

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6316446号
(P6316446)

(45) 発行日 平成30年4月25日 (2018. 4. 25)

(24) 登録日 平成30年4月6日 (2018. 4. 6)

(51) Int. Cl.	F I
C O 7 C 68/02 (2006. 01)	C O 7 C 68/02 A
C O 7 C 69/96 (2006. 01)	C O 7 C 69/96 Z
C O 7 B 61/00 (2006. 01)	C O 7 B 61/00 3 0 0

請求項の数 10 (全 35 頁)

(21) 出願番号	特願2016-549722 (P2016-549722)	(73) 特許権者	508171804
(86) (22) 出願日	平成27年2月4日 (2015. 2. 4)		サビック グローバル テクノロジーズ
(65) 公表番号	特表2017-509598 (P2017-509598A)		ベスローテン フェンノートシャップ
(43) 公表日	平成29年4月6日 (2017. 4. 6)		オランダ国4 6 1 2 ビーエックス・ベル
(86) 国際出願番号	PCT/US2015/014345		ゲン・オブ・ゾーム, プラスティクスラー
(87) 国際公開番号	W02015/119981		ン 1
(87) 国際公開日	平成27年8月13日 (2015. 8. 13)	(74) 代理人	100108453
審査請求日	平成29年6月27日 (2017. 6. 27)		弁理士 村山 靖彦
(31) 優先権主張番号	14382035.5	(74) 代理人	100110364
(32) 優先日	平成26年2月4日 (2014. 2. 4)		弁理士 実広 信哉
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)	(74) 代理人	100133400
(31) 優先権主張番号	14382039.7		弁理士 阿部 達彦
(32) 優先日	平成26年2月4日 (2014. 2. 4)		
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボネートの製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

カーボネートを製造する方法であって、

ホスゲンを含む第1生成物を製造するために、触媒の存在下においてホスゲン反応器において一酸化炭素及び塩素を反応させる段階であって；四塩化炭素は、ホスゲンの全体積に基づいて、0 から 1 0 p p m 体積の量で第1生成物に存在し；ホスゲン反応器は、1 時間当たり 2 , 0 0 0 キログラム以上の第1生成物を製造することが可能であり；ホスゲン反応器は、チューブ、シェル、及び、チューブとシェルとの間に配された空間を含み；触媒はチューブに配され且つ冷媒は前記空間に配され、又は、触媒は前記空間に配され冷媒はチューブに配され；チューブは、ミニチューブセクション及び前記ミニチューブセクションに対して増加した直径を有する第2チューブセクション；シェルに同心円状に配された第1同心チューブ；ツイストチューブ；内部骨格；並びに外部骨格；の内の一以上を含む、段階と、

カーボネートを製造するために、モノヒドロキシ化合物をホスゲンと反応させる段階と、

を含む、方法。

【請求項 2】

ホスゲン反応器におけるピーク温度が、8 0 0 ℃未満である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

ホスゲン反応器におけるピーク温度が、4 0 0 ℃未満である、請求項 1 又は 2 に記載の

方法。

【請求項 4】

ホスゲン反応器が、 100 から $10,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ の、単位体積当たりの伝熱面積を有する、請求項 1 から 3 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 5】

チューブがミニチューブセクション及び第 2 チューブセクションを含み、反応させる段階が、

第 1 チューブ組成物を製造するためにミニチューブセクションにおいて一酸化物及び塩素を反応させる段階であって、ミニチューブが 0.1 から 10 ミリメートルの平均内径を有する、段階と；第 1 生成物を製造するために第 2 チューブセクションにおいて第 1 チューブ組成物の少なくとも一部を反応させる段階であって、第 2 チューブセクションが、ミニチューブよりも大きい平均直径を有する、増加した直径のチューブを含む、段階と、を含む、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の方法。

10

【請求項 6】

チューブが、シェルに同心円状に配された第 1 同心チューブを含む、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 7】

チューブがツイストチューブを含み、ツイストチューブが、外径及び内径を有し、内径に対する外径の比率が、 $1:1$ から $20:1$ である、請求項 1 から 4 の何れか一項に記載の方法。

20

【請求項 8】

チューブが内部骨格を含み、内部骨格が内部インサート及び内部フィンの内の一つ又は両方を含む、請求項 1 から 7 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 9】

チューブが外部骨格を含み、外部骨格が外部インサート及び外部フィンの内の一つ又は両方を含む、請求項 1 から 8 の何れか一項に記載の方法。

【請求項 10】

ホスゲン反応器が、 $4,000\text{ k/hr}$ 以上の生成物を製造可能である、請求項 1 から 9 の何れか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

30

【背景技術】

【0001】

ジアリールカーボネートは、ポリカーボネートの製造のために用いられてきた。ジアリールカーボネートの製造は、ホスゲンの製造、及び、モノフェノールによるホスゲンの後続反応によって進行し得る。しかしながら、ジアリールカーボネートの製造のために用いられるホスゲンは、製造されるジアリールカーボネート、特にジフェニルカーボネートにおける不純物としての有機塩化物の形成をもたらす四塩化炭素等の不純物を含み得る。高レベルの有機塩化物を含むジフェニルカーボネートは、それらが重合反応に悪影響を与え、悪い色をもたらすこともあるので、ポリカーボネート合成における使用に関して不適切である。そのため、一般的にジアリールカーボネート、特にジフェニルカーボネートの合成に関して、低レベルの有機塩化物化合物を有するホスゲンを用いるための強い動機が存在する。

40

【0002】

ホスゲンを製造するための一つの方法では、一酸化炭素が、活性炭又は炭化ケイ素等の炭素含有触媒の存在下で塩素と反応する。反応は、強い発熱性であり、従来のシェルアンドチューブ熱交換器と同様に設計されたマルチチューブ状反応器等の反応器において通常は実施される。

【0003】

四塩化炭素副生成物は、ホスゲン反応の結果として得られることがあり、 100 万当たり (ppm) 50 から 300 体積部以上の量で存在し得る。四塩化炭素は、その内の一つ

50

が触媒炭素の直接的塩素化を含む、多重反応経路を介したホスゲン反応において形成され得る。不純物としてホスゲンにおける高レベルの四塩化炭素の存在は、ジアリールカーボネートの製造において不利であり得る。多量の四塩化炭素の存在は、重合反応における触媒活性の低下、及び、最終的なポリカーボネート樹脂における変色問題を引き起こし得る、ジアリールカーボネートにおける有機不純物の増加につながる。特許文献1によると、1 p p mの塩素化不純物は、重合反応を抑制するのに十分であり、これに対して、1 p p b未満は、完全な透明性を有する未着色のポリカーボネートを合成するのに好ましい。

【0004】

ジフェノールカーボネートの精製のための現在のプロセスは、一連の蒸留塔にほとんどが基づく。例えば、特許文献2は、蒸留に基づいた精製法を開示しており、蒸気相におけるジフェノールカーボネートが、側面引き込みから除去される。特許文献3は、精製法が、1 p p b未満の塩化物を有する高純度ジフェノールカーボネートを製造することが可能であることを開示している。特許文献4は、非多孔質膜、又は10 nmまでの細孔径を有するナノ濾過膜を用いることによって、塩化物、金属及び他の重い汚染物質からのジフェノールカーボネートの精製を開示する。特許文献5は、塩基性物質の存在下で蒸留によって塩素化不純物を含まない高純度ジフェニルカーボネートを用意するための方法を開示する。

10

【0005】

しかしながら、四塩化炭素を除去するためのホスゲン精製は、困難であり得、且つ、精製装置の建設の高価な材料、上記装置を囲むための大きな囲いに関する必要性に起因して、及びさらにはプロセスが非常に多くのエネルギーを消費するので、任意のホスゲンプラントの設備投資及び動作コストのかなりの部分である。世界的に、年間に製造する商業用ホスゲンにおいて製造される副生成物四塩化炭素の量は、約40億キログラムのホスゲン生産に基づいて、200万キログラム程であり得る。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】米国特許第8,044,226号明細書

【特許文献2】米国特許第5,734,004号明細書

【特許文献3】米国特許第7,812,189号明細書

30

【特許文献4】国際公開第2012/076532号

【特許文献5】欧州特許出願公開第0722931号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

従って、別個のホスゲン精製プロセスに関する必要性無く、ジアリールカーボネートを製造するための方法が望まれている。

【課題を解決するための手段】

【0008】

開示されるのは、カーボネートを製造する方法である。

40

【0009】

実施形態では、カーボネートを製造する方法は、触媒の存在下でホスゲン反応器において一酸化炭素と塩素とを反応させて、ホスゲンを含む第1生成物を製造する段階を含み、四塩化炭素は、ホスゲンの全体積に基づいて、0から10 p p m体積の量で第1生成物に存在し、モノヒドロキシ化合物をホスゲンと反応させてカーボネートを製造する段階を含み、ホスゲン反応器は、チューブ、シェル、及び、チューブとシェルとの間に配された空間を含み、チューブは、ミニチューブセクション及び第2チューブセクション；シェルにおいて同心円状に配された第1同心チューブ；ツイストチューブ；内部骨格；及び外部骨格、の内の一以上を含む。

【0010】

50

上述の及び他の特徴は、以下の図面及び詳細な説明によって例示される。

【0011】

ここで、例示的な実施形態である図を参照する。同様の構成要素は同様に番号付けされる。

【図面の簡単な説明】

【0012】

【図1】徐々に増加する直径を備える、組み合わされたミニチューブ及びチューブの図である。

【図2】段階的に増加する直径を備える、組み合わされたミニチューブ及びチューブの図である。

【図3】チューブに流れ込む複数のミニチューブを備える、組み合わされたミニチューブ及びチューブの図である。

【図4】同心チューブ反応器の断面の図である。

【図5】滑らかな螺旋のツイストチューブの図である。

【図6】コークスクリューツイストチューブの図である。

【図7】ギザギザの螺旋のツイストチューブの図である。

【図8】波状のツイストチューブの図である。

【図9】膨れたツイストチューブの図である。

【図10】ねじられたチューブ反応器のチューブ側面の流れの図である。

【図11】ねじられたチューブ反応器のシェル側面の流れの図である。

【図12】様々な内部骨格の図である。

【図13】様々な内部骨格の図である。

【図14】様々な内部骨格の図である。

【図15】様々な内部骨格の図である。

【図16】様々な内部骨格の図である。

【図17】様々な内部骨格の図である。

【図18】様々な内部骨格の図である。

【図19】様々な内部骨格の図である。

【図20】外部骨格の螺旋要素の図である。

【図21】外部骨格の環状要素の図である。

【図22】外部骨格の散りばめられた要素の図である。

【図23】外部骨格のギザギザの要素の図である。

【図24】外部骨格のワイヤ要素の図である。

【図25】外部骨格のカットされた螺旋要素の図である。

【図26】外部骨格のカットされた環状要素の図である。

【図27】外部骨格の波状の螺旋要素の図である。

【図28】外部骨格の溝付きの波状の螺旋要素の図である。

【図29】外部骨格の溝付きの螺旋要素の図である。

【図30】米国特許第6,399,823号明細書による、工業規模のチューブ、及び実験室規模のチューブにおいて規格化された長さに対する温度のグラフ図である。

【発明を実施するための形態】

【0013】

ホスゲンは典型的には、充填床マルチチューブ状反応器において製造される。例えば、ホスゲン反応器としての使用のための、典型的なマルチチューブ状反応器は、触媒によって充填された多数のチューブを囲むシェルと、反応の熱を除去するためにチューブとシェルとの間を循環する冷媒と、から成る。典型的な触媒は低い熱伝導率を有し、マルチチューブ状のデザインは有効伝熱面積の観点において制限されるので、マルチチューブ状反応器は、セ氏400から800度(°C)の範囲において高いピークチューブ温度(ホットスポット)を有し得る。四塩化炭素の形成が、充填床におけるピーク反応温度に直接的に関連することが驚くべきことに見出され、理論に縛られないが、四塩化炭素の形成が主にこ

10

20

30

40

50

これらのホットスポットにおいて生じると考えられる。従って、本出願人は、減少した量の四塩化炭素生産をもたらし、工業規模上で用いられ得る新規なホスゲン反応器を発展させた。例えば、ホスゲン反応は、1時間当たり2,000キログラム(kg/hr)以上、具体的には、4,000kg/hr以上、より具体的には、4,000から13,000kg/hr又は4,000から9,000kg/hrの生成物を製造し得る。

【0014】

米国特許第6,500,984号明細書は、複合触媒床を含む充填床チューブ状反応器における不純物として10ppmv未満の四塩化炭素を含む高純度ホスゲンの合成を開示し、複合反応器の出口端に配された第2触媒床のホスゲンへの相対活量は、入口端に配された第1触媒床のそれよりも高い。米国特許第6,500,984号明細書は、複合触媒床の使用が、ホスゲン合成において形成される四塩化炭素量を、高活性の単独の均一な触媒床と比較して、低温で約2倍、高温で約5倍低くし得ることを開示する。軸方向スライドチューブ(0.125インチ直径)において動く熱電対に取り付けられた0.5インチの外径を有する充填チューブが、概念の証拠を示すために採用された。

10

【0015】

本出願人は、米国特許第6,500,984号明細書の複合床形状が、工業規模反応器としてホスゲンの工業生産における使用のために上手くスケールアップできなかったことを見出した。以下の例を参照のこと。彼らは、米国特許第6,500,984号明細書の複合触媒床が、2インチの直径及び8フィートの長さを備える典型的な工業規模反応器チューブへ適用され、米国特許第6,500,984号明細書の同等の条件下(反応物比、流速、入口温度等)で動作するとき、製造されたホスゲンが、米国特許第6,500,984号明細書において開示されたものよりも顕著に高いホスゲンレベルを有したことを発見した。

20

【0016】

理論に縛られるものではないが、充填床における熱除去の時間スケールが徐々に大きくなるので、米国特許第6,500,984号明細書の複合触媒床はスケールアップしないと本出願人は考える。言い換えると、チューブ直径の増大により熱除去が効率的でなくなると考えられる。特性熱除去時間は、以下のように定義され得る。

【0017】

【数1】

30

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

【0018】

ここで、 C_{pv} は、反応混合物の容積比熱であり、 V_r は、反応器容積であり、 A_h は、伝熱面積であり、 U は、触媒床に関する総括伝熱係数である。熱除去の特性速度が特性時間の逆に比例するので、熱除去の速度がチューブ直径と逆に変動することが明らかである。従って、チューブ直径が0.5インチから2インチへ増加すると、触媒床が反応の熱を除去する効率が下がるが明らかである。熱除去効率のこの減少は、ホットスポット形成のより大きな可能性を備える、より高いピークチューブ温度プロファイルをもたらす。

