーム | |
| 5 1 | M C B - ホスゲン混合物 | |
| 7 0 | 塩化水素高含量ストリーム | |
| 7 1 | 実質的に溶媒非含有の塩化水素ガス | |
| 7 2 | 塩化水素 - M C B 混合ストリーム | |
| 8 0 | M C B | |
| 8 1 | 冷却されたM C B | |
| 8 3 | 溶媒ストリーム | 30 |
| 8 4 | 洗净塩化水素濃縮ストリーム | |
| 9 2 | ストリッピングガス | |
| 9 4 | 塩化水素ガス <u>が濃縮された</u> ストリッピングガス | |
| 9 5 | ホスゲンと溶媒(M C B)の混合物 | |
| 9 6 | ガス状流体 | |
| 1 0 0 | ホスゲン化反応器 | |
| 3 0 0 | 冷却トレーン | |
| 4 0 0 | 膜分離ユニット | |
| 4 0 1 | 分離セル | |
| 4 0 2 | 分離セル | 40 |
| 4 0 3 | 分離セル | |
| 4 0 4 | 分離セル | |
| 4 0 5 | 分離セル | |
| 4 0 6 | 分離セル | |
| 4 0 7 | 分離セル | |
| 4 0 8 | 分離セル | |
| 4 5 0 | 膜分離ユニット | |
| 4 6 0 | 膜分離ユニット | |
| 4 7 0 | 膜分離ユニット | |
| 6 0 0 | 圧縮機 | 50 |

| | | |
|---------|-----------------------------|----|
| 7 0 0 | 凝縮器 | |
| 8 0 0 | 洗浄塔 | |
| 8 1 0 | 冷却器 | |
| 8 1 2 | 充填層 | |
| 9 0 0 | ストリッピング塔 | |
| 9 1 0 | トリクルベッドゾーン又は充填層ゾーン | |
| 1 0 0 0 | 塔 | |
| 1 0 1 0 | 層 | |
| 1 0 2 0 | 層 | |
| 1 0 3 0 | 中間冷却 | 10 |
| 1 0 3 1 | 中間冷却 | |
| 1 3 0 0 | 凝縮ユニット | |
| 1 3 0 1 | 液体ストリーム、凝縮液 | |
| 1 3 0 2 | ガスストリーム、非凝縮混合物 | |
| 1 3 0 3 | ホスゲン／溶媒液状混合物 | |
| 1 3 1 0 | 凝縮器 | |
| 1 3 1 1 | 凝縮液 | |
| 1 3 1 2 | 非凝縮中間ストリーム | |
| 1 3 2 0 | 膜分離ユニット | |
| 1 3 2 1 | ホスゲン <u>が濃縮された</u> 液体ストリーム | 20 |
| 1 3 2 2 | H C 1 <u>が濃縮された</u> ガスストリーム | |
| 1 3 3 0 | 凝縮器 | |
| 1 3 3 1 | 凝縮液 | |
| 1 3 3 2 | 非凝縮中間ストリーム | |
| 1 3 4 0 | 膜分離ユニット | |
| 1 3 4 1 | ホスゲン <u>が濃縮された</u> 液体ストリーム | |
| 1 3 4 2 | H C 1 <u>が濃縮された</u> ガスストリーム | |
| 1 4 0 0 | 蒸留塔 | |
| 1 4 0 1 | 液体ボトムストリーム | |
| 1 4 0 2 | ガスストリーム | 30 |
| 1 5 0 0 | 膜分離ユニット | |
| 1 5 0 1 | ガス状H C 1ストリーム | |
| 1 5 0 2 | ホスゲン <u>が濃縮された</u> ストリーム | |
| 1 6 0 0 | 洗浄塔 | |
| 1 6 0 1 | 溶媒ストリーム | |
| 1 6 0 2 | ホスゲン／溶媒ストリーム | |
| 1 6 0 3 | ガス状H C 1ストリーム | |
| 1 7 0 0 | 膜分離ユニット | |
| 1 7 0 1 | ガス状H C 1ストリーム | |
| 1 8 0 0 | ストリッピング塔 | 40 |
| 1 8 0 1 | ボトムストリーム | |
| 1 8 0 2 | ガスストリーム | |
| 1 8 0 3 | 不活性ガスストリーム | |
| 1 8 0 4 | ストリッピング塔トップストリーム | |
| 1 9 0 0 | 膜分離ユニット | |
| 1 9 0 1 | ガス状透過ストリーム | |
| 1 9 0 2 | 保持ストリーム | |
| 1 9 0 3 | 混合物 | |

