

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2006年1月19日 (19.01.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/006566 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 68/06 (2006.01)

C07C 68/08 (2006.01)

B01D 3/00 (2006.01)

C07B 61/00 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/012778

(22) 国際出願日:

2005年7月11日 (11.07.2005)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(30) 優先権データ:

特願2004-205602 2004年7月13日 (13.07.2004) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭化成
ケミカルズ株式会社 (ASAHI KASEI CHEMICALSCORPORATION) [JP/JP]; 〒1008440 東京都千代田区
有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

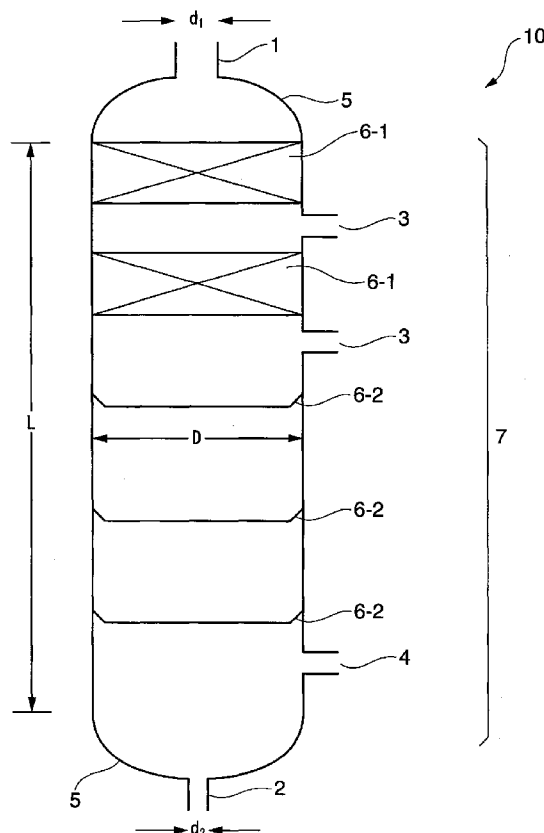
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福岡 伸典
(FUKUOKA, Shinsuke) [JP/JP]; 〒7100842 岡山県
倉敷市吉岡359-11 Okayama (JP). 八谷 広
志 (HACHIYA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒7100844 岡山県
倉敷市福井140-15 Okayama (JP). 松崎 一彦
(MATSUZAKI, Kazuhiko) [JP/JP]; 〒2230064 神奈川
県横浜市港北区下田町2-1-29 Kanagawa (JP).(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外 (INABA, Yoshiyuki et al.); 〒
1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒル
ズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: INDUSTRIAL PROCESS FOR PRODUCING AROMATIC CARBONATE

(54) 発明の名称: 芳香族カーボネート類の工業的製造法



(57) Abstract: With respect to the continuous production of an aromatic carbonate containing a diaryl carbonate as a main product, comprising providing as a raw material an alkyl aryl carbonate obtained through an ester exchange reaction between a dialkyl carbonate and an aromatic monohydroxy compound and continuously feeding the raw material into a continuous multistage distillation column having a catalyst packed therein, it is intended to provide a practical process for stable production of a diaryl carbonate with high selectivity and high productivity on an industrial scale of ≥ 1 ton/hr for a prolonged period of time. Although there are a multiplicity of proposals regarding the process for producing aromatic carbonates according to reaction distillation technology, they all are on a laboratory level conducted on a small scale for a short term and there has been no disclosure of practical process and apparatus enabling mass production on an industrial scale. There is provided a specified continuous multistage distillation column, and provided a practical process for stable production of a diaryl carbonate from an alkyl aryl carbonate with high selectivity and high productivity on an industrial scale of ≥ 1 ton/hr for a prolonged period of time.

(57) 要約: 本発明が解決しようとする課題は、ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって得られるアルキルアールカーボネートを原料とし、連続多段蒸留塔を用いてこの原料を触媒が存在する連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、ジアリールカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類を連続的に製造するにあたり、ジアリールカーボネートを1時間あたり1トン以上の工業的規模で、

高選択率・高生産性で長期間安定的に製造できる具体的な方法を提供することにある。反応蒸留法による芳香族カーボネート類の製造方法

[続葉有]

WO 2006/006566 A1



- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY,

KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

に関する多くの提案があるが、これらは全て小規模、短期間の実験室的レベルのものであり、工業的規模の大量生産を可能とする具体的な方法や装置の開示は全くなかった。本発明では特定の連続多段蒸留塔が提供され、アルキルアリアルカーボネートから、1時間あたり1トン以上の工業的規模で、高選択率・高生産性でジアリアルカーボネートを長期間安定的に製造できる具体的な方法が提供される。

明 細 書

芳香族カーボネート類の工業的製造法

技術分野

- [0001] 本発明は、芳香族カーボネート類の工業的製造法に関する。さらに詳しくは、ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって得られるアルキルアリアルカーボネートを原料とし、この原料を触媒が存在する連続多段蒸留塔内でジアリアルカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類に変換することによって、エステル交換法ポリカーボネートの原料として有用な芳香族カーボネートを工業的に大量に製造する方法に関する。