40

【0019】

本出願人はさらに、より高いピークチューブ温度が、四塩化炭素の増加した形成にリンクされることを見出した。具体的には、実験室規模の充填床ホスゲン反応器を用いると、ピークチューブ温度が、以下の式を通して四塩化炭素の形成と相関することを本出願人は見出した。

【0020】

【数 2】

$$\ln(\text{CCl}_4)(\text{ppm}) = 0.0049 * T_{\max}(\text{K}) - 1.817$$

【0021】

そのため、0.5インチの実験室規模のチューブ反応器と比較して2インチの工業規模反応器における、より高いピークチューブ温度は、複合触媒床が用いられるときでさえ、かなり高い四塩化炭素形成をもたらす。

【0022】

従って、本出願人は、より低い特性熱除去時間をもたらし、それゆえホスゲン中の顕著に低い四塩化炭素を達成する、ホスゲンの工業規模生産において用いられ得る新規な反応器設計を發展させた。この反応器形状は、a) 単位反応器容積当たりの、より高い有効伝熱面積を提供し得る拡張された内部表面積及び／又はインサートを有する内部フィン付き反応器、b) 触媒床における高い熱伝導性の不活性充填剤の使用、c) ペレットの熱伝導性を改善するための触媒修飾、及び、d) 冷媒への外部伝熱を改善するためのフィン付きチューブを介した拡張された外部表面積を備えるチューブ設計、e) 改善された全体の伝熱のためにチューブへと内部的に又は外部的に流れにおける、より大きな乱流を引き起こすこと、及び、f) 前述の一以上を含む組み合わせ、を用いることによって単位反応器容積当たりの有効伝熱面積を増加させることを含む。

【0023】

従って、ピーク反応温度が、800℃未満、具体的には、400℃以下、より具体的には、350℃以下、さらにより具体的には、300℃以下であるようにホスゲン反応器におけるホットスポットの形成を減少させる又は排除することが、ホスゲンの体積に基づいて、四塩化炭素の体積で10ppm以下、9ppm以下、8ppm以下、7ppm以下、6ppm以下、5ppm以下、4ppm以下、3ppm以下、2ppm以下、1ppm以下又は0ppmを有するホスゲンの形成をもたらし得ることが驚くべきことに見出された。従って、本出願人は、ホスゲン反応器の単位体積あたりの有効伝熱面積を増加させることによってホットスポットの形成を減少させ得る又は抑制し得るプロセス及びホスゲン反応器を發達させてきた。例えば、典型的な商用のマルチチューブ状ホスゲン反応器は、立方メートル当たり100平方メートル(m^2/m^3)のオーダーの単位体積当たりの有効伝熱面積を有する。以下の技術の内の少なくとも一つが、高い伝熱速度を達成するために用いられ得、ホスゲンにおける、より高いレベルの四塩化炭素に寄与するホットスポット形成を緩和する又は排除する：a) 従来のマルチチューブ状反応器と比較して単位体積当たりのより大きい伝熱面積、例えば100から10,000 m^2/m^3 の、単位体積当たりの伝熱面積である修正された反応器設計の使用；及び、b) 床から反応器壁の伝熱を増加させるための単位体積当たりの壁接触面積を増加させるための修正された反応器設計の使用。以下の技術の内の少なくとも一つが用いられ得、ホスゲンにおける、より高いレベルの四塩化炭素に寄与するホットスポット形成を緩和する又は排除するための高い伝熱速度を達成する：a) 内部フィン又はインサートの使用を介した、単位体積当たりの顕著により大きい伝熱面積、例えば、100から10,000 m^2/m^3 の単位体積当たりの伝熱面積を有する拡張された内部面積の反応器の使用；b) 高い熱伝導性の不活性充填剤の使用を介した、より高い半径方向の及び軸方向の熱伝導率を有する充填触媒床の使用；c) より高い熱伝導性を有する触媒ペレットの使用；並びに、d) 冷媒への外部伝熱を改善するための外部フィン付きチューブを介した、拡張された外部表面積を備えるチューブ設計、並びに、e) 例えば、ツイストチューブの使用を介して、改善された全体の伝熱のためにチューブへと内部的に又は外部的に流れにおいてより大きな乱流を引き起こすこと。これらのアプローチの各々は、以下に記載される様々な実施形態において示される。

【0024】

上述のように、ホスゲンは、ホスゲン反応器において一酸化炭素と塩素反応ガスとの反応によって用意され得る。熱除去をより良く促進するホスゲン反応器形状が、四塩化炭素

の濃度の減少をもたらし得ることが驚くべきことに見出された。ホスゲン反応器は、100から10,000 m^2/m^3 、例えば、250から10,000 m^2/m^3 、又は100から10,000 m^2/m^3 、又は500から8,000 m^2/m^3 、又は1,000から5,000 m^2/m^3 、の単位体積当たりの伝熱面積を有し得る。

【0025】

ホスゲン反応器（“チューブ反応器”とも呼ばれる）は、外側のチューブ（“シェル”とも呼ばれる）内に配された任意の数のチューブ、例えば、1から1,200、又は2から250、又は3から200、又は、1から200、又は1から150、又は1から100個のチューブを含み得る。冷媒は、シェルとチューブとの間に配され得る。

【0026】

チューブは、ミリメートル（mm）のオーダー上の平均断面直径、例えば、0.1から10mm、0.1から6mm、0.5から8mm、又は0.5から5mm、又は0.1から5mmを各々独立して有し得る一以上のミニチューブを含み得る。ミニチューブの断面形状は、各々独立して、長方形、正方形、円形、卵形、楕円形、マルチペタル、又は任意の他の規則的若しくは不規則的ジオメトリであり得る。形状が円形でないとき、“平均チューブ断面直径”は、実際の断面形状と同じ面積を有する円の直径を指す。

【0027】

チューブは、6ミリメートル超、8ミリメートル超、10ミリメートル超、又は12ミリメートル超の平均直径を有し得るチューブセクションを含み得る。チューブセクションは、500mm以下、250mm以下、100mm以下、又は50mm以下、の平均直径を有し得る。

【0028】

ホスゲン反応器は、同じ又は異なるシェル内に配され得る、二以上の反応器を直列で含み得る。例えば、ミニチューブ（第1反応器）の出口は、増加した直径を備えるチューブセクション（第2反応器）の入口に流れ込み得る。二以上のミニチューブからの供給は、増加した直径を備える一つのチューブセクションの入口へ供給され得る。例えば、反応器（Bayer Technology Servicesから市販されるMIPROWATM反応器等）は、中央の反応器（充填床反応器等）の供給端に配され得、終わりの反応器（標準的なマルチチューブ状反応器等）は、中央の反応器の出口端に配され得る。ミニチューブ反応器の使用は、それが従来のマルチチューブ状反応器と比較して、所定の体積に関して一桁高い伝熱面積を提供し得るので、有利であり得、それゆえ、より良い熱除去が達成され得る。チューブ反応器はまた、異なるサイズの反応器のために拡張可能であるという優位点を有する。なぜなら、チューブ、例えばミニチューブの数は、増加させることが可能であり、システムの有効長さスケール、つまりチャンネルサイズは、スケールアップと共に変化させる必要がないからである。

【0029】

一以上のミニチューブは、供給端及び出口端で異なる寸法を有する一つの連続チューブとして、増加した直径を備えるチューブセクションと組み合わせられ得る。例えば、供給端でのチューブのセクションは、第1長さに関して0.1から10mm、0.1から6mm、0.5から8mm、又は0.5から5mmの直径を有するミニチューブであり得、出口端でのチューブのセクションは、第2長さに関して6mm超、例えば10mm以上の増加した直径を有し得る。増加した直径のチューブへのミニチューブからの直径における増加は、図1に示されるように緩やかな、又は図2に示されるように段階的にであり得る。図1は、チューブ端4での直径Lへのミニチューブ端2からの直径lの増加が滑らかであり得、lからLへの直径の増加が滑らかな関数、例えば線形関数によって定義されることを示す。ミニチューブ端2及びチューブ端4が同様に同心であり得ることに留意すべきである。図2は、異なる直径の各セクションの長さが、異なる（例えば、a対b）又は同じ（例えば、b及びc）であり得ることを示す。同様に、一つの直径から他の一つへの遷移は、緩やか又は突然であり得（e対f）、同じ又は異なる長さ又は角度であり得る。

【0030】

単一のミニチューブは、図 1 及び図 2 に示されるように、より大きな直径の単一のチューブと組み合わせられ得る、又は、複数のミニチューブは、図 3 に示されるように、より大きな直径の単一のチューブと組み合わせられ得る。図 3 は、複数のミニチューブ 10、12 及び 14 が、チューブ端 4 でチューブ 16 を接合し得るミニチューブ端 2 で存在し得ることを示す。チューブ 10、12 及び 14 は、それぞれ m 、 n 及び o の直径を有し得、 m 、 n 及び o は、各々独立して同じ又は異なり得る。組み合わせられたチューブは、シェル内に配され得、シェルとチューブとの間に冷媒が配され得る。

【0031】

チューブは、シェル内に配された同心チューブ形状を有し得、シェルは、反応器の最も外側のチューブであり得る。同心チューブ形状は、直径 d_2 を有する第 2 の、外側のチューブ内に同心円状に配された、内部直径 d_1 を有する、少なくとも一つの第 1 の、内側の同心チューブを含み、 $d_2 > d_1$ である。本明細書で用いられるように、“同心の”及び“同心円状に配された”との用語は、第 1 の、内側のチューブが、第 2 の、外側のチューブ内に配されており、第 1 チューブの中心線が、他のチューブのそれに対して実質的に平行であることを意味する。そのため、各同心チューブの中心線は、一致し得る；又は内側の同心チューブの中心線は、外側のチューブの中心線からオフセットされていることがある。本明細書で用いられるように、“実質的に平行”とは、各チューブの中心線が、 0° から 20° 、 0° から 10° 又は 0° から 5° の相対角度であり得ることを意味する。各チューブの中心線は、一致し得る、つまり、重複し得る。

【0032】

反応器の最も内側の同心チューブは、反応器の処理量、及び当該技術分野において既知である他の因子に依存して、ミリメートル (mm) のオーダー上、例えば、20 mm 以上、40 mm 以上、80 mm 以上、若しくは、より大きい、又は、50 mm 未満、若しくは 20 から 40 mm の断面直径（ここで、断面直径は、第 1 の内側のチューブの面積と同じ面積を有する円の直径である）を有し得る。外側のチューブは、冷媒又は触媒と一緒に、最も内側のチューブを収納するようにサイズが変更され得る。

【0033】

第 1 の、内側の同心チューブ、第 2 の、外側の同心チューブ、又は、第 3 同心チューブの断面は、長方形、正方形、円形、卵形、楕円形、又は任意の他の規則的若しくは不規則的ジオメトリを有し得る。内側の同心チューブの断面は、円形の、又はマルチペタルジオメトリを有し得る。上述したように、形状が円形でないとき、“平均マイクロチューブチャンネル断面直径”は、実際の断面形状と同じ面積を有する円の直径を指す。各同心チューブは、同じ又は異なる断面ジオメトリを有し得る。例えば、第 1 同心チューブ及び第 2 同心チューブの両方（並びに任意の追加のチューブ）は、円形の断面を有し得る、又は内側の同心チューブは、マルチペタル断面ジオメトリを有し得、外側のチューブは、円形の断面ジオメトリを有し得る。

【0034】

マルチペタルジオメトリの例は、図 4 に示される。具体的には、図 4 は、外側の同心チューブ 22 内に同心円状に配された 4 つのペタルジオメトリ 26 を備える第 1 の、内側の同心チューブと一緒に、内壁 24 を備える内径 d_2 を有する第 2 の、外側の同心チューブ 22 を含む同心チューブ形状を示す。第 1 チューブは、外壁 28 を有する。内側の同心チューブの直径は、4 つのペタルジオメトリ 26 を備える第 1 の内側の同心チューブの面積と同じ面積を有する円 20 の直径、 d_1 、によって記載される。

【0035】

第 1 の、内側の同心チューブは、そこに配された触媒を備える充填床反応器であり得、外側のチューブは、冷媒を含み得る。言い換えると、冷媒は、触媒を含む第 1 同心チューブの外壁と第 2 同心チューブの内壁との間に配された領域において流れ得る。代わりに、冷媒は、第 1 の、内側の同心チューブにおいて配され得、触媒は、第 1 同心チューブの外壁と第 2 同心チューブの内壁との間に配され得る。複数の各セットの同心チューブは、マルチチューブ反応器のシェルに配され得る。

【0036】

代わりに、単一のセットの、同心の、例えば、一致するチューブは、内径 d_3 を有する第3同心チューブによって囲まれ得、ここで、 $d_3 > d_2 > d_1$ である。この実施形態では、冷媒は、第2同心チューブの外壁と第3同心チューブの内壁との間に配され得る。3つのチューブの実施形態は、ホスゲン反応器として用いられ得る、又は、複数の各セットの3つの同心チューブは、ホスゲン反応器のシェルに配され得る。

【0037】

同心チューブ形状は、触媒と冷媒との間により高い伝熱面積を提供することによって、従来のマルチチューブ状反応器と比較して、改善された熱除去、それゆえ、より低いピークチューブ温度を提供し得る。

10

【0038】

チューブは、ツイストチューブを含み得、触媒を含む一以上のツイストチューブが採用される。ツイストチューブ形状は、触媒と冷媒との間により高い伝熱面積を提供することによって、従来のマルチチューブ状反応器と比較して、改善された熱除去、それゆえ、より低いピークチューブ温度を提供し得る。ツイストチューブは、例えば、滑らかな螺旋形状（チューブの外表面上の任意の点での接線が、固定線と一定の角度を作る）、ギザギザの螺旋形状（チューブの外表面上の任意の点での接線が、固定線と一定の角度を作らない）、波形状、膨れた形状、若しくは同様のもの、又は前述の一以上を含む組み合わせを有し得る。

【0039】

20

図5は、軸x上でねじれる滑らかな螺旋のツイストチューブ32の図である。図6は、軸xの周りでねじれるコークスクリューツイストチューブ34の図である。図7は、軸x上でねじれるギザギザの螺旋のツイストチューブ36の図である。ギザギザの螺旋のツイストチューブ36は中心軸xの周りで回転を維持するように示される一方で、それは同様に軸から逸脱し得ることに留意すべきである。図8は、波状のツイストチューブ38の図である。図9は、膨れたツイストチューブ40の図である。