【図1】

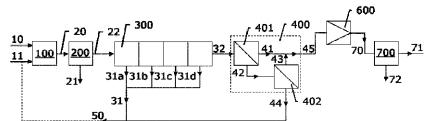


Fig. 1

【図2】

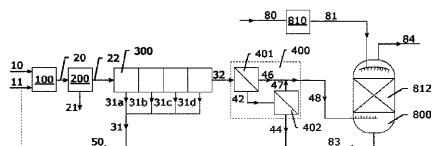


Fig. 2

【図3】

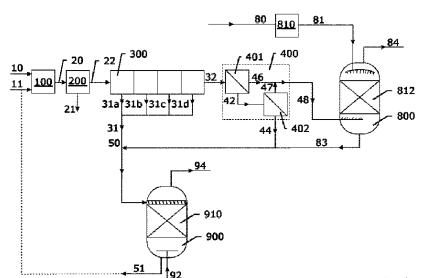


Fig. 3

【図7】

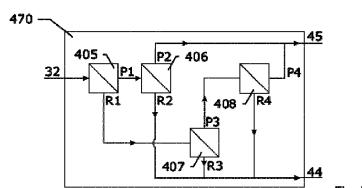


Fig. 7

【図8a】

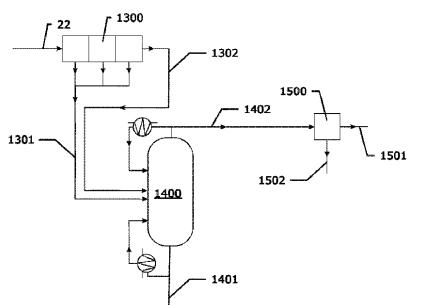


Fig. 8a

【図4】

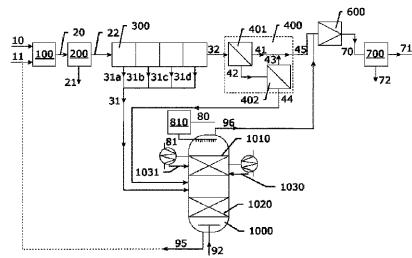


Fig. 4

【図5】

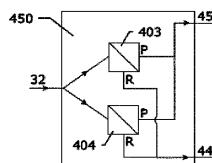


Fig. 5

【図6】

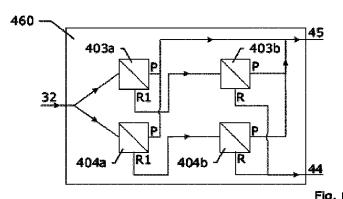


Fig. 6

【図8b】

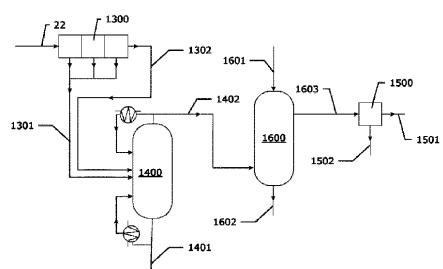


Fig. 8b

【図8c】

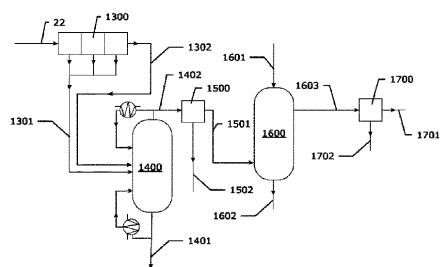
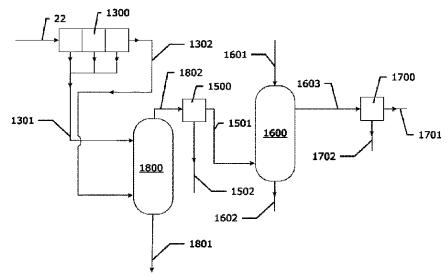
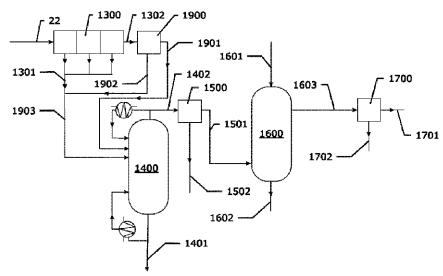


Fig. 8c

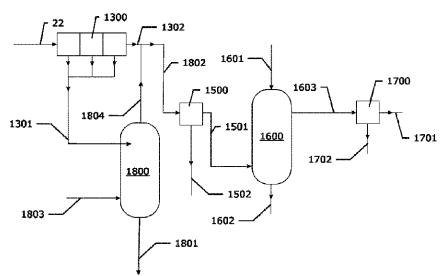
【図9】



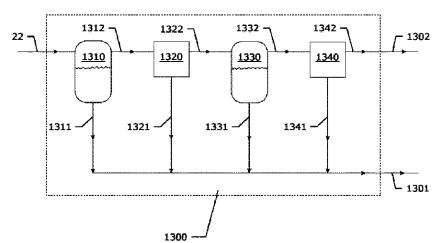
【図11】



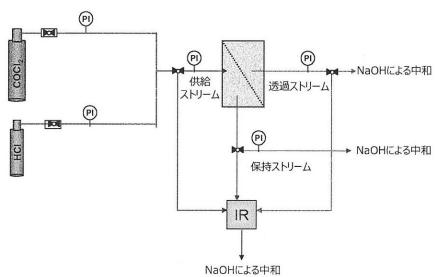
【図10】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(51)Int.CI. F I
C 0 1 B 7/07 (2006.01) C 0 1 B 7/07 B

(74)代理人 100126985

弁理士 中村 充利

(72)発明者 ムーアザー, ラバー

ベルギー国 1300 ワーフェル, リュ・デュ・フォンド・デ・メイズ 38

(72)発明者 シエファー, ラモン

アメリカ合衆国ルイジアナ州70809, バトン・ルージュ, ポイント・オーウッズ・コート 1
9417

審査官 塩谷 領大

(56)参考文献 國際公開第2010/029153 (WO, A1)

特開昭59-141552 (JP, A)

特表2006-500425 (JP, A)

特表2008-512338 (JP, A)

特表2010-539210 (JP, A)

國際公開第2011/006807 (WO, A2)

國際公開第2011/003532 (WO, A1)

(58)調査した分野(Int.CI., DB名)

C 0 1 B 32 / 80

B 0 1 D 53 / 22

B 0 1 D 61 / 00

C 0 7 C 263 / 18

C 0 7 C 265 / 00

C 0 1 B 7 / 07