背景技術

- [0002] 芳香族カーボネートは、最も需要の多いエンジニアリングプラスチックである芳香族ポリカーボネートを、有毒なホスゲンを用いないで製造するための原料として重要である。芳香族カーボネートの製法として、芳香族モノヒドロキシ化合物とホスゲンとの反応による方法が古くから知られており、最近も種々検討されている。しかしながら、この方法はホスゲン使用の問題に加え、この方法によって製造された芳香族カーボネートには分離が困難な塩素系不純物が存在しており、そのままでは芳香族ポリカーボネートの原料として用いることはできない。なぜならば、この塩素系不純物は極微量の塩基性触媒の存在下で行うエステル交換法ポリカーボネートの重合反応を著しく阻害し、たとえば、1ppmでもこのような塩素系不純物が存在すると殆ど重合を進行させることができない。そのため、エステル交換法ポリカーボネートの原料とするには、希アルカリ水溶液と温水による十分な洗浄と油水分離、蒸留などの多段階の面倒な分離・精製工程が必要であり、さらに、このような分離・精製工程での加水分解ロスや蒸留ロスのため収率が低下するなど、この方法を経済的に見合った工業的規模で実施するには多くの課題がある。
- [0003] 一方、ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応による芳香族カーボネートの製造方法も知られている。しかしながら、これらのエステル交換反応は全て平衡反応であって、しかもその平衡が原系に極端に偏っているこ

とに加えて反応速度が遅いことから、この方法によって芳香族カーボネート類を工業的に大量に製造するのは多大な困難を伴っていた。これを改良するために、いくつかの提案がなされているが、その大部分は、反応速度を高めるための触媒開発に関するものである。このタイプのエステル交換反応用触媒として数多くの金属化合物が提案されている。例えば、遷移金属ハライド等のルイス酸又はルイス酸を生成させる化合物類(特許文献1:特開昭51-105032号公報、特開昭56-123948号公報、特開昭56-123949号公報(西独特許公開公報第2528412号、英国特許第1499530号明細書、米国特許第4182726号明細書)、特開昭51-75044号公報(西独特許公開公報第2552907号、米国特許第4045464号明細書)参照)、有機スズアルコキシドや有機スズオキシド類等のスズ化合物(特許文献2:特開昭54-48733号公報(西独特許公開公報第2736062号)、特開昭54-63023号公報、特開昭60-169444号公報(米国特許第4554110号明細書)、特開昭60-169445号公報(米国特許第4552704号明細書)、特開昭62-277345号公報、特開平1-265063号公報参照)、アルカリ金属又はアルカリ土類金属の塩類及びアルコキシド類(特許文献3:特開昭57-176932号公報参照)、鉛化合物類(特許文献4:特開昭57-176932号公報、特開平1-93560号公報参照)、銅、鉄、ジルコニウム等の金属の錯体類(特許文献5:特開昭57-183745号公報参照)、チタン酸エステル類(特許文献6:特開昭58-185536号公報(米国特許第4410464号明細書)、特開平1-265062号公報参照)、ルイス酸とプロトン酸の混合物(特許文献7:特開昭60-173016号公報(米国特許第4609501号明細書)参照)、Sc、Mo、Mn、Bi、Te等の化合物(特許文献8:特開平1-265064号公報参照)、酢酸第2鉄(特許文献9:特開昭61-172852号公報参照)等が提案されている。しかしながら、触媒開発だけでは、不利な平衡の問題を解決できないので、大量生産を目的とする工業的製造法にするためには、反応方式の検討を含め、非常に多くの検討課題がある。

[0004] また、反応方式を工夫することによって平衡をできるだけ生成系側にずらし、芳香族カーボネート類の収率を向上させる試みもなされている。例えば、ジメチルカーボネートとフェノールの反応において、副生してくるメタノールを共沸形成剤とともに共沸によって留去する方法(特許文献10:特開昭54-48732号公報(西独特許公開

公報第736063号、米国特許第4252737号明細書)参照)、副生してくるメタノールをモレキュラーシーブで吸着させて除去する方法(特許文献11:特開昭58-185536号公報(米国特許第410464号明細書)参照)が提案されている。また、反応器の上部に蒸留塔を設けた装置によって、反応で副生してくるアルコール類を反応混合物から分離させながら同時に蒸発してくる未反応原料との蒸留分離を行う方法も提案されている(特許文献12:特開昭56-123948号公報(米国特許第4182726号明細書)の実施例、特開昭56-25138号公報の実施例、特開昭60-169444号公報(米国特許第4554110号明細書)の実施例、特開昭60-169445号公報(米国特許第4552704号明細書)の実施例、特開昭60-173016号公報(米国特許第4609501号明細書)の実施例、特開昭61-172852号公報の実施例、特開昭61-291545号公報の実施例、特開昭62-277345号公報の実施例参照)。