【0040】

図10は、外側シェル46に配された単一の滑らかな螺旋のツイストチューブ32の図である。冷媒は、外側シェル46と滑らかな螺旋のツイストチューブ32との間の開口部（本明細書では面積又は空間とも呼ばれる）42において流れ得る。矢印44は、ツイストチューブ内で生じる、改善されたチューブ側面の流れを示す。図11は、外側シェル46に配された複数の滑らかな螺旋のツイストチューブ32の図である。冷媒は、外側シェル46と滑らかな螺旋のツイストチューブ32との間の開口部42において流れ得る。矢印48は、開口部において生じる、改善されたシェル側面の流れを示す。

30

【0041】

ツイストチューブは、図10に示されるような改善されたチューブ側面の流れ、及び／又は、図11に示されるようなシェル側面の流れを提供するように構成され得る。理論に縛られるものではないが、ツイストチューブ形状は、ツイストチューブ内で、及び、より大きな周囲のシェル内での両方で乱流を強化することによって、伝熱に対する内部及び外部抵抗を下げ得ると考えられる。用いられ得るツイストチューブの例は、Koch Heat Transfer Companyから市販されるTwisted TubeTM熱交換器におけるチューブである。

40

【0042】

上述のツイストチューブ形状の任意の組み合わせが用いられ得、異なる断面形状を有するチューブとの組み合わせを含む。

【0043】

各ツイストチューブの断面の形状は独立して、例えば、円形又は非円形（例えば、卵形、マルチペタル、楕円形、若しくは長方形（例えば、円形のエッジを備える）、若しくは任意の他の規則的若しくは不規則的ジオメトリ）であり得、断面は、ツイストチューブに沿った距離によって、方向及び／又は形状を変化し得る。断面は、ツイストチューブ形状

50

において、円形であり得る。

【0044】

反応器の各ツイストチューブは独立して、ミリメートル (mm) のオーダー上、例えば、20 mm 以上、40 mm 以上、80 mm 以上、又はより大きい、平均断面直径を有し得る。反応器の各ツイストチューブは独立して、それぞれ最長径及び最短径として、断面の中心点を介して測定され得る外径及び内径を有し得る。外径及び内径は、ミリメートル (mm) のオーダー上、例えば、20 mm 以上、具体的には、40 mm 以上、具体的には、若しくは80 mm 以上、又は、50 mm 未満、20 から40 mm であり得、外径は、内径より大きいことがある。外径及び内径は、各々独立して、5 mm 以上、具体的には、20 から1,000 mm、より具体的には、40 から500 mm、さらにより具体的には、80 から150 mm であり得る。内径に対する外径の比率は、1:1 から20:1、具体的には、1.1:1 から10:1、より具体的には、2:1 から5:1 であり得る。図5は、滑らかな螺旋のツイストチューブ32の外径D及び内径dの例を示す。

10

【0045】

チューブは、内部骨格を含むように修正され得る。例えば、従来のマルチチューブ状反応器、ミニチューブ、同心チューブ及びツイストチューブの内の一以上のチューブは、内部骨格を含むように修正され得る。内部骨格は、伝熱を強化するために、チューブと触媒との間の接触面積を増加するように機能し得る内部インサート及び内部フィンの内の一つ又は両方の形であり得る。内部インサートは、チューブの内壁に直接接触し得、そこへ緩く接続され得る、内部に配されたインサートである。内部フィンは、チューブ設計と一体化した、内部で拡張した表面であるフィンであり、例えば、フィンは、その上に溶接され得る、又は、チューブ自身の形成の間に形成され得る。内部骨格は、内側のチューブ内壁との直接的な接触へ、より多くの触媒粒子を晒すように作用し得、冷媒への伝熱を促進し得る。

20

【0046】

内部骨格は、例えば、様々な形状及び長さを有し得る、曲線、波状、又は直線であり得る内部骨格要素を含み得る。内部骨格要素は、垂直要素64、内側要素、角度付き要素、又は前述の一以上の含む組み合わせを含み得る。内側のチューブ内壁60と直接接触していることがある、又は、一体化して取り付けられ得る内部骨格のいくつかの例は、図12～19に示される内側のチューブ断面において示される。例えば、内部骨格は垂直要素64を含み得、少なくとも一つの要素端は、内側のチューブ内壁60の接触点62に対する接線に対して垂直である(図12～15、17及び18を参照)。内部骨格は内側要素68を含み得、内側要素68は、内側のチューブ内壁60と直接接触しない(図16及び17を参照)。内部骨格は角度付き要素66を含み得、角度付き要素の少なくとも一つの端は、内側のチューブ内壁に対する接線に対して非90°の角度である(図16及び19を参照)。

30

【0047】

チューブは、外部骨格を含むように修正され得る。例えば、従来のマルチチューブ状反応器のチューブ、ミニチューブ、同心チューブ及びツイストチューブの内の一以上は、外部骨格を含むように修正され得る。外部骨格は、内側のチューブから外部の冷却流体への伝熱をさらに強化するように機能し得る、外部インサート及び外部フィンの内の一つ又は両方の形であり得る。外部インサートは、第1チューブの外壁と第2チューブの内壁と、又は、第2チューブの外壁と第3チューブの内壁との間に配される。外部インサートは、外壁と接触することがあり、必要に応じてそこへ緩く接続され得る。外部フィンは、チューブ設計と一体化し得る、外部に拡張した表面であるフィンであり、例えば、フィンは、その上に溶接され得る、又は、チューブ自身の形成の間に形成され得る。

40

【0048】

外部骨格は、例えば、曲面、波状又は直線であり得、様々な形状及び長さを有し得る外部骨格要素を含み得る。内側のチューブ外壁78と直接接触し得る、又は、一体的に取り付けられ得る外部骨格のいくつかの例は、図20から29に示される一方で、左側のイメ

50

ージは、周囲の外部骨格を備える内側チューブの側面イメージの実施形態であり、右側のイメージは、内側のチューブの断面又は上から見下ろす眺めの実施形態であり同様の外部骨格を備える。具体的には、図20は、外部骨格が、内側のチューブの外壁78上に螺旋状に配される螺旋要素80を含み得ることを示す。図21は、外部骨格が、環状要素82を含み得ることを示す。図22は、外部骨格が、散りばめられた要素84を含み得ることを示す。図23は、外部骨格が、ギザギザの要素86を含み得ることを示す。図24は、外部骨格がワイヤ要素88を含み得ることを示す。図25は、外部骨格が、カットされた螺旋要素90を含み得ることを示す。図26は、外部骨格が、カットされた環状要素92を含み得ることを示す。図27は、外部骨格が、波状の螺旋要素94を含み得ることを示す。図28は、外部骨格が、溝付きの波状の螺旋要素96を含み得ることを示す。図29は、外部骨格が、溝付きの螺旋要素98を含み得ることを示す。

10

【0049】

反応器における触媒の位置が、冷却液体への反応器からの伝熱に顕著に影響し得ることがさらに見出された。具体的には、触媒は、反応器チューブの壁、例えば、ミニチューブ、ツイストチューブ、同心チューブ又は前述の一以上を含む組み合わせの内壁上に堆積され得る（つまり、直接接触し得る）。堆積された触媒は、充填床と組み合わせて用いられ得る。触媒は、充填床としてチューブに配され得る。しかしながら、より良い伝熱は、堆積された触媒がホスゲンを製造するための反応において用いられる触媒のみであるところで得られ得る。触媒が、チューブ又はチャネル内へ充填される代わりに、チューブ又はチャネル壁上に堆積され得るという事実は、閉塞の低下をもたらし得る。理論によって縛られるものではないが、触媒粒子が、主に互いに接触するよりも、反応壁と接触しているので、堆積された触媒は、反応器からの熱除去を促進し得ると考えられる。

20

【0050】

堆積された触媒は、任意の上記反応器及びチューブ形状において用いられ得、さらに、従来のマルチチューブ状反応器において用いられ得る。そのため、触媒は、マルチチューブ反応器のチューブの内表面上に堆積され得る。触媒は、マイクロチューブ反応器のチャネルの表面上に堆積され得る。触媒は、例えば、コーティングによって堆積され得る。触媒は、意図した表面を完全に覆うように堆積され得る、又はパターンで堆積され得る。例えば、より少ない触媒が、チューブの供給端で堆積され得、より多くの触媒が出口端で堆積され得る。

30

【0051】

一酸化炭素と塩素との間の反応を促進する様々な異なる触媒は、上述の方法及び反応器において用いられ得る。触媒は、活性炭等の炭素含有触媒であり得る。炭素は、例えば、木材、泥炭、石炭、ココナッツシェル、骨、亜炭、石油系残渣、砂糖及び同等のもの、又は前述の一以上を含む組み合わせからであり得る。炭素触媒は、粉末、顆粒、ペレット及び同様のもの、又は前述の一以上を含む組み合わせ等の粒子形態であり得る。Brunauer-Emmett-Teller (BET) 測定によって決定されるような炭素表面積は、グラム当たり100平方メートル (mm^2/g) 以上、具体的には、 $300\text{mm}^2/\text{g}$ 以上、より具体的には、 $1,000\text{mm}^2/\text{g}$ 以上であり得る。BET測定によって決定されるような炭素表面積は、100から2,000 mm^2/g 、具体的には550から1,000 mm^2/g であり得る。市販の炭素触媒の例は、Barnebey SutcliffeTM, DarcoTM, NucharTM, Columbia JXNTM, Columbia LCKTM, Calgon PCBTM, Calgon BPLTM, WestvacoTM, NoritTM, 及びBarnebey Cheny NBTMを含む。

40

【0052】

触媒は、酸化的に安定な触媒であり得る。“酸化的に安定”とは、以下の時間及び温度；30分間125℃、30分間200℃、30分間300℃、45分間350℃、45分間400℃、45分間450℃、及び最後に、30分間500℃の間、空気において連続して加熱されるとき、触媒が12wt%以下失われることを意味する。空気において炭素

50

サンプルを加熱する効果を評価するための時間及び温度条件のシーケンスは、熱重量分析（TGA）を用いて行われ得る。

【0053】

触媒は、重量で1,000ppm以下の活性金属含有量を含み得る。活性金属は、周期表の群3から10の一以上の遷移金属、ホウ素、アルミニウム、ケイ素、又は前述の一以上を含む組み合わせを含み得る。触媒は、鉄を含まないことがあり、ここで、鉄を含まないとは、触媒が、100ppm以下の重量、具体的には0から50ppmの重量の鉄を含むことを意味し得る。同様に、触媒は、200ppm以下の重量、具体的には100ppm以下の重量の硫黄、及び／又は、200ppm以下の重量、具体的には100ppm以下の重量のリンを含み得る。1,000ppm以下の活性金属を含む炭素触媒は、酸洗浄によって得られ得る（例えば、塩酸、又は、フッ酸に続く塩酸によって処理された炭素）。

10

【0054】

触媒は、炭素質材料（例えば、カーボンブラック）の顆粒の塊（mass）の中に、気体の又は蒸気の炭素含有化合物（例えば、炭化水素）を導入する段階と；炭素含有化合物を分解して、顆粒の表面上に炭素を堆積させる段階と；蒸気を含む活性気体によって、結果として得られた材料を処理して、多孔質炭素質材料を提供する段階と、によって得られた三次元マトリクスを備える多孔質炭素質材料を含む複合炭素であり得る。炭素-炭素複合材料はこのように形成され、触媒として適する。このような多孔質炭素-炭素複合材は、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のBET測定によって決定されるような表面積を有し得、（1）3.5以下、具体的には2.0以下、より具体的には1.0以下、さらにより具体的には0から1.0の、マクロ孔に対するミクロ孔比率；（2）以下の時間及び温度の間：30分間125℃、30分間200℃、30分間300℃、45分間350℃、45分間400℃、45分間450℃、及び最後に、30分間500℃、空気において連続して加熱される時、その重量の16%以下、具体的には、その重量の10%以下、より具体的には、その重量の5%以下の損失；を含み得る。このような触媒は、1,000ppm以上の活性金属含有量を含み得る。空気において炭素サンプルを加熱する効果を評価するための時間及び温度条件のシーケンスは、TGAを用いて行われ得る。“ミクロ孔”との用語は、20オングストローム（Å）以下の細孔径を意味し、“マクロ孔”との用語は、20Å超の細孔径を意味する。全細孔容積及び細孔容積分布は、例えば、ポロシメトリーによって決定され得る。ミクロ孔容積（グラム当たりの立方センチ（cc/g））は、全細孔容積（cc/g）から引かれて、マクロ孔容積を決定し得る。その後、マクロ孔に対するミクロ孔の比率が、算出され得る。市販の多孔質炭素の例は、Calgon X-BCPTM及びCalisicatTMを含む。

20

30

【0055】

触媒は、炭化ケイ素触媒を含み得る。炭化ケイ素触媒は、グラム当たり10平方メートル（ m^2/g ）以上、具体的には $20\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より具体的には $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より具体的には $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の、BET測定によって決定されるような表面積を有し得る。ケイ素含有量は、10wt%以下、具体的には5wt%以下であり得る。炭化ケイ素触媒は、例えば、一酸化ケイ素を微細に分割された炭素（0.1wt%以下の灰分を含むもの等）に接触させる段階を含むプロセスを用いて、又は、一酸化ケイ素（SiO）の蒸気を炭素と反応させることによって、製造され得る。

40

【0056】

熱伝導性コーティングは、例えば、0.001マイクロメートルから500マイクロメートル、又は0.01マイクロメートルから100マイクロメートル、又は0.1マイクロメートルから10マイクロメートルの厚さを有する薄いコーティングであり得る。熱伝導性コーティングは、例えば、触媒の活性処理の間に、触媒の外側表面上に堆積され得る。任意の熱伝導性材料は、それが十分に熱的に伝導性であり、触媒粒子又はペレット上にコーティングされることができ、且つ、塩素、一酸化炭素及びホスゲンに対して本質的に不活性であることを条件に、用いられ得る。例示的な材料は、チタン若しくはニッケル等

50

の金属、ステンレス鋼等の金属合金、任意の二重のグレード (duplex grade) 等の耐食性ステンレス鋼、鉄及びクロムを含むニッケル合金 (INCONEL等)、又は、モリブデン及びクロムを含むニッケル合金 (HASTELLOY等) を含む。

【0057】

反応器は、一以上の触媒ゾーンを含み得る。簡単に上述されたように、触媒がチューブの表面上に堆積されるとき、チューブは、より少ない触媒を含む供給端で、又は供給端に向かって配された第1触媒ゾーンを含み得る。チューブは、第1触媒より高い濃度で、同じ又は異なる触媒を含み得る出口端で、又は出口端に向かって配された第2触媒ゾーンをさらに含み得る。2つの触媒ゾーンは連続して配され得る。代わりに、堆積は、触媒濃度が、各触媒ゾーンに沿って滑らかな (例えば、線形の又は非線形の勾配) 又はステップの勾配を形成するように、徐々に増加され得、より低い活性が、第1触媒ゾーンの始まりで存在し、より高い活性が第2触媒ゾーンに配される。