[0005] しかしながら、これらの反応方式は基本的にはバッチ方式か、切り替え方式である。触媒開発による反応速度の改良もこれらのエステル交換反応に対しては限度があり、反応速度が遅いことから、連続方式よりもバッチ方式の方が好ましいと考えられていたからである。これらのなかには、連続方式として蒸留塔を反応器の上部に備えた連続攪拌槽型反応器(CSTR)方式も提案されているが、反応速度が遅いことや反応器の気液界面が液容量に対して小さいことから反応率を高くできないなどの問題がある。従って、これらの方法で芳香族カーボネートを連続的に大量に、長期間安定的に製造するという目的を達成することは困難であり、経済的に見合う工業的实施にいたるには、なお多くの解決すべき課題が残されている。

[0006] 本発明者等は、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物を連続的に多段蒸留塔に供給し、触媒を存在させた該塔内で連続的に反応させ、副生するアルコールを含む低沸点成分を蒸留によって連続的に抜き出すと共に、生成したアルキルアールカーボネートを含む成分を塔下部より抜き出す反応蒸留法(特許文献13:特開平3-291257号公報参照)、アルキルアールカーボネートを連続的に多段蒸留塔に供給し、触媒を存在させた該塔内で連続的に反応させ、副生するジアルキルカーボネートを含む低沸成分を蒸留によって連続的に抜き出すと共に、生成したジアルカーボネートを含む成分を塔下部より抜き出す反応蒸留法(特許文献14:特開

平4-9358号公報参照)、これらの反応を2基の連続多段蒸留塔を用いて行い、副生するジアルキルカーボネートを効率的にリサイクルさせながらジアリールカーボネートを連続的に製造する反応蒸留法(特許文献15:特開平4-211038号公報参照)、ジアルキルカーボネートと芳香族ヒドロキシ化合物等を連続的に多段蒸留塔に供給し、塔内を流下する液を蒸留塔の途中段及び／又は最下段に設けられたサイド抜き出し口より抜き出し、蒸留塔の外部に設けられた反応器へ導入して反応させた後に、該抜き出し口のある段よりも上部の段に設けられた循環用導入口へ導入することによって、該反応器内と該蒸留塔内の両方で反応を行う反応蒸留法(特許文献16:特開平4-224547号公報、特開平4-230242号公報、特開平4-235951号公報参照))等、これらのエステル交換反応を連続多段蒸留塔内で反応と蒸留分離とを同時に行う反応蒸留法を開発し、これらのエステル交換反応に対して反応蒸留方式が有用であることを世界で初めて開示した。

[0007] 本発明者等が提案したこれらの反応蒸留法は、芳香族カーボネート類を効率よく、かつ、連続的に製造することを可能とする初めてのものであり、その後これらの開示をベースとする同様な反応蒸留方式が数多く提案されるようになった(特許文献17~32参照;特許文献17:国際公開第 00/18720号公報(米国特許第5362901号明細書);特許文献18:イタリア特許第01255746号公報;特許文献19:特開平6-9506号公報(欧州特許0560159号明細書、米国特許第5282965号明細書);特許文献20:特開平6-41022号公報(欧州特許0572870号明細書、米国特許第5362901号明細書);特許文献21:特開平6-157424号公報(欧州特許0582931号明細書、米国特許第5334742号明細書)、特開平6-184058号公報(欧州特許0582930号明細書、米国特許第5344954号明細書);特許文献22:特開平7-304713号公報;特許文献23:特開平9-40616号公報;特許文献24:特開平9-59225号公報;特許文献25:特開平9-110805号公報;特許文献26:特開平9-165357号公報;特許文献27:特開平9-173819号公報;特許文献28:特開平9-176094号公報、特開2000-191596号公報、特開2000-191597号公報;特許文献29:特開平9-194436号公報(欧州特許0785184号明細書、米国特許第5705673号明細書);特許文献30:国際公開第00/18720公報(米国特許第6

093842号明細書);特許文献31:特開2001-64234号公報、特開2001-64235号公報;特許文献32:国際公開第02/40439公報(米国特許第6596894号、米国特許第6596895号、米国特許第6600061号明細書))。

[0008] また、本出願人は、反応蒸留方式において、多量の触媒を必要とせずに高純度芳香族カーボネートを長時間、安定に製造できる方法として、触媒成分を含む高沸点物質を作用物質と反応させた上で分離し、触媒成分をリサイクルする方法(特許文献31:特開2001-64234号公報、特開2001-64235号公報参照)や、反応系内の多価芳香族ヒドロキシ化合物を触媒金属に対して質量比で2.0以下に保ちながら行う方法(特許文献32:国際公開第02/40439公報(米国特許第6596894号、米国特許第6596895号、米国特許第6600061号明細書)参照)を提案した。さらに、本発明者等は、重合工程で副生するフェノールの70~99質量%を原料として用いて、反応蒸留法でジフェニルカーボネートを製造しこれを芳香族ポリカーボネートの重合原料とする方法をも提案した(特許文献33:国際公開第97/11049公報(欧州特許0855384号明細書、米国特許第5872275号明細書)参照)。