10

【0058】

代わりに、又は追加で、米国特許第6,500,984号明細書に記載されるように、充填床における、より低い活性の触媒及びより高い活性の触媒の組み合わせが用いられ得る。例えば、反応器は、第1活性を有する第1触媒を含む供給端で、又は供給端に向かって配された第1触媒ゾーンを含み得る。反応器は、第1触媒の活性よりも高い第2活性を有する、同じ又は異なる触媒を含み得る出口端に、又は出口端に向かって配された第2触媒ゾーンをさらに含み得る。2つの触媒ゾーンは連続して配され得る。代わりに、第1触媒の少なくとも一部は、第2触媒と混ぜられ得、触媒の活性が、各触媒ゾーンに沿って滑らかな又はステップの勾配を形成するようになり、より低い活性が第1触媒ゾーンの始まりで存在し、より高い活性が第2触媒ゾーンで配される。

20

【0059】

韓国公開特許第1998-700231号公報に記載されるように、反応器は、反応条件下でそれ自身が反応しない、且つ、ホスゲン合成反応に触媒作用を及ぼさない、又はそうでなければ抑制する不活性充填剤で希釈された触媒を含む供給端に配された第1触媒ゾーンを含み得る。反応器は、第1触媒ゾーンにおいてよりも少ない不活性充填剤で希釈された、同じ又は異なる触媒を含み得る出口端で配された第2触媒ゾーンをさらに含み得る。同様に、反応器は、不活性充填剤で希釈された触媒を含む第1触媒ゾーン、及び、不活性充填剤で希釈されていない同じ又は異なる触媒を含む第2触媒ゾーンを含み得る。不活性充填剤は、触媒粒子の間に均等に分散され得、2つの触媒ゾーンは、より少ない不活性充填剤を含む第2触媒ゾーンにおける触媒によって続く、第1触媒ゾーンにおける不活性充填剤を含む触媒によって連続して充填され得る。代わりに、不活性充填剤は、各触媒ゾーンにおいて触媒粒子の間で勾配を持って分布し得、不活性充填剤の最も高い濃度が第1触媒ゾーンの始まりで存在しており、不活性充填剤の濃度は、不活性充填剤の最も低い濃度が第2触媒ゾーンの終わりで達成されるまで徐々に減少する。不活性充填剤は、第1触媒ゾーンにおける触媒粒子の間で勾配を持って分布し得、不活性充填剤の最も高い濃度が第1触媒ゾーンの始まりで存在しており、不活性充填剤の濃度は、不活性充填剤の最も低い濃度が第1触媒ゾーンの終わりで達成されるまで徐々に減少し、第2触媒ゾーンは不活性充填剤を含まない。触媒床からの生成ガスの出口又は出口点近くの触媒の割合は不活性充填剤で希釈されないことがあり、一方で反応ガスと触媒の接触の始点により近い触媒の任意の残部が不活性充填剤で希釈され得る。当業者は、任意の触媒ゾーンにおける任意の充填剤の分布が、一様であり得る、又は、勾配を持ち得る、又は、どこかの間、例えば段階勾配であり得ることを実現するであろう。

30

40

【0060】

不活性充填剤は、低多孔性材料、例えば、セラミック、グラファイト、ガラス状炭素、ガラス、石英、金属又は前述の一以上を含む組み合わせを含み得る。材料は、材料の体積当たり0.8以下の細孔容積 (体積/体積)、0.6以下体積/体積、又は0.1から0.5体積/体積、例えば0.4体積/体積の多孔性を有し得る。適切な金属は、反応条件下で反応性でない、より具体的には、反応条件下で塩素、一酸化炭素又はホスゲンに対し

50

て反応性でないものを含む。例えば、不活性金属充填剤は、ステンレス鋼；チタン；ニッケル；鉄及びクロムを含むニッケル合金（例えば INCONELTM）、若しくは、モリブデン及びクロムを含むニッケル合金（例えば HASTELLOYTM）を含むがそれらに限定されない金属合金；又は、前述の一以上を含む組み合わせを含み得る。適切な不活性充填剤は、それら自身が反応条件下でかなりの速度では反応せず、ホスゲン合成反応に触媒作用を及ぼさない、又はそうでなければ抑制する点で、少なくとも実質的に不活性である。本文脈において実質的に不活性とは、充填剤が、ホスゲン生成物に関して仕様の範囲外であるレベルの副生成物を生成しないことを意味する。

【0061】

ホスゲンを準備するために用いられる一酸化炭素及び塩素は、高純度グレードであり得る。一酸化炭素は、現地の発電所から供給され得、水素、メタン、揮発性の硫黄化合物及び窒素等の微量の不純物を含み得る。ホスゲン生成物流れから回収される、リサイクルされた一酸化炭素は、一酸化炭素含有供給流れの一部としても採用され得る。

【0062】

一酸化炭素及び塩素は、当モル量で、又はモル過剰の塩素で、反応器へ導入され得る。例えば、塩素に対する一酸化炭素のモル比は、1.00 : 1 から 1.25 : 1、具体的には 1.01 から 1.20 : 1、より具体的には 1.01 : 1 から 1.21 : 1、さらにより具体的には、1.02 : 1 から 1.12 : 1、さらにより具体的には 1.02 : 1 から 1.06 : 1 であり得る。

【0063】

反応器への初期供給は、全ての一酸化炭素、及び全ての塩素反応物を含み得る。同様に、全ての塩素が加えられ得、第1の量の一酸化炭素が第1段階の反応ゾーンへ導入され得、第2の量の一酸化炭素が少なくとも一つの下流反応ゾーンへ導入され得る。少なくとも一つの下流反応ゾーンは、第1反応ゾーンと連続の連絡関係であり得、塩素に対する一酸化炭素の初期モル比は、1未満、具体的には 0.999 : 1 から 0.2 : 1、より具体的には 0.999 : 1 から 0.5 : 1、さらにより具体的には 0.999 : 1 から 0.8 : 1、より具体的には 0.999 : 1 から 0.95 : 1、より具体的には 0.999 : 1 から 0.98 : 1 であり得る。

【0064】

反応器は、耐食性材料を含み得る、又は、耐食性材料によって覆われ得る。耐食性材料は、塩素、一酸化炭素及びホスゲンに対して本質的に不活性であるものである（例えば、セラミック、ステンレス鋼、チタン、ニッケル、又は、鉄及びクロムを含むニッケル合金（例えば INCONEL）、若しくはモリブデン及びクロムを含むニッケル合金（例えば HASTELLOY）を含むがそれらに限定されない金属合金）。

【0065】

この方法によって製造されるホスゲンは、様々な工業プロセス、例えば、ポリカーボネート、尿素、カルバミン酸塩、及び同様のものの製造において用いられ得る。

【0066】

ジアリールカーボネートを製造する方法は、本明細書で開示される方法によって製造されるホスゲンによって芳香族モノヒドロキシ化合物を反応させる段階を含む。ホスゲンは、液体状、気体状態において、又は不活性溶媒において用いられ得る。

【0067】

芳香族モノヒドロキシ化合物は、非置換であり得る、又は、任意の置換された炭素の価数が超過しないという条件で、1から3のハロゲン、C₁₋₆アルコキシ、シアノ、C₁₋₆アルコキシカルボニル、C₆₋₁₂アリールオキシカルボニル、C₁₋₆アシルオキシ又はニトロ基によって置換され得るC₆₋₁₂芳香族モノヒドロキシ化合物を含む。例は、フェノール、o-, m-若しくはp-クレゾール、o-, m-若しくはp-クロロフェノール、o-, m-若しくはp-ブromoフェノール、2, 4-ジクロロフェノール、2, 4, 6-トリブromoフェノール、o-, m-若しくはp-メトキシフェノール、2, 6-ジメチルフェノール、2, 4-ジメチルフェノール、3, 4-ジメチルフェノール、p

10

20

30

40

50

tert-ブチルフェノール、p-クミルフェノール、p-n-オクチルフェノール、p-イソオクチルフェノール、p-n-ニルフェノール、p-イソニルフェノール、1-ナフトール、2-ナフトール、及びサリチル酸メチルを含む。フェノールが具体的に言及され得る。

【0068】

ホスゲンと芳香族モノヒドロキシ化合物との間の反応が知られており、例えば、米国特許第4,016,190号明細書、米国特許第4,697,034号明細書、米国特許第5,167,946号明細書、米国特許第5,424,473号明細書、米国特許第5,900,501号明細書、米国特許第6,348,613号明細書、及び米国特許第8,518,231号明細書に記載されている。

10

【0069】

反応条件は、具体的に限定されないが、従来技術において開示されているものを含む。例示的なプロセスでは、ホスゲン及び芳香族モノヒドロキシ化合物の反応は、界面プロセスにおいて行われ、ホスゲンは、塩基及び必要に応じて塩基性触媒の存在下で芳香族モノヒドロキシ化合物と反応する。

【0070】

ホスゲンとの芳香族モノヒドロキシ化合物の反応のための塩基は、例えば、Na, K及び／又はLi水酸化物等のアルカリ金属水酸化物である。水酸化ナトリウム溶液が具体的に言及される。塩基は、水溶液の10から25重量%濃度として用いられ得る。

【0071】

用いられる塩基性触媒は、開鎖又は環式であり得、第3級アミン、N-アルキルピペリジン及び／又はオニウム塩を含み得る。触媒は、溶液の1から55重量%濃度として用いられ得る。加えられる触媒の量は、用いられる芳香族モノヒドロキシ化合物の総モルに基づいて、0.0001molから0.1molであり得る。

20

【0072】

オニウム塩は、 NR_4X 等の化合物を指し、ラジカルRは、互いに独立して、H及び／又はアルキル及び／又はアリールラジカルであり得、Xは、例えば塩化物、臭化物又はヨウ化物等のアニオンである。

【0073】

具体的に言及されるのは、窒素系触媒であり、例えば、トリブチルアミン、トリエチルアミン及びN-エチルピペリジンである。

30

【0074】

必要に応じて、不活性な有機溶媒が存在し得る。溶媒の例は、芳香族溶媒、ハロゲン化、(具体的には塩素化)、脂肪族若しくは芳香族溶媒、又は、前述の少なくとも一つを含む組み合わせを含む。これらは、例えば、トルエン、ジクロロメタン、様々なジクロロエタン及びクロロプロパン化合物、クロロベンゼン及びクロロトルエン又は前述の少なくとも一つを含む組み合わせである。ジクロロメタンが具体的に言及される。

【0075】

界面プロセスによる反応を実施するための条件は、例えば米国特許第4,016,190号明細書、米国特許第8,518,231号明細書、欧州特許第1219589号明細書、欧州特許第1216981号明細書、欧州特許第1216982号明細書及び欧州特許第784048号明細書に記載されてきた。

40

【0076】

必要に応じて、ホスゲン及び芳香族モノヒドロキシ化合物の反応は、不均一触媒の存在下で実施され得る。不均一触媒が知られており、欧州特許第483632号明細書、米国特許第5,478,961号明細書、米国特許第5,239,105号明細書及び米国特許第5,136,077号明細書において記載されてきた。

【0077】

ジアルキルカーボネートを製造する方法は、アルキルモノヒドロキシ化合物をホスゲンと反応させる段階を含む。ホスゲンは、液体状態、気体状態において、又は不活性な溶媒

50

において用いられ得る。

【0078】

アルキルモノヒドロキシ化合物は、直鎖状及び分岐鎖状 C_{1-12} 脂肪族アルコール並びに C_{4-8} 脂環式アルコールの全ての異性体を含み、その各々は、非置換であり得る、又は、任意の置換された炭素の価数が超過しないという条件で、1から3のハロゲン、 C_{1-6} アルコキシ、シアノ、 C_{1-6} アルコキシカルボニル、 C_{6-12} アリールオキシカルボニル、 C_{1-6} アシルオキシ又はニトロ基によって置換され得る。

【0079】

アルカノールの例は、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、アリルアルコール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-ブテン-1-オール、アミルアルコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール及び4-ヘプタノール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、3-メチルシクロペンタノール、3-エチルシクロペンタノール、3-メチルシクロヘキサノール、2-エチルシクロヘキサノール（異性体）、2,3-ジメチルシクロヘキサノール、1,3-ジエチルシクロヘキサノール、3-フェニルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、2-フェネチルアルコール及び3-フェニルプロパノールを含む。特定の実施形態では、アルカノールは、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、3-ブタノールである。メタノールが具体的に言及される。

【0080】

反応条件は、特に限定されないが、過度の実験を行うことなく従来技術における当業者知られている。

【0081】

所望される場合、ジアルキルカーボネートは、ジアリールカーボネートへ変換され得る。例えば、ジアルキルカーボネートは、エステル交換触媒の存在下でフェノールを含む本明細書で記載されるもの等の芳香族モノヒドロキシ化合物と反応し得て、アルキルアリールカーボネート（例えば、フェニルメチルカーボネート（“PMC”）及び脂肪族一価アルコール（例えば、メタノール）を生成する。第2のステップでは、2分子のアルキルアリールカーボネートが不均化反応を受けて、1分子のジアリールカーボネート（例えば、DPC）及び1分子の開始材料ジアルキルカーボネート（例えば、DMC）を生成する。触媒の例は、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カリウム及びバリウム等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属；水素化物、水酸化物、アルコキシド、アリールオキシド及びアミド等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩基性化合物；カーボネート、バイカーボネート及び有機酸塩等のアルカリ金属及びアルカリ土類金属の塩基性化合物；トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリヘキシルアミン及びベンジルジエチルアミン等の第3級アミン；N-アルキルピロール、N-アルキルインドール、オキサゾール、N-アルキルイミダゾール、N-アルキルピラゾール、オキサジアゾール、ピリジン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フェナントロリン、ピリミジン、ピラジン及びトリアジン等の窒素含有ヘテロ芳香族化合物；ジアゾビスクロウンデセン（DBU）及びジアゾビスクロノネン（DBN）等の環式アミジン；トリブチルメトキシスズ、ジブチルジエトキシスズ、ジブチルフェノキシスズ、ジフェニルメトキシスズ、ジブチルスズアセテート、トリブチルスズ塩化物及びスズ2-エチルヘキサノエート等のスズ化合物；ジメトキシ亜鉛、ジエトキシ亜鉛、エチレンジオキシ亜鉛及びジブトキシ亜鉛等の亜鉛化合物；アルミニウムトリメトキシド、アルミニウムトリイソプロポキシド及びアルミニウムトリブトキシド等のアルミニウム化合物；テトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトラブトキシチタン、ジクロロジメトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、チタンアセテート及びチタンアセチルアセトネート等のチタン化合物；トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリブチルメチルホスホニウムハロゲン化物、トリオクチルブチルホスホニウムハロゲン化物及びトリフェニルメチルホスホニウムハロゲン化物等のリン化合物；ジルコニウムハロゲン化物、ジ