[0009] しかしながら、これら反応蒸留法による芳香族カーボネート類の製造を提案する全ての先行文献には、工業的規模の大量生産(例えば、1時間あたり1トン以上)を可能とする具体的な方法や装置の開示は全くなく、またそれらを示唆する記述もない。例えば、メチルフェニルカーボネート(MPC)からジフェニルカーボネート(DPC)を製造するために開示された反応蒸留塔の高さ(H:cm)、直径(D:cm)、段数(n)と反応原料液導入量(Q:kg/hr)に関する記述は、次表のとおりである。

[0010] [表1]

H : cm	D : cm	段数 : n	Q : kg/hr	特許文献
400	7.5	-	4.2	14
600	25	20	23.3	15
305	5-10	15+規則充填物	0.6	21
400	8	50	<0.6	23
200	4	-	0.8	24
-	5	25	0.7	28
600	25	20	31	33
600	25	20	31	34
600	-	20	22.3	35

[特許文献34]:特開平11-92429号公報(欧州特許1016648号明細書、米国特

許第6262210号明細書)参照)

[特許文献35]:特開平9-255772号公報(欧州特許0892001号明細書、米国特許第5747609号明細書参照)

[0011] すなわち、この反応を反応蒸留方式で実施するにあたり用いられた連続多段蒸留塔の最大のものは、本出願人が特許文献15、33、34において開示したものである。このように、この反応用を開示されている連続多段蒸留塔における各条件の最大値は、 $H=600\text{cm}$ 、 $D=25\text{cm}$ 、 $n=50$ (特許文献23)、 $Q=31\text{kg/hr}$ であり、ジフェニルカーボネートの生産量は、約 6.7kg/hr に過ぎず、工業的規模の生産量ではなかった。

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0012] 本発明が解決しようとする課題は、ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって得られるアルキルアリアルカーボネートを原料とし、連続多段蒸留塔を用いて、この原料を触媒が存在する連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、ジアリアルカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類を連続的に製造するにあたり、ジアリアルカーボネートを1時間あたり1トン以上の工業的規模で、高選択率・高生産性で長期間安定的に製造できる具体的な方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 本発明者らが連続多段蒸留塔を用いる芳香族カーボネート類の製造方法を開示して以来、反応蒸留法による芳香族カーボネート類の製造方法に関する多くの提案があるが、これらは全て小規模、短期間の実験室的レベルのものであり、工業的規模の大量生産を可能とする具体的な方法や装置の開示は全くなかった。そこで、本発明者等は、1時間あたり1トン以上の工業的規模で、高選択率・高生産性でジアリアルカーボネートを長期間安定的に製造できる具体的な方法を見出すべき検討を重ねた結果、本発明に到達した。

[0014] すなわち、本発明の第一の態様では、

1. ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によ

って得られるアルキルアリアルカーボネートを原料として、ジアリアルカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類の製造方法であって、

- (i) 該原料を、触媒が存在する連続多段蒸留塔内に連続的に供給する工程と、
- (ii) ジアルキルカーボネートとジアリアルカーボネートを生成するように、該原料を反応させる工程と、
- (iii) 生成するジアルキルカーボネートを含む低沸点反応混合物を塔上部よりガス状で連続的に拔出し、ジアリアルカーボネートを含む高沸点反応混合物を塔下部より液状で連続的に拔出す工程と、を含み、

該連続多段蒸留塔が、長さL (cm)、内径D (cm) の円筒形の胴部の上下に鏡板部を有し、内部に段数nをもつインターナルを有する構造をしており、塔頂部またはそれに近い塔の上部に内径 d_1 (cm) のガス拔出し口、塔底部またはそれに近い塔の下部に内径 d_2 (cm) の液拔出し口、該ガス拔出し口より下部であって塔の上部および／または中間部に1つ以上の導入口、該液拔出し口より上部であって塔の下部に1つ以上の導入口を有するものであって、

- (1) 長さL (cm) が式(1)を満足するものであり、

$$1500 \leq L \leq 8000 \quad \text{式(1)}$$

- (2) 塔の内径D (cm) が式(2)を満足するものであり、

$$100 \leq D \leq 2000 \quad \text{式(2)}$$

- (3) 長さL (cm) と塔の内径D (cm) の比が、式(3)を満足するものであり、

$$2 \leq L/D \leq 40 \quad \text{式(3)}$$

- (4) 段数nが式(4)を満足するものであり、

$$10 \leq n \leq 80 \quad \text{式(4)}$$

- (5) 塔の内径D (cm) とガス拔出し口の内径 d_1 (cm) の比が、式(5)を満足するものであり、

$$2 \leq D/d_1 \leq 15 \quad \text{式(5)}$$

- (6) 塔の内径D (cm) と液拔出し口の内径 d_2 (cm) の比が、式(6)を満足するものであり、

$$5 \leq D/d_2 \leq 30 \quad \text{式(6)}$$

であることを特徴とする方法、

2. 前記工程(ii)にて、蒸留も同時に行われることを特徴とする前項1に記載の方法、

3. ジアリールカーボネートを主生成物とする該芳香族カーボネート類が連続的に製造され、該ジアリールカーボネートの生産量が、1時間あたり1トン以上であることを特徴とする前項1または2に記載の方法、