ルコニウムアセチルアセトネート、ジルコニウムアルコキシド及びジルコニウムアセテート等のジルコニウム化合物；並びに、鉛及び鉛含有化合物、例えば、 PbO 、 PbO_2 、 Pb_3O_4 等の鉛酸化物、 PbS 、 Pb_2S_3 及び PbS_2 等の鉛硫化物、並びに $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_2[\text{PbO}_2(\text{OH})_2]$ 及び $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 等の鉛水酸化物、を含む。具体的に言及される触媒は、チタニテトラフェノキシド、チタンイソプロピレート、チタニテトラ塩化物等のチタン化合物、有機スズ化合物、並びに、銅、鉛、亜鉛、鉄及びジルコニウムの化合物、並びに前述の少なくとも一つを含む組み合わせを含む。具体的に言及される触媒は、チタニテトラフェノキシド、チタンイソプロピレート、チタニテトラ塩化物等のチタン化合物、有機スズ化合物、並びに、銅、鉛、亜鉛、鉄及びジルコニウムの化合物、並びに前述の少なくとも一つを含む組み合わせを含む。

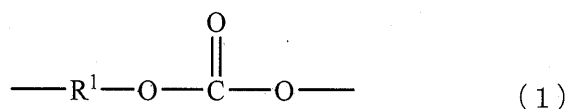
10

【0082】

ポリカーボネートの重合では、ジヒドロキシ化合物は、カーボネート源（カーボネート前駆体とも呼ばれる）としてホスゲンとしてのホスゲンとの反応物として用いられ得る。本明細書で用いられるような“ポリカーボネート”とは、式（1）の繰り返し構造のカーボネートユニットを有するホモポリマー又はコポリマーを意味する。

【0083】

【化1】



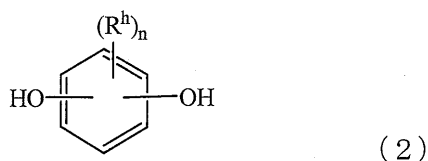
20

【0084】

ここで、 R^1 基の総数の少なくとも60パーセントは芳香族であり、各 R^1 は、少なくとも一つの C_{6-30} 芳香族基を含む。具体的には、各 R^1 は、式（2）の芳香族ジヒドロキシ化合物、又は式（3）のビスフェノール等のジヒドロキシ化合物に由来し得る。

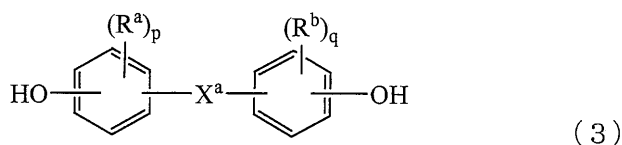
【0085】

【化2】



30

【化3】



40

【0086】

式（2）において、各 R^h は、独立して、ハロゲン原子、例えば臭素、 C_{1-10} ヒドロカルビル基、例えば C_{1-10} アルキル、ハロゲン置換された C_{1-10} アルキル、 C_{6-10} アリール又はハロゲン置換された C_{6-10} アリールであり、 n は0から4である。

【0087】

式（3）において、 R^a 及び R^b は、独立して、ハロゲン、 C_{1-12} アルコキシ又は C_{1-12} アルキルであり； p 及び q は、各々独立して0から4の整数であり、 p 又は q

50

が4未満であるとき、環の各々の炭素の価数は水素で満たされるようになる。実施形態では、p及びqは各々0である、又はp及びqは各々1であり、 R^a 及び R^b は各々、 C_{1-3} アルキル基、具体的には各アリーレン基上のヒドロキシ基に対してメタに配されたメチルである。 X_a は、2つのヒドロキシ置換された芳香族基を接続する架橋基であり、各 C_6 アリーレン基のヒドロキシ置換基及び架橋基は、 C_6 アリーレン基上で互いにオルト、メタ又はパラ（具体的にはパラ）に配され、例えば、単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)-$ 、 $-S(O)_2-$ 、 $-C(O)-$ 又は C_{1-18} 有機基であり、環式又は非環式の、芳香族又は非芳香族であり得、ヘテロ原子、例えばハロゲン、酸素、窒素、硫黄、ケイ素又はリンをさらに含み得る。例えば、 X^a は、置換された又は非置換の C_{3-18} シクロアルキル； R^c 及び R^d が各々独立して水素、 C_{1-12} アルキル、 C_{1-12} シクロアルキル、 C_{7-12} アリアルアルキル、 C_{1-12} ヘテロアルキル若しくは環式の C_{7-12} ヘテロアリアルアルキルである、式 $-C(R^c)(R^d)-$ の C_{1-25} アルキリデン；又は、 R^e が二価の C_{1-12} 炭化水素基である、式 $-C(=R^e)-$ の群であり得る。

【0088】

特定のジヒドロキシ化合物のいくつかの例示的な例は、以下を含む：ビスフェノール化合物、例えば、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-ナフチルメタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、1,1-ビス(ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)イソブテン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロデカン、trans-2,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブテン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アダマンタン、アルファ、アルファ'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)トルエン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)アセトニトリル、2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-エチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-n-プロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-sec-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-アリル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-メトキシ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,1-ジクロロ-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチレン、1,1-ジブromo-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチレン、1,1-ジクロロ-2,2-ビス(5-フェノキシ-4-ヒドロキシフェニル)エチレン、4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-ブタノン、1,6-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,6-ヘキサンジオン、エチレングリコールビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-ヒドロキシフェニル)硫化物、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フッ素、2,7-ジヒドロキシピレン、6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチルスピロ(ビス)インダン(“スピロビインダンビスフェノール”)、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミド、2,6-ジヒドロキシジベンゾ-p-ダイオキシン、2,6-ジヒドロキシチアントレン、2,7-ジヒドロキシフェノキサチン、2,7-ジヒドロキシ-9,10-ジメチルフェナジン、3,6-ジヒドロキシジベンゾフラン、3,6-ジヒドロキシジベンゾチオフエン及び2,7-ジヒドロキシカルバゾール；

置換されたレゾルシノール化合物、例えば、5-メチルレゾルシノール、5-エチルレゾルシノール、5-プロピルレゾルシノール、5-ブチルレゾルシノール、5-tert-ブチルレゾルシノール、5-フェニルレゾルシノール、5-クミルレゾルシノール、2, 4, 5, 6-テトラフルオロレゾルシノール、2, 4, 5, 6-テトラプロモレゾルシノール、又は同様のもの；カテコール；ヒドロキノン；置換されたヒドロキノン、例えば、2-メチルヒドロキノン、2-エチルヒドロキノン、2-プロピルヒドロキノン、2-ブチルヒドロキノン、2-tert-ブチルヒドロキノン、2-フェニルヒドロキノン、2-クミルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラメチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラtert-ブチルヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロヒドロキノン、2, 3, 5, 6-テトラプロモヒドロキノン、又は同様のもの。

10

【0089】

特定のジヒドロキシ化合物は、レゾルシノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(“ビスフェノールA”又は“BPA”, 式(3)において、 A^1 及び A^2 の各々がp-フェニレンであり、 Y^1 がイソプロピリデンである)、3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン、2-フェニル-3, 3'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フタルイミジン(N-フェニルフェノールフタレインビスフェノール, “PPBP”又は3, 3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2-フェニルイソインドリン-1-オンとしても知られる)、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)シクロヘキサン(DMBPC)、及び1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサン(イソホロンビスフェノール)を含む。

20

【0090】

本明細書で用いられるような“ポリカーボネート”は、ホモポリカーボネート(ポリマーにおける各 R^1 が同じ)、カーボネートにおいて異なる R^1 部分を含むコポリマー(“コポリカーボネート”)、カーボネートユニットを含むコポリマー、及び、ポリマーユニットの他のタイプ、例えばポリシロキサンユニット、エステルユニット及び同様のもの、を含む。

【0091】

ポリカーボネートは、連続的な溶融プロセスである、界面重合プロセスによって、又は溶融重合プロセスにおいて作製され得る。界面重合に関する反応条件は変わり得るが、例示的なプロセスは一般的に、水性NaOH又はKOHにおいて二価フェノール反応物を溶解又は分散する段階と、水非混和性溶媒媒質へ結果として得られる混合物を加える段階と、制御されたpH条件、例えば8から10の下で、例えば第3級アミン又は相間移動触媒等の触媒の存在下で反応物をカーボネート前駆体と接触させる段階と、を含む。水非混和性溶媒は、例えば、塩化メチレン、二塩化エチレン、1, 2-ジクロロエタン、クロロベンゼン、トルエン及び同様のものであり得る。

30

【0092】

第3級アミンの中で界面重合において用いられ得るのは、トリエチルアミン及びトリブチルアミン等の脂肪族第3級アミン、N, N-ジエチル-シクロヘキシルアミン等の脂環式第3級アミン、及び、N, N-ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミンである。相間移動触媒の中で、用いられ得るのは、式 $(R^3)_4Q^+X^-$ の触媒であり、各 R^3 は、同じ又は異なり、 C_{1-10} アルキル基である；Qは窒素又はリン原子である；且つ、Xは、ハロゲン原子、又は C_{1-8} アルコキシ基、又は C_{6-18} アリールオキシ基である。相間移動触媒の例は、 $(CH_3(CH_2)_3)_4NX$, $(CH_3(CH_2)_3)_4PX$, $(CH_3(CH_2)_5)_4NX$, $(CH_3(CH_2)_6)_4NX$, $(CH_3(CH_2)_4)_4NX$, $CH_3(CH_3(CH_2)_3)_3NX$ 及び $CH_3(CH_3(CH_2)_2)_3NX$ を含み、Xは、 Cl^- , Br^- , C_{1-8} アルコキシ基又は C_{6-18} アリールオキシ基である。相間移動触媒の有効量は、ホスゲン化混合物におけるビスフェノールの重量にそれぞれ基づいて、0.1から10重量パーセント(wt%)、又は0.5から2wt%であり得る。

40

【0093】

50

代わりに、溶融プロセスが、ポリカーボネートを作製するために用いられ得る。一般的に、溶融重合プロセスでは、ポリカーボネートは、エステル交換触媒の存在下において、ジヒドロキシ反応物及びジアリールカーボネートを、溶融状態で共同反応させることによって用意され得る。反応は、連続攪拌反応器（CSTR）、プラグフロー反応器、ワイヤ濡れ落下重合、自由落下重合、ワイプトフィルム重合、BANBURYミキサー、一軸若しくは二軸スクリュウ押出機、又は前述の任意を含む組み合わせ等の典型的な重合装置において実行され得る。揮発性の一価フェノールは、蒸留によって溶融反応物から除去され、ポリマーは、溶融残渣として分離される。溶融重合は、溶融重合は、バッチプロセス又は連続プロセスとして実施され得る。いずれの場合において、用いられる溶融重合条件は、二以上の別個の反応段階、例えば、最初のジヒドロキシ芳香族化合物及びジアリールカーボネートがオリゴマーポリカーボネートへ変換される第1反応段階と、第1反応段階において形成されたオリゴマーポリカーボネートが、高い分子量のポリカーボネートへ変換される第2反応段階と、を含み得る。このような“段階的な”重合条件は、開始モノマーが第1反応容器においてオリゴマー化され、その中で形成されたオリゴマーポリカーボネートは、オリゴマーポリカーボネートが高い分子量のポリカーボネートへ変換される一以上の下流反応器へ連続的に移動される、連続重合システムにおける使用に関して特に適切である。典型的には、オリゴマー化段階では、生成されるオリゴマーポリカーボネートは、1,000から7,500ダルトンの数平均分子量を有する。一以上の後続の重合段階では、ポリカーボネートの数平均分子量（ M_n ）は、（ポリカーボネートスタンダードを用いて）8,000と25,000ダルトンとの間へ増加する。典型的には、溶媒は、プロセスにおいて用いられず、反応物のジヒドロキシ芳香族化合物及びジアリールカーボネートは溶融状態である。反応温度は、100℃から350℃、具体的には180℃から310℃であり得る。圧力は、反応の初期段階において、大気圧、大気圧超、又は、大気圧から15torrまでの圧力の範囲、後の段階での低下した圧力、例えば、0.2から15torrであり得る。反応時間は一般的に、0.1時間から10時間である。

【0094】

ポリカーボネートの溶融エステル交換重合製造において用いられる触媒は、ホスホニウム塩及びアンモニウム塩の内の一つ若しくは両方を含む第1触媒と、アルカリ及びアルカリ土類イオンイオンの内の一つ若しくは両方のソースを含むアルカリ触媒の内の一つ又は両方を含み得る。第1触媒は、典型的には揮発性であり、高温で劣化する。従って、第1触媒は、初期の低温重合段階での使用に関して好ましい。アルカリ触媒は典型的には、第1触媒と比較して、より熱的に安定であり、より揮発性でない。

【0095】

アルカリ触媒は、アルカリ又はアルカリ土類イオンの内の一つ又は両方のソースを含み得る。これらのイオンのソースは、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物、並びに、水酸化マグネシウム及び水酸化カルシウム等のアルカリ土類水酸化物を含む。アルカリ及びアルカリ土類金属イオンの、他の可能性のあるソースは、カルボン酸の対応する塩（例えば、酢酸ナトリウム）、並びに、エチレンジアミンテトラ酢酸（EDTA）の誘導体（例えば、EDTAテトラナトリウム塩、及びEDTAマグネシウムジナトリウム塩）を含む。他のアルカリエステル交換触媒は、カーボネートのアルカリ若しくはアルカリ土類金属塩、例えば Cs_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Na_2CO_3 及び同様のもの、非揮発性の無機酸、例えば、 NaH_2PO_3 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_3 、 KH_2PO_4 、 CsH_2PO_4 、 Cs_2HPO_4 及び同様のもの、又は、リン酸の混合塩、例えば、 NaKHPO_4 、 CsNaHPO_4 、 CsKHPO_4 及び同様のもの、を含む。任意の前述の触媒の内の少なくとも一つを含む組み合わせが用いられ得る。

【0096】

可能な第1触媒は、第4級アンモニウム化合物、第4級ホスホニウム化合物、又は、前述の少なくとも一つを含む組み合わせを含み得る。第4級アンモニウム化合物は、構造（ R^4 ）₄N⁺X⁻の化合物であり得、各R⁴は、同じ又は異なり、C₁₋₂₀アルキル、