を提供する。

[0015] また、本発明に係る製造法の別の態様では、

4. ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって得られるアルキルアリールカーボネートを原料とし、この原料を触媒が存在する連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該塔内で反応と蒸留を同時に行い、生成するジアルキルカーボネートを含む低沸点反応混合物を塔上部よりガス状で連続的に拔出し、ジアリールカーボネートを含む高沸点反応混合物を塔下部より液状で連続的に拔出す反応蒸留方式によって、ジアリールカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類を連続的に製造するにあたり、

該連続多段蒸留塔が、長さL (cm)、内径D (cm)の円筒形の胴部の上下に鏡板部を有し、内部に段数nをもつインターナルを有する構造をしており、塔頂部またはそれに近い塔の上部に内径 d_1 (cm)のガス拔出し口、塔底部またはそれに近い塔の下部に内径 d_2 (cm)の液拔出し口、該ガス拔出し口より下部であって塔の上部および／または中間部に1つ以上の導入口、該液拔出し口より上部であって塔の下部に1つ以上の導入口を有するものであって、

(1)長さL (cm)が式(1)を満足するものであり、

$$1500 \leq L \leq 8000 \quad \text{式(1)}$$

(2)塔の内径D (cm)が式(2)を満足するものであり、

$$100 \leq D \leq 2000 \quad \text{式(2)}$$

(3)長さL (cm)と塔の内径D (cm)の比が、式(3)を満足するものであり、

$$2 \leq L/D \leq 40 \quad \text{式(3)}$$

(4)段数nが式(4)を満足するものであり、

$$10 \leq n \leq 80 \quad \text{式(4)}$$

(5) 塔の内径D (cm)とガス拔出し口の内径 d_1 (cm)の比が、式(5)を満足するものであり、

$$2 \leq D/d_1 \leq 15 \quad \text{式(5)}$$

(6) 塔の内径D (cm)と液拔出し口の内径 d_2 (cm)の比が、式(6)を満足するものであり、

$$5 \leq D/d_2 \leq 30 \quad \text{式(6)}$$

ことを特徴とするジアリールカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類の工業的製造方法、

5. ジアリールカーボネートの生産量が、1時間あたり1トン以上であることを特徴とする前項4に記載の方法、

6. 該 d_1 と該 d_2 が式(7)を、

$$1 \leq d_1/d_2 \leq 6 \quad \text{式(7)}$$

満足することを特徴とする前項1ないし5のうち何れか一項に記載の方法、

7. 該連続多段蒸留塔のL、D、 L/D 、n、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2000 \leq L \leq 6000$ 、 $150 \leq D \leq 1000$ 、 $3 \leq L/D \leq 30$ 、 $15 \leq n \leq 60$ 、 $2.5 \leq D/d_1 \leq 12$ 、 $7 \leq D/d_2 \leq 25$ であることを特徴とする前項1ないし6のうち何れか一項に記載の方法、

8. 該連続多段蒸留塔のL、D、 L/D 、n、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2500 \leq L \leq 5000$ 、 $200 \leq D \leq 800$ 、 $5 \leq L/D \leq 15$ 、 $20 \leq n \leq 50$ 、 $3 \leq D/d_1 \leq 10$ 、 $9 \leq D/d_2 \leq 20$ であることを特徴とする前項1ないし7のうち何れか一項に記載の方法、

9. 該連続多段蒸留塔が、該インターナルとして充填物およびトレイを有する蒸留塔であることを特徴とする前項1ないし8のうち何れか一項に記載の方法、

10. 該連続多段蒸留塔が、該インターナルとして充填物を上部に、トレイを下部に有する蒸留塔であることを特徴とする前項9に記載の方法、

11. インターナルの該充填物が規則充填物であることを特徴とする前項9または10に記載の方法、

12. インターナルの該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイである

ことを特徴とする前項9または10に記載の方法、

13. インターナルの該充填物が1基または2基以上の規則充填物であり、該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイであることを特徴とする前項9または10に記載の方法、

14. 該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする前項11または13に記載の方法、

15. 該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有するものであることを特徴とする前項12または13に記載の方法、

16. 該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が $0.5\sim 5\text{cm}^2$ であることを特徴とする前項12、13、15のうち何れか一項に記載の方法、

17. 該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であり、該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有するものであり、該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が $0.5\sim 5\text{cm}^2$ であることを特徴とする前項13に記載の方法、

を提供する。

[0016] さらに、本発明の第二の態様では、

18. 前項1～17のいずれか一項に記載の方法で製造され、ハロゲン含有量が 0.1ppm 以下である芳香族カーボネート類、
を提供する。

[0017] さらにまた、本発明の第三の態様では、

19. 反応および蒸留を行うための連続多段蒸留塔であって、

長さ $L(\text{cm})$ 、内径 $D(\text{cm})$ の円筒形の胴部と、

該胴部の上下に配設される鏡板部と、

該胴部の内部に配設される段数 n を持つインターナルと、

塔頂部またはそれに近い塔の上部であって、該鏡板部に設けられた内径 $d_1(\text{cm})$ のガス抜出口と、

塔底部またはそれに近い塔の下部であって、該鏡板部に設けられた内径 d_2 (cm)の液拔出し口と、

該ガス拔出し口より下部であって、該塔の上部および/または中間部に少なくとも1つの第一の導入口と、

該液拔出し口よりも上部であって塔の下部に少なくとも1つの第二の導入口と、を備え、

(1)長さ L (cm)が式(1)を満足するものであり、

$$1500 \leq L \leq 8000 \quad \text{式(1)}$$

(2)塔の内径 D (cm)が式(2)を満足するものであり、

$$100 \leq D \leq 2000 \quad \text{式(2)}$$

(3)長さ L (cm)と塔の内径 D (cm)の比が、式(3)を満足するものであり、

$$2 \leq L/D \leq 40 \quad \text{式(3)}$$

(4)段数 n が式(4)を満足するものであり、

$$10 \leq n \leq 80 \quad \text{式(4)}$$

(5)塔の内径 D (cm)とガス拔出し口の内径 d_1 (cm)の比が、式(5)を満足するものであり、

$$2 \leq D/d_1 \leq 15 \quad \text{式(5)}$$

(6)塔の内径 D (cm)と液拔出し口の内径 d_2 (cm)の比が、式(6)を満足するものである、

$$5 \leq D/d_2 \leq 30 \quad \text{式(6)ことを特徴とする連続多段}$$

蒸留塔、

20. 該 d_1 と該 d_2 が式(7)を満足する、

$$1 \leq d_1/d_2 \leq 6 \quad \text{式(7)}$$

ことを特徴とする前項19記載の連続多段蒸留塔、

21. 該連続多段蒸留塔の L 、 D 、 L/D 、 n 、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2000 \leq$

$$L \leq 6000, 150 \leq D \leq 1000, 3 \leq L/D \leq 30, 15 \leq n \leq 60,$$

$2.5 \leq D/d_1 \leq 12, 7 \leq D/d_2 \leq 25$ であることを特徴とする前項19または20に記載の連続多段蒸留塔、

22. 該連続多段蒸留塔の L 、 D 、 L/D 、 n 、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2500 \leq L \leq 5000$ 、 $200 \leq D \leq 800$ 、 $5 \leq L/D \leq 15$ 、 $20 \leq n \leq 50$ 、 $3 \leq D/d_1 \leq 10$ 、 $9 \leq D/d_2 \leq 20$ であることを特徴とする前項19ないし21のいずれか一項に記載の連続多段蒸留塔、
23. 該連続多段蒸留塔が、該インターナルとして充填物およびトレイを有する蒸留塔であることを特徴とする前項19ないし22のうち何れか一項に記載の連続多段蒸留塔、
24. 該連続多段蒸留塔が、該インターナルとして充填物を上部に、トレイを下部に有する蒸留塔であることを特徴とする前項23に記載の連続多段蒸留塔、
25. インターナルの該充填物が規則充填物であることを特徴とする前項23または24に記載の連続多段蒸留塔、
26. インターナルの該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイであることを特徴とする前項23または24に記載の連続多段蒸留塔、
27. インターナルの該充填物が1基または2基以上の規則充填物であり、該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイであることを特徴とする前項23または24に記載の連続多段蒸留塔、
28. 該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする前項25または27に記載の連続多段蒸留塔、
29. 該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有するものであることを特徴とする前項26または27に記載の連続多段蒸留塔、
30. 該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が $0.5 \sim 5\text{cm}^2$ であることを特徴とする前項26、27、29のうち何れか一項に記載の連続多段蒸留塔、
31. 該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であり、該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有するものであり、該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が $0.5 \sim 5\text{cm}^2$ であることを特徴とする前項27に記載の連続多段蒸留塔、
- を提供する。

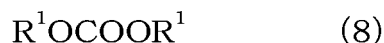
発明の効果

- [0018] 本発明を実施することによって、ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とから得られるアルキルアリアルカーボネートを原料として、95%以上、好ましくは97%以上、さらに好ましくは99%以上の高選択率で、ジアリアルカーボネートを、1時間あたり1トン以上、好ましくは1時間あたり2トン以上、さらに好ましくは1時間あたり3トン以上の工業的規模で、2000時間以上、好ましくは3000時間以上、さらに好ましくは5000時間以上の長期間、安定的に製造できることが見出された。本発明で得られるジアリアルカーボネートを主成分とする芳香族カーボネート類を蒸留等によって分離・精製することによって得られたジアリアルカーボネートは、高純度であり、エステル交換法ポリカーボネートやポリエステルカーボネートなどの原料として、また、非ホスゲン法イソシアネートやウレタンなどの原料として有用である。本発明では、通常、ハロゲンを含まない原料と触媒を使用するので、得られるジアリアルカーボネートのハロゲン含有量は、0.1ppm以下であり、好ましくは10ppb以下であり、さらに好ましくは1ppb以下である。