C_{4-20} シクロアルキル又は C_{4-20} アリールである； X^- は、有機又は無機アニオン、例えば、水酸化物、ハロゲン化物、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ギ酸塩、カーボネート又はバイカーボネートである。有機第4級アンモニウム化合物は、テトラメチル水酸化アンモニウム、テトラブチル水酸化アンモニウム、テトラメチル酢酸アンモニウム、テトラメチルアンモニウムギ酸塩、テトラブチル酢酸アンモニウム及び前述の少なくとも一つを含む組み合わせを含む。テトラメチル水酸化アンモニウムがしばしば用いられる。第4級ホスホニウム化合物は、構造 $(R^5)_4 P^+ X^-$ の化合物であり得、各 R^5 は、同じ又は異なり、 C_{1-20} アルキル、 C_{4-20} シクロアルキル又は C_{4-20} アリールである；且つ、 X^- は、有機又は無機アニオン、例えば、水酸化物、フェノキシド、ハロゲン化物、酢酸塩若しくはギ酸塩等のカルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸塩、ギ酸塩、カーボネート、又はバイカーボネートである。 X^- がカーボネート又は硫酸塩等の多価アニオンである場合、第4級アンモニウム及びホスホニウム構造における正及び負電荷が適切にバランスしていることが理解される。例えば、 R^{20} から R^{23} がそれぞれメチルであり、 X^- がカーボネートである場合、 X^- が $2(CO_3^{2-})$ を表すことが理解される。有機第4級ホスホニウム化合物の例は、テトラメチルホスホニウム水酸化物、テトラメチルホスホニウムアセテート、テトラメチルホスホニウムギ酸塩、テトラブチルホスホニウム水酸化物、テトラブチルホスホニウムアセテート (TBPA)、テトラフェニルホスホニウムアセテート、テトラフェニルホスホニウムフェノキシド及び前述の少なくとも一つを含む組み合わせを含む。TBPA がしばしば用いられる。

【0097】

用いられる第1触媒及びアルカリ触媒の量は、重合反応に用いられるジヒドロキシ化合物の総モル数に基づき得る。重合反応に用いられる全てのジヒドロキシ化合物に対する第1触媒、例えばホスホニウム塩の比率を参照するとき、反応混合物に存在する各個別のジヒドロキシ化合物のモルの合計によって割られたホスホニウム塩のモル数を意味する、ジヒドロキシ化合物のモル当たりのホスホニウム塩のモルを参照することが便利である。アルカリ触媒は、十分な量で用いられ得、用いられるジヒドロキシ化合物のモル当たり 1×10^{-2} から 1×10^{-8} モル、具体的には 1×10^{-4} から 1×10^{-7} モルの金属を提供する。第1触媒 (例えば、有機アンモニウム又はホスホニウム塩) の量は、反応混合物におけるジヒドロキシ化合物の総モル当たり 1×10^{-2} から 1×10^{-5} 、具体的には 1×10^{-3} から 1×10^{-4} モルであり得る。

【0098】

重合が完了した後に酸性化合物による、エステル交換触媒及び任意の反応性触媒残渣のクエンチングはまた、いくつかの溶融重合プロセスにおいて有用であり得る。重合が完了した後に、触媒残渣、及び／又はクエンチング剤、及び、溶融重合反応からの他の揮発性残渣の除去はまた、いくつかの溶融重合プロセスにおいて有用であり得る。

【0099】

また、ホスゲンは、カルバミン酸塩及び尿素の合成において用いられ得、2つのアミン、又は、アミン及びアルコールとのホスゲンの反応によって合成され得る。このような化合物は、式 $X_1 : C(=O) X_2$ の化合物であり得、 X_1 は $NR_1 R_2$ であり、 X_2 は $NR_3 R_4$ 又は OR_5 であり、 R_1 、 R_2 及び R_3 及び R_4 は、存在するならば、各々独立して水素、必要に応じて置換された直鎖状又は分岐鎖状アルキル、アルケン、シクロアルキル、シクロアルケニル、アリール、ヘテロ原子含有アリール及びアラルキル基である、又は、組み合わせの R_1 及び R_2 は、 X_1 の窒素へ二重結合された炭素原子である、又は、組み合わせの R_3 及び R_4 は、 X_2 の窒素へ二重結合された炭素原子である、又は、 X_1 又は X_2 の N は、環系の窒素であり得、 R_5 は、存在する場合、必要に応じて置換された直鎖状又は分岐鎖状アルキル、アリール及びアラルキル基から成る群から選択される、又は、 R_3 、 R_4 若しくは R_5 と組み合わせられた R_1 又は R_2 は、五員環若しくは六員環を形成する。従来技術で知られるように、化合物は、エステル交換条件下で $HNR_1 R_2$ 及び $HNR_3 R_4$ 又は HOR_5 をエステル置換されたジアリールカーボネートと反応させて化合物を形成することによって合成され得る。任意の置換基は各々独立して、さらに誘

導体化されたカルバミン酸塩種を用意するために用いられるエステル交換条件下において反応性でない化学官能基であり得る。このような任意の置換基は、ハロゲン、ビニル、カルボニル、エーテル、シクロエーテル、アゾ、硫化物／チオ、アルコール及び複素環置換基を含む。エステル置換されたジアリールカーボネートは、ビスメチルサリチルカーボネート（BMS C）であり得る。化合物は、熱分解反応を受けて、イソシアネートを形成し得る。

【0100】

以下に記載されるのは、ホスゲンを作製するための方法、及び方法における使用のための装置のいくつかの実施形態である。

【0101】

実施形態では、ホスゲンを製造する方法は、マイクロチューブ反応器のマイクロチューブに配された触媒上を一酸化炭素及び塩素を含むフィードを通す段階であって、マイクロチューブが、ホスゲンを含む第1生成物組成を製造するために、0.1から10mm、0.1から6mm、0.5から8mm、又は0.5から5mmの平均直径を有する、段階と；チューブ反応器のチューブに配された触媒上を第1生成物組成の少なくとも一部を通す段階であって、チューブが、ホスゲンを含む生成物組成を製造するために、マイクロチューブより大きい、例えば、6ミリメートル超又は10ミリメートル超の平均直径を含み、四塩化炭素がホスゲンの体積に基づいて0から10ppm体積の量で生成物組成において存在する、段階と、を含む。

【0102】

前述の方法の特定の実施形態では、以下の条件の内の一以上を適用し得る：触媒はマイクロチューブ、チューブ又は両方の内壁上に配される；触媒は、充填床としてマイクロチューブ、チューブ又は両方において配される；触媒は、マイクロチューブ、チューブ又は両方の供給端からマイクロチューブ、チューブ又は両方の出口端へ、濃度、活量又は両方が変化し、分散、必要に応じて滑らかな勾配、は、供給端での低い活量、濃度又は両方から、出口端での比較的高い濃度、活量又は両方である；マイクロチューブ反応器は、複数のマイクロチューブを含み、複数のマイクロチューブからの第1生成物組成は、チューブ反応器のチューブの一つの入口へ供給される；チューブ反応器は複数のチューブを含む；マイクロチューブ反応器、チューブ反応器又は両方におけるピーク温度は800℃未満である；マイクロチューブ反応器、チューブ反応器又は両方におけるピーク温度は、400℃以下である；マイクロチューブ反応器は、250から10,000m²/m³の単位体積当たりの伝熱面積を有する；又は、マイクロチューブ反応器は、500から10,000m²/m³の単位体積当たりの伝熱面積を有する。

【0103】

ホスゲンを製造するための装置は、シェル、シェル内に配されたマイクロチューブ、及び、シェルとマイクロチューブとの間に配された冷媒を含むマイクロチューブ反応器を含み、マイクロチューブは、0.1から10mm、0.1から6mm、0.5から8mm又は0.5から5mmの平均直径、供給入口、及び生成物混合物出口を有する；チューブ反応器は、シェル、シェル内に配されたチューブ、及び、シェルとチューブとの間に配された冷媒を含み、チューブは、マイクロチューブより大きい、例えば、6ミリメートル超又は10ミリメートル超の平均直径、供給入口、及び生成物組成出口を有し、マイクロチューブ反応器の生成物混合物出口は、チューブ反応器の供給入口内に流れ込む。

【0104】

前述の装置の特定の実施形態では、以下の条件の内の一以上が適用され得る：一酸化炭素及び塩素をホスゲンへ変換するのに有効な触媒は、マイクロチューブ、チューブ又は両方の内壁上に配される；一酸化炭素及び塩素をホスゲンへ変換するのに有効な触媒は、充填床としてマイクロチューブ、チューブ又は両方に配される；触媒は、マイクロチューブ、チューブ又は両方の供給端からマイクロチューブ、チューブ又は両方の出口端へ、濃度、活量又は両方が変化し、分散は、供給端での低い活量、濃度又は両方から、出口端での比較的高い濃度、活量又は両方である；マイクロチューブ反応器は、複数のマイクロ

チューブを含む；複数のマイクロチューブは、チューブ反応器の一つの入口に流れ込む；チューブ反応器は、複数のチューブを含む。マイクロチューブ反応器は、 250 から $10,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ の単位体積当たりの伝熱面積を有する；又は、マイクロチューブ反応器は、 500 から $10,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ の単位体積当たりの伝熱面積を有する。

【0105】

他の一つの実施形態では、チューブ状反応器においてホスゲンを製造する方法は、チューブ状反応器のチューブに配された触媒上に、一酸化炭素及び塩素を含む供給を通す段階を含み、チューブが連続的であり、供給端及び出口端を含み、供給端でのチューブのセクションが、第1長さに関して 0.1 から 10 mm 、 0.1 から 6 mm 、 0.5 から 8 mm 又は 0.5 から 5 mm の直径を有するマイクロチューブであり、出口端でのチューブのセクションが、第2長さに関して、マイクロチューブより大きい、例えば、 6 ミリメートル超又は 10 ミリメートル超の直径を有して、ホスゲンを含む生成物組成を生成し、四塩化炭素が、ホスゲンの体積に基づいて、 0 から 10 ppm 体積の量で生成物組成において存在する。

10

【0106】

前述の方法の特定の実施形態では、以下の条件の内の一以上が適用される：触媒は、チューブの内壁状に配される；触媒は、充填床としてチューブに配される；触媒は、供給端から出口端へ、濃度、活量又は両方が変化し、分散、必要に応じて滑らかな勾配、は、供給端での低い活量、濃度又は両方から、出口端での比較的より高い濃度、活量又は両方である；第1長さを有する複数のチューブセクションは、第2長さを有するチューブのセクションと連続的であり、第2長さを有するチューブのセクションに流れ込む；チューブ状反応器は、複数のチューブを含む；反応器におけるピーク温度は、 800°C 以下である；反応器におけるピーク温度は、 400°C 以下である；反応器は、 250 から $10,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ の単位体積当たりの伝熱面積を有する；又は、反応器は、 500 から $10,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ の単位体積当たりの伝熱面積を有する。

20

【0107】

ホスゲンを製造するためのチューブ状反応器は、シェル、及び、シェル内に配されたチューブを含み、冷媒が、シェルとチューブとの間に配され、チューブは連続的であり、供給端及び出口端を含み、供給端でのチューブのセクションは、第1長さに関して 0.1 から 10 mm 、 0.1 から 6 mm 、 0.5 から 8 mm 又は 0.5 から 5 mm の直径を有するマイクロチューブであり、出口端でのチューブのセクションは、第2長さに関して、マイクロチューブ反応器より大きい、例えば、 6 ミリメートル超、又は 10 ミリメートル超の直径を有する。

30

【0108】

前述のチューブ状反応器の特定の実施形態では、以下の条件の内の一以上が適用される：一酸化炭素及び塩素をホスゲンに変換するのに有効な触媒は、チューブの内壁上に配される；一酸化炭素及び塩素をホスゲンに変換するのに有効な触媒は、充填床としてチューブに配される；チューブの内壁上に配された、又は、充填床としてチューブに配された触媒は、供給端から出口端へ、濃度、活量又は両方が変化し、分散、必要に応じて滑らかな勾配、は、供給端での低い活量、濃度又は両方から、出口端での比較的より高い濃度、活量又は両方である。第1長さを有する複数のチューブセクションは、第2長さを有するチューブのセクションと連続的であり、第2長さを有するチューブのセクションに流れ込む；チューブ状反応器は、複数のチューブを含む；チューブ状反応器は、 250 から $10,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ の単位体積当たりの伝熱面積を有する；又は、反応器は、 500 から $10,000\text{ m}^2/\text{m}^3$ の単位体積当たりの伝熱面積を有する。

40

【0109】

以下の実施例は、本方法を説明するために提供される。実施例は、単に説明に役立つだけであり、そこに記載される材料、条件又はプロセスパラメータへと、本開示に従って作製される装置を限定する意図はない。

【0110】

50

実施例

本出願人は驚くべきことに、熱除去速度がチューブ直径と逆に変化すること、及び、ピークチューブ温度が、チューブ直径の増加、例えば、外径 0.5 インチを備えるチューブにおいて実施される実験室規模の動作から 2 インチの外径を備える工業用チューブへの増加と共に増加することを見出した。ピークチューブ温度と、ホスゲンの合成において形成された四塩化炭素との間のこの関係性を定量化するために、1-D モデルが、プロセス性能上の反応器寸法の効果を示すために、Aspen custom modeler において発展された。

【0111】

モデル化される反応は、以下に記載され得る。



ここで、反応器への供給は、1:1 の Cl_2 に対する CO のモル比を有する CO 及び Cl_2 の混合物を含む。シンプルな 1-D プラグフローモデルは、以下を用いて、材料及びエネルギー保存式に関して記載された。

【0112】

無次元形式における支配的マスバランス方程式 (1) :

【0113】

【数 3】

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

【0114】

反応器におけるプラグを横切る無次元エネルギーバランス (2) 及び (3) :

【0115】

【数 4】

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

【0116】

【数 5】

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

【0117】

パラメータ推定を改善するために、方程式 (1) 及び (2) は、無次元形式に再定式された。無次元形式における動態方程式は (4)、(5) 及び (6) である。

【0118】

【数 6】

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

【0119】

【数 7】

$$\log(A) = \frac{-A_0}{T_c + T^*(T_{ref} - T_c)} + A_1 \quad (5)$$

【0120】

【数 8】

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

【0121】

ここで、 A は、反応速度定数であり、 A_0 は、速度式における動的パラメータであり、 A_1 は、速度式における動的パラメータであり、 $C_{p,g}$ は、気体の比熱容量 ($J/kg/K$) であり、 f は、 Cl_2 に対する CO のモル比であり、 K は反応速度定数であり、 k_0 は、速度式における動的パラメータであり、 k_1 は、速度式における動的パラメータであり、 $k_{0,mod}$ は、速度式における動的パラメータであり、 L は反応器の長さ (m) であり、 P は圧力 (psig) であり、 N_i は、モル流量 (mol/s) であり、 N^* は、正規化されたモル流量 (N_i/N_{total}) であり (N_{total} は総モル流量である)、 R は内半径 (m) であり、 T_c は、冷媒/壁温度であり、入口供給温度と同じであると仮定され (つまり $T_{in} = T_c$)、 T_{in} は、入口温度 (K) であり、 T_{ref} は、参照温度 (K) であり、 T^* は、正規化された温度 $[(T - T_c) / (T_{ref} - T_c)]$