発明を実施するための最良の形態

- [0019] 以下、本発明について具体的に説明する。

本発明の原料であるアルキルアリアルカーボネートを得るために用いられるジアルキルカーボネートとは、一般式(8)で表されるものである。



ここで、 R^1 は炭素数1～10のアルキル基、炭素数3～10の脂環族基、炭素数6～10のアラルキル基を表す。このような R^1 としては、例えば、メチル、エチル、プロピル(各異性体)、アリル、ブチル(各異性体)、ブテニル(各異性体)、ペンチル(各異性体)、ヘキシル(各異性体)、ヘプチル(各異性体)、オクチル(各異性体)、ノニル(各異性体)、デシル(各異性体)、シクロヘキシルメチル等のアルキル基；シクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル等の脂環族基；ベンジル、フェネチル(各異性体)、フェニルプロピル(各異性体)、フェニルブチル(各異性体)、メチルベンジル(各異性体)等のアラルキル基が挙げられる。なお、これらのアルキル基、脂環族基、アラルキル基において、他の置換基、例えば低級ア

ルキル基、低級アルコキシ基、シアノ基、ハロゲン等で置換されていてもよいし、不飽和結合を有していてもよい。

[0020] このような R^1 を有するジアルキルカーボネートとしては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート(各異性体)、ジアリルカーボネート、ジブテニルカーボネート(各異性体)、ジブチルカーボネート(各異性体)、ジペンチルカーボネート(各異性体)、ジヘキシルカーボネート(各異性体)、ジヘプチルカーボネート(各異性体)、ジオクチルカーボネート(各異性体)、ジノニルカーボネート(各異性体)、ジデシルカーボネート(各異性体)、ジシクロペンチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ジシクロヘプチルカーボネート、ジベンジルカーボネート、ジフェネチルカーボネート(各異性体)、ジ(フェニルプロピル)カーボネート(各異性体)、ジ(フェニルブチル)カーボネート(各異性体)ジ(クロロベンジル)カーボネート(各異性体)、ジ(メキシベンジル)カーボネート(各異性体)、ジ(メキシメチル)カーボネート、ジ(メキシエチル)カーボネート(各異性体)、ジ(クロロエチル)カーボネート(各異性体)、ジ(シアノエチル)カーボネート(各異性体)等が挙げられる。

[0021] これらの中で、本発明において好ましく用いられるのは、 R^1 がハロゲンを含まない炭素数4以下のアルキル基からなるジアルキルカーボネートであり、特に好ましいのはジメチルカーボネートである。また、好ましいジアルキルカーボネートのなかで、さらに好ましいのは、ハロゲンを実質的に含まない状態で製造されたジアルキルカーボネートであって、例えばハロゲンを実質的に含まないアルキレンカーボネートとハロゲンを実質的に含まないアルコールから製造されたものである。

[0022] 本発明で用いられる芳香族モノヒドロキシ化合物とは、下記一般式(9)で表されるものであり、芳香族基に直接ヒドロキシル基が結合しているものであれば、どの様なものであってもよい。



ここで Ar^1 は炭素数5～30の芳香族基を表す。このような Ar^1 を有する芳香族モノヒドロキシ化合物としては、例えば、フェノール；クレゾール(各異性体)、キシレノール(各異性体)、トリメチルフェノール(各異性体)、テトラメチルフェノール(各異性体)、エチルフェノール(各異性体)、プロピルフェノール(各異性体)、ブチルフェノール(各

異性体)、ジエチルフェノール(各異性体)、メチルエチルフェノール(各異性体)、メチルプロピルフェノール(各異性体)、ジプロピルフェノール(各異性体)、メチルブチルフェノール(各異性体)、ペンチルフェノール(各異性体)、ヘキシルフェノール(各異性体)、シクロヘキシルフェノール(各異性体)等の各種アルキルフェノール類;メトキシフェノール(各異性体)、エトキシフェノール(各異性体)等の各種アルコキシフェノール類;フェニルプロピルフェノール(各異性体)等のアリールアルキルフェノール類;ナフトール(各異性体)及び各種置換ナフトール類;ヒドロキシピリジン(各異性体)、ヒドロシクマリン(各異性体)、ヒドロシキノリン(各異性体)等のヘテロ芳香族モノヒドロキシ化合物類等が用いられる。

[0023] これらの芳香族モノヒドロキシ化合物の中で、本発明において好ましく用いられるのは、Ar¹が炭素数6から10の芳香族基からなる芳香族モノヒドロキシ化合物であり、特に好ましいのはフェノールである。また、これらの芳香族モノヒドロキシ化合物の中で、本発明において好ましく用いられるのは、ハロゲンを実質的に含まないものである。

[0024] 本発明の原料であるアルキルアリールカーボネートを得るために用いられるジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物の量比は、ジアルキルカーボネートが、芳香族モノヒドロキシ化合物に対して、モル比で、0.4~4であることが必要である。この範囲外では、目的とするアルキルアリールカーボネートの必要量に対して、未反応の残存量が多くなり、効率的でないし、またそれらを回収するために多くのエネルギーを要する。この意味で、このモル比は、0.5~3が好ましく、0.8~2.5がより好ましく、さらに好ましいのは、1.0~2.0である。