(T_{ref} は、十分に大きい参照温度であり、本シミュレーション研究では $700 K$ であると仮定されている) であり、 U は伝熱係数 ($W/m^2 K$) であり、 ρ_b は、バルク密度 (kg/m^3) であり、 ΔH_R は、反応熱における変化 (ジュール) であり、 Q は、体積流量 (秒当たりの標準立方メートル) であり、 N_1 及び N_2 は、モル流量 (秒当たりのモル) であり、 m は質量流量 (秒当たりのキログラム) である。

【0122】

実験のセット、実施例 1～9 が、動的パラメータの推定を提供するために、米国特許第 6, 399, 823 号明細書によって、より詳細に記載される反応器セットアップにおいて実行され、表 1 に示される。 T_{exp} は、実験温度である。 $SCCM$ は、分当たりの標準立方センチメートルである。実施例では、 ΔH_R は、 $-108, 784 J/mol$ 、 U は、 $85.0 W/m^2 K$ 、 T_{ref} は $700 K$ 、 $C_{p,g}$ は $659 J/kg K$ 、且つ ρ_b は、 $477 kg/m^3$ である。

【0123】

【表 1】

表 1			
実施例	Q (SCCM)	T _{in} (° C)	T _{exp} (° C)
1	1 0 0	8 0	1 1 3
2	1 0 0	1 0 0	1 4 4
3	2 5 0	1 0 0	1 7 1
4	1 5 0	1 2 0	1 9 8
5	5 0	1 6 0	1 8 5
6	2 5 0	2 2 0	3 0 6
7	1 7 5	2 2 0	2 8 6
8	2 5 0	1 6 0	2 7 0
9	2 5 0	3 0 0	3 7 8

10

【0 1 2 4】

実施例 1～9 及び上述の動態方程式から得られるデータに基づいて、動的パラメータが、シミュレーションツール Aspen custom modeler 内でニュートン法に基づいた最小二乗推定手順を用いて推定された。決定された動的パラメータは表 2 に示され、動的パラメータの検証が表 3 に示され、実験温度は、1 0 0 及び 1 7 5 S C C M の体積流量に関して、モデル温度、T_{m o d e l}と比較される。

20

【0 1 2 5】

【表 2】

表 2			
k ₀	k ₁	A ₀	A ₁
1 6 4 8	1. 7 8 6	1 0 0 1 0	1 8. 7 9 2

30

【0 1 2 6】

【表 3】

表 3				
Q (SCCM)	T _{in} (°C)	T _{exp} (°C)	T _{model} (°C)	%誤差
1 0 0	3 0 0	3 4 4	3 4 2	− 0. 6
1 7 5	3 0 0	3 5 9	3 6 0	0. 3 3

40

【0 1 2 7】

実験室規模に関して、実験と発展させたモデルとの間の初期検証結果の後、大規模工業ユニットに関する結果を予測するためにモデルが採用された。スケールアップに関して考慮されている基本ケースは、3 0 0 °C の入口温度で 2 5 0 S C C M の流量、及び、計画 (schedule) 1 6 0、0. 5 インチの外径パイプに対応する。基本ケースに対応する線速度は、より大きい 2 インチの外径パイプに関して仮定されている。モデルは、7 フィート長の反応器に関する温度プロファイルを実シミュレートするために用いられた。温度プロファイルの比較は図 3 0 に示され、破線は、0. 5 インチの外径を有する実験室規模

50

のチューブであり、実線は、2 インチの外径を有する工業規模のチューブである。

【0128】

図30は、実験室規模のチューブのスケールアップが、チューブの始まり近くにおける、受け入れることのできない、ほぼ100%の温度増加をもたらすことを示す。

【0129】

これらの実験は、米国特許第6,399,823号明細書によって記載された反応器セットアップにおける実験室規模では、 CCl_4 生成が、反応器内で観測されるピーク温度上昇に相間し得ることを示し、以下の伝達関数、式(7)が発展された。

【0130】

【数9】

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

【0131】

式7は、ホスゲンにおける四塩化炭素の量が、ピーク温度、 T_{peak} が増加するにつれて、指数関数的に増加することを予測する。同様の反応が保持されると仮定すると、 CCl_4 形成は、工業的なセッティングにおいて用いられるとき、実験室規模の場合に対して300%超で増加することになる。言い換えると、ホスゲンにおける四塩化炭素は、0.5インチの外径チューブ反応器から工業的マルチチューブ状反応器において一般的に用いられる2インチチューブへのスケールアップ時での動作条件の所定のセットに関して実験室規模での観測された値の4倍超増加する。このモデルは、ホスゲンにおける四塩化炭素が、工業規模のマルチチューブ状反応器における伝熱を改善するために反応器設計への根本的な設計変更が為されない限り、スケールアップ時に数倍まで行くであろうという我々の主張を明確に確立する。

【0132】

本方法のさらなる実施形態、及び本明細書で開示される反応器が、以下に記載される。

【0133】

実施形態1：カーボネートを製造する方法は、ホスゲンを含む第1生成物を製造するために触媒の存在下におけるホスゲン反応器において一酸化炭素及び塩素を反応させる段階であって；四塩化炭素は、ホスゲンの全体積に基づいて、0から10ppm体積の量で第1生成物において存在し；ホスゲン反応器は、1時間当たり2,000キログラム以上の第1生成物を製造することが可能である、段階と；カーボネートを製造するためにモノヒドロキシ化合物をホスゲンと反応させる段階であって；ホスゲン反応器は、チューブ、シェル、及び、チューブとシェルとの間に配された空間を含み；触媒はチューブに配され且つ冷媒は空間に配され、又は、触媒は空間に配され且つ冷媒はチューブに配され；チューブは、ミニチューブセクション及び第2チューブセクション；シェルに同心円状に配された第1同心チューブ；ツイストチューブ；内部骨格；及び外部骨格、の内の一以上を含む、段階と、を含む。

【0134】

実施形態2：ホスゲン反応器におけるピーク温度が800℃未満である、実施形態1の方法。

【0135】

実施形態3：ホスゲン反応器におけるピーク温度が400℃未満である、前述の実施形態の内の任意の方法。

【0136】

実施形態4：ホスゲン反応器が、100から10,000 m^2/m^3 の、単位体積当たりの伝熱面積を有する、前述の実施形態の任意の方法。

【0137】

実施形態5：チューブが、ミニチューブセクション及び第2チューブセクションを含み

10

20

30

40

50

、反応させる段階が、第1チューブ組成物を製造するためにミニチューブセクションにおいて一酸化物及び塩素を反応させる段階であって、ミニチューブが0.1から10ミリメートルの平均内径を有する、段階と；第1生成物を製造するために第2チューブセクションにおいて第1チューブ組成物の少なくとも一部を反応させる段階であって、第2チューブセクションが、ミニチューブより大きい平均直径を有する増加した直径チューブを含む、段階と、を含む、前述の実施形態の任意の方法。

【0138】

実施形態6：増加した直径チューブの平均内径が、6ミリメートル超である、実施形態5の方法。

【0139】

実施形態7：チューブが、シェルにおいて同心円状に配された第1同心チューブを含み、第1同心チューブが、50mm未満の内径を有し得る、実施形態1～4の任意の方法。

【0140】

実施形態8：第1同心チューブが、マルチベタル断面ジオメトリを有する、実施形態7の方法。

【0141】

実施形態9：チューブが、第1同心チューブを含み、第2同心チューブをさらに含み、第1同心チューブ及び第2同心チューブが、シェル内に配され、冷媒が、第2チューブの外壁とシェルの内壁との間に配される、実施形態7～8の任意の方法。

【0142】

実施形態10：チューブが、ツイストチューブを含み、ツイストチューブが、外径及び内径を有し、内径に対する外径の比率が1：1から20：1である、実施形態1～4の任意の方法。

【0143】

実施形態11：ツイストチューブが、外径及び内径を有し、外径及び内径が、各々独立して、5mm以上であり、50mm未満であり得る、実施形態10の方法。

【0144】

実施形態12：ツイストチューブが、滑らかな螺旋形状、ギザギザの螺旋形状、波形状、膨れた形状、又は前述の一以上を含む組み合わせを有する、実施形態10～11の任意の方法。

【0145】

実施形態13：チューブが内部骨格を含み、内部骨格が、内部インサート及び内部フィンの内の一つ又は両方を含む、前述の実施形態の任意の方法。

【0146】

実施形態14：内部インサート、内部フィン、又は両方が、内部骨格要素を含み、内部骨格要素が、垂直要素、内側要素、角度付き要素、又は前述の一以上を含む組み合わせを含む、実施形態13の方法。

【0147】

実施形態15：チューブが外部骨格を含み、外部骨格が、外部インサート及び外部フィンの内の一つ又は両方を含む、前述の実施形態の任意の方法。

【0148】

実施形態16：外部インサート、外部フィン、又は両方が、外部骨格要素を含み、外部骨格要素が、螺旋要素、環状要素、散りばめられた要素、ギザギザの要素、ワイヤ要素、カットされた螺旋要素、カットされた環状要素、波状の螺旋要素、溝付きの波状の螺旋要素、溝付きの螺旋要素、又は前述の一以上を含む組み合わせを含む、実施形態15の方法。

【0149】

実施形態17：触媒が、チューブの供給端からチューブの出口端へ、濃度、活量又は両方において変化し、分散が、供給端での低い活量、濃度又は両方から、出口端での、より高い活量、濃度又は両方である、前述の実施形態の任意の方法。

10

20

30

40

50

【0150】

実施形態18：ホスゲン反応器は、4,000k/h r以上、より具体的には4,000から13,000k g/h r又は4,000から9,000k g/h rの生成物を製造することが可能である、前述の実施形態の任意の方法。

【0151】

実施形態19：チューブが、50mm未満、又は40mm以下の内径を有する、前述の実施形態の任意の方法。

【0152】

実施形態20：チューブが内部骨格を含み、内部骨格が垂直要素64を含み、少なくとも一つの要素端が、内側のチューブ内壁60の接触点62に対する接線に対して垂直である、前述の実施形態の任意の方法。

10

【0153】

実施形態21：実施形態1～20の任意の方法において用いられる反応器。

【0154】

一般的に、本発明は、本明細書で開示される任意の適切な構成要素を交互に含み得る、本明細書で開示される任意の適切な構成要素から成り得る、又は、本明細書で開示される任意の適切な構成要素から本質的に成り得る。本発明は、従来技術の組成において用いられる任意の構成要素、材料、原料、補助剤若しくは種、又は、そうでなければ本発明の機能及び／又は目的の達成に必要な不可欠でないもの、を欠くように、又は実質的に含まないように、追加で又は代わりに調製され得る。

20

【0155】

本明細書で開示される全ての範囲は端点を含み、端点は独立して互いに合体できる（例えば、“25wt %まで、又は、より具体的には5wt %から20wt %”の範囲は、端点を含み、且つ、“5wt %から25wt %”等の範囲の全ての中間値を含む）。さらに、本明細書で“第1”、“第2”との用語、及び同様のものは、任意の順序、量又は重要性を示すものではなく、むしろ、他の要素から一つの要素を示すために用いられる。本明細書で“a”及び“an”及び“the”との用語は、量の限定を意味するのではなく、本明細書でそうでないと示されない限り、又は文脈によって明確に矛盾しない限り、単数形及び複数形の両方を覆うように解釈されるべきである。“又は”とは、本明細書でそうでないと示されない限り、又は文脈によって明確に矛盾しない限り、“及び／又は”を意味する。“一実施形態”、“他の一つの実施形態”、“実施形態”等への本明細書を通じた参照は、実施形態に関連して記載された特定の要素（例えば、特徴、構造及び／又は特性）が、本明細書で記載される少なくとも一つの実施形態に含まれ、他の実施形態に存在し得る若しくは存在しないことがあることを意味する。加えて、記載される要素は、様々な実施形態において任意の適切な方法で組み合わせられ得ることが理解されるべきである。

30

【0156】

本明細書で引用される全ての参照文献は、それらの全体が参照によって本明細書に組み込まれる。

【0157】

特定の実施形態が記載されている一方で、現在予期されていない又は予期されないことがある、代替、修正、変形、改良及び実質的な同等物は、出願人又は他の当業者へ生じ得る。従って、出願された、及び補正され得る添付の特許請求の範囲は、全てのこのような代替、修正、変形、改良及び実質的な同等物を擁するように意図される。

40

【0158】

本出願は、2014年2月4日に提出された欧州特許出願公開第14382035号明細書、2014年2月4日に提出された欧州特許出願公開第14382038号明細書、2014年2月4日に提出された欧州特許出願公開第14382036号明細書、2014年2月4日に提出された欧州特許出願公開第14382037号明細書の利益を主張し、その全てが参照によってそれらの全体が本明細書に組み込まれる。

【図 1】

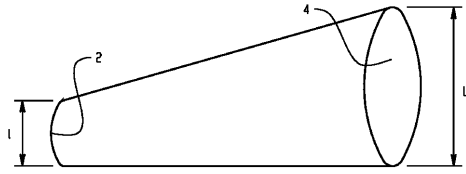


Fig. 1

【図 2】

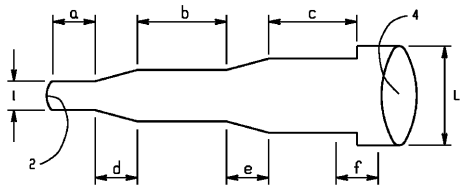


Fig. 2

【図 3】

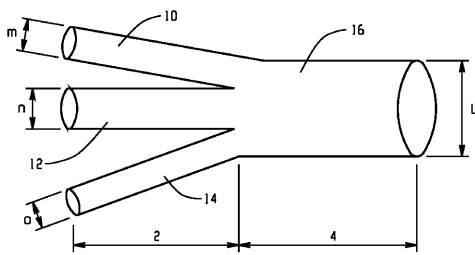


Fig. 3

【図 6】

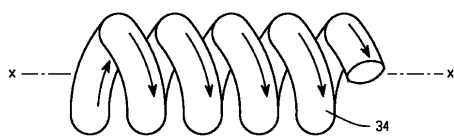


Fig. 6

【図 7】

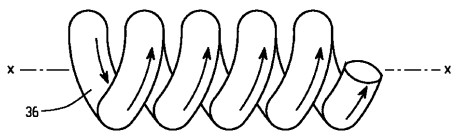


Fig. 7

【図 8】

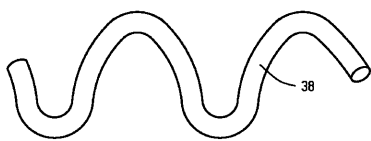


Fig. 8

【図 4】

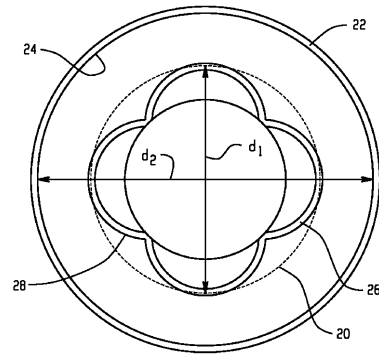


Fig. 4

【図 5】

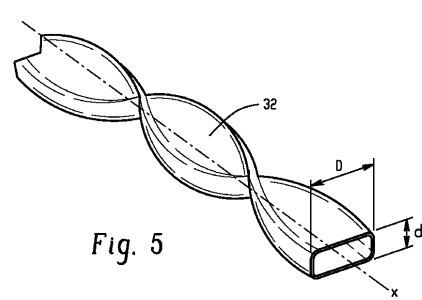


Fig. 5

【図 9】

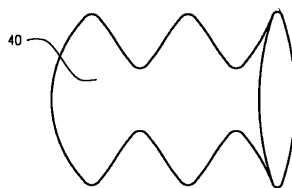


Fig. 9

【図 10】

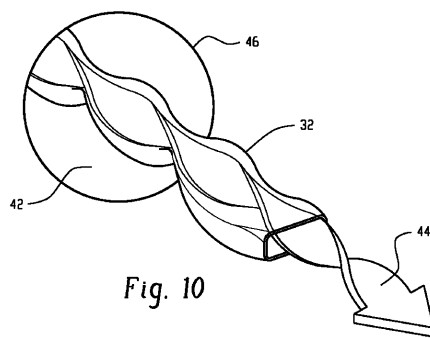
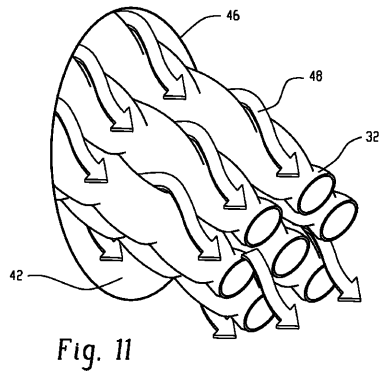
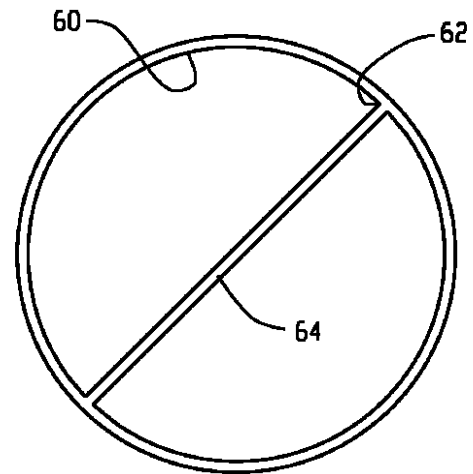


Fig. 10

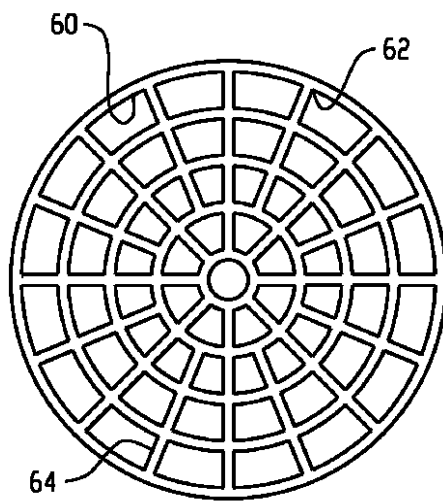
【図 1 1】



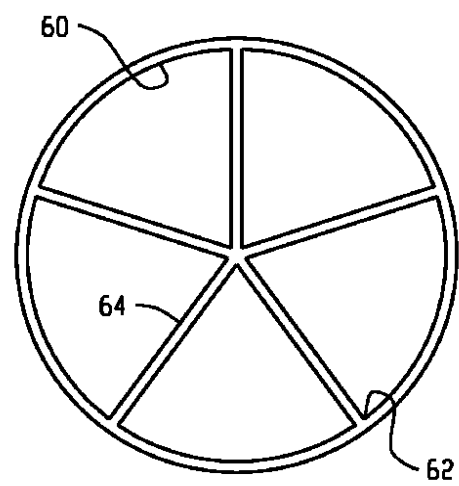
【図 1 2】



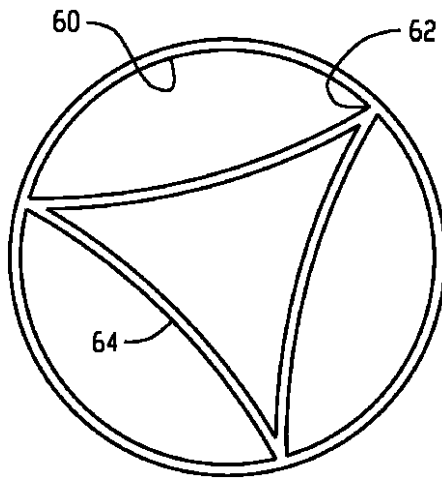
【図 1 3】



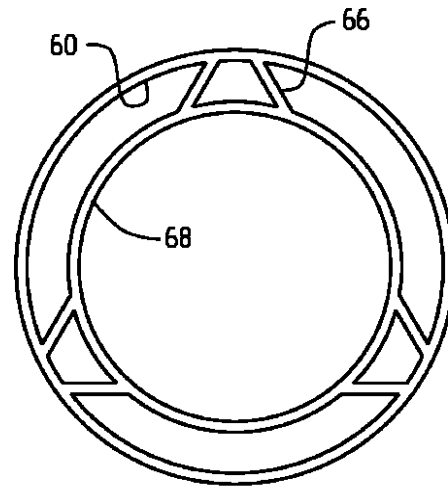
【図 1 4】



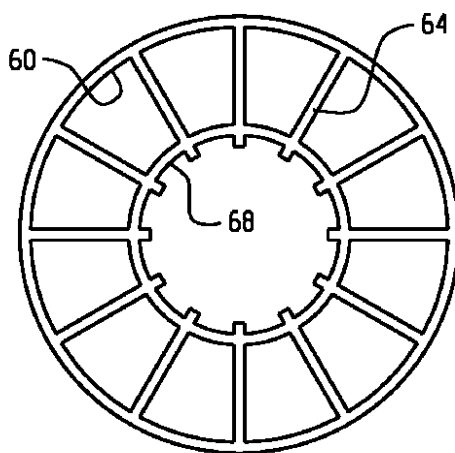
【図 15】

*Fig. 15*

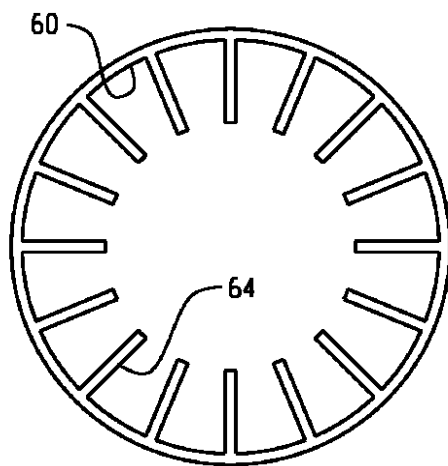
【図 16】

*Fig. 16*

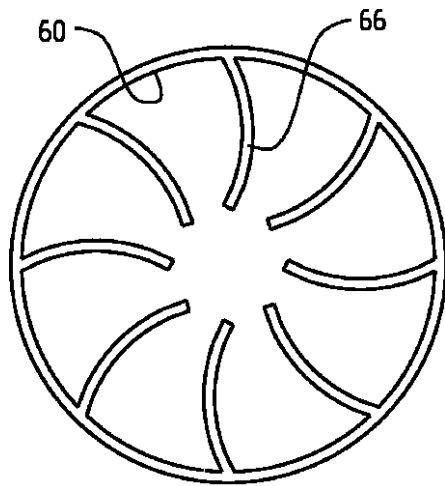
【図 17】

*Fig. 17*

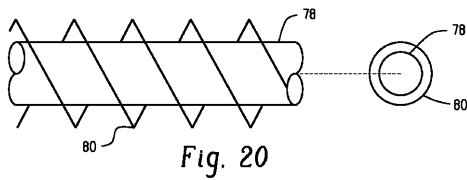
【図 18】

*Fig. 18*

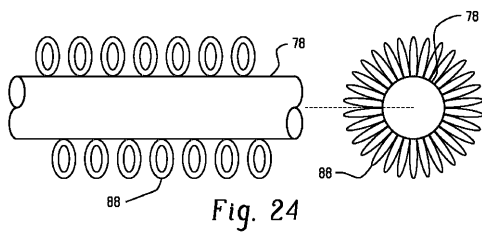
【図 19】

**Fig. 19**

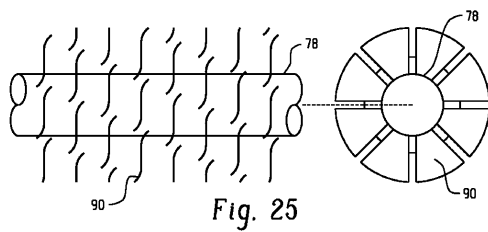
【図 20】

**Fig. 20**

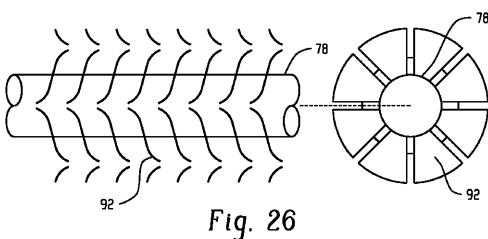
【図 24】

**Fig. 24**

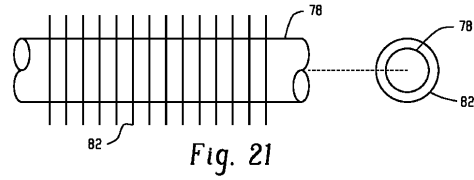
【図 25】

**Fig. 25**

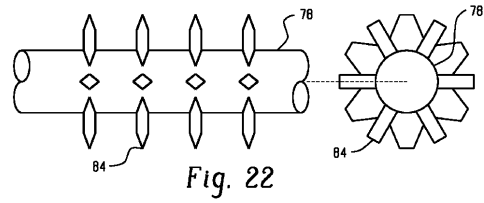
【図 26】

**Fig. 26**

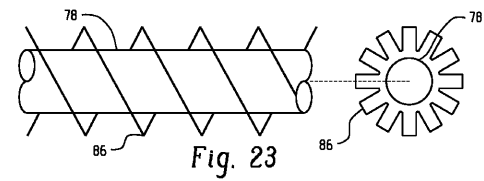
【図 21】

**Fig. 21**

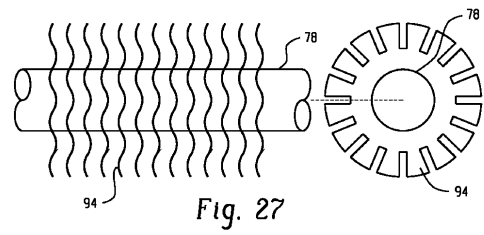
【図 22】

**Fig. 22**

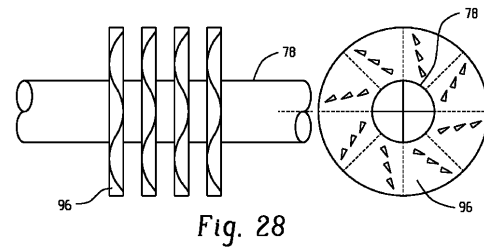
【図 23】

**Fig. 23**

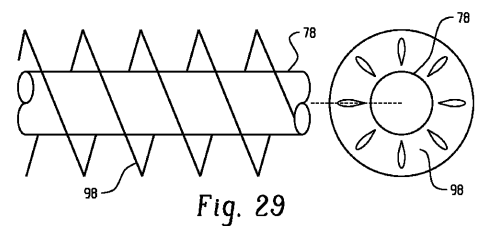
【図 27】

**Fig. 27**

【図 28】

**Fig. 28**

【図 29】

**Fig. 29**

【図 30】

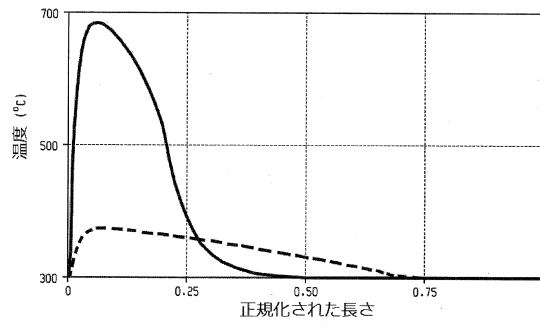


Fig. 30

フロントページの続き

- (31)優先権主張番号 14382036.3
(32)優先日 平成26年2月4日(2014.2.4)
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)
(31)優先権主張番号 14382037.1
(32)優先日 平成26年2月4日(2014.2.4)
(33)優先権主張国 欧州特許庁(EP)

早期審査対象出願

- (72)発明者 パンカジ・シン・ガウタム
アメリカ合衆国・インディアナ・47620-9367・マウント・ヴァーノン・レクサン・レーン・1
(72)発明者 ウィリアム・イー・ホラー・ジュニア
アメリカ合衆国・インディアナ・47620-9367・マウント・ヴァーノン・レクサン・レーン・1
(72)発明者 セルジオ・フェルール・ナダル
スペイン・E-30390・カルタヘナ・ラ・アルホラ・アルアマ・デ・ムルシア・カーエメ・13・カレテラ・カルタヘナ
(72)発明者 ジョン・ジョセフ・アンダーソン
アメリカ合衆国・インディアナ・47620-9367・マウント・ヴァーノン・レクサン・レーン・1

審査官 桜田 政美

- (56)参考文献 米国特許第06399823 (US, B1)
特表2005-525986 (JP, A)
特表2015-502842 (JP, A)
特開平03-241290 (JP, A)
特開2011-104507 (JP, A)
特開2011-106728 (JP, A)
特表2004-532966 (JP, A)
特開昭61-114093 (JP, A)
特開昭60-042214 (JP, A)
特開2008-011753 (JP, A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 68/02
C07C 69/96
C07B 61/00