[0025] 本発明においては、1時間あたり1トン以上のジアリールカーボネートを連続的に製造するのであるが、そのために連続的に供給されるアルキルアリールカーボネートは、製造すべきジアリールカーボネートの量(Pトン/hr)に対して、通常5Pトン/hr、好ましくは、3Pトン/hr、より好ましくは2Pトン/hrである。さらに好ましい場合は、1.8Pトン/hrよりも少なくできる。

[0026] 本発明において製造される芳香族カーボネート類とは、アルキルアリールカーボネートのエステル交換反応によって得られるジアリールカーボネートを主成分とする芳香族カーボネートのことである。このエステル交換反応においては、アルキルアリー

ルカーボネートのアルコキシ基が系中に存在する芳香族モノヒドロキシ化合物のアリーロキシ基と交換されアルコール類を離脱する反応と、アルキルアリールカーボネート2分子間のエステル交換反応である不均化反応によってジアリールカーボネートとジアルキルカーボネートに変換される反応が含まれている。本発明では、アルキルアリールカーボネートの不均化反応が主として起こっている。また、本発明では、ハロゲンを全く含まない原料や触媒を用いることができ、その場合製造されるジアリールカーボネートを主成分とする芳香族カーボネートは、ハロゲンを全く含まないため、エステル交換法でポリカーボネートを工業的に製造する時の原料として重要である。すなわち、本発明で得られるジアリールカーボネートを主成分とする芳香族カーボネート類を蒸留等によって、分離・精製されたジアリールカーボネートは高純度でハロゲンを全く含まないので、芳香族ジヒドロキシ化合物とのエステル交換法による芳香族ポリカーボネート製造用の原料として非常に有用である。

[0027] なお、本発明で原料として用いられるアルキルアリールカーボネートは、純度の高いものであってもいいが、他の化合物を含むものであってもよく、例えば、このアルキルアリールカーボネートを得るために用いられたジアルキルカーボネートおよび/または芳香族モノヒドロキシ化合物を含んでいてもよいし、この工程または/および他の工程で生成する化合物や反応性生物、例えばアルコール類、アルキルアリールエーテル類、ジアリールカーボネートを含むものであってもよい。ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応混合物から未反応物質や触媒を分離せずにそのまま本発明の原料とすることも好ましい方法である。なお、本発明のように工業的に実施する場合、本発明の原料であるアルキルアリールカーボネートを得るために用いられる、ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物は、新規に反応系に導入されるジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物に加え、この工程または/および他の工程から回収されたものをも使用することが好ましい。

[0028] 本発明で使用される触媒としては、例えば下記の化合物から選択され、原料であるアルキルアリールカーボネートを得るために用いられる触媒と同じものであってもよい。好ましくは、ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物との反応に用い

た触媒を分離せずにそのまま使用することである。

<鉛化合物> PbO 、 PbO_2 、 Pb_3O_4 等の酸化鉛類; PbS 、 Pb_2S 等の硫化鉛類; $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Pb}_2\text{O}(\text{OH})_2$ 等の水酸化鉛類; Na_2PbO_2 、 K_2PbO_2 、 NaHPbO_2 、 KHPbO_2 等の亜ナマリ酸塩類; Na_2PbO_3 、 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{PbO}_4$ 、 K_2PbO_3 、 $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ 、 K_4PbO_4 、 Ca_2PbO_4 、 CaPbO_3 等の鉛酸塩類; PbCO_3 、 $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ 等の鉛の炭酸塩及びその塩基性塩類; $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_3$ 、 $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot \text{PbO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 等の有機酸の鉛塩及びその炭酸塩や塩基性塩類; Bu_4Pb 、 Ph_4Pb 、 Bu_3PbCl 、 Ph_3PbBr 、 Ph_3Pb (又は Ph_6Pb_2)、 Bu_3PbOH 、 Ph_3PbO 等の有機鉛化合物類 (Bu はブチル基、Ph はフェニル基を示す。); $\text{Pb}(\text{OCH}_3)_2$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Pb}(\text{OPh})$ 、 $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ 等のアルコキシ鉛類、アリアルオキシ鉛類; $\text{Pb}-\text{Na}$ 、 $\text{Pb}-\text{Ca}$ 、 $\text{Pb}-\text{Ba}$ 、 $\text{Pb}-\text{Sn}$ 、 $\text{Pb}-\text{Sb}$ 等の鉛の合金類; ホウエン鉱、センアエン鉱等の鉛鉱物類、及びこれらの鉛化合物の水和物;

<銅族金属の化合物> CuCl 、 CuCl_2 、 CuBr 、 CuBr_2 、 CuI 、 CuI_2 、 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{acac})_2$ 、オレイン酸銅、 Bu_2Cu 、 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Cu}$ 、 AgNO_3 、 AgBr 、ピクリン酸銀、 $\text{AgC}_6\text{H}_6\text{ClO}_4$ 、 $[\text{AuC}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_3)_3]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{C}_7\text{H}_8)\text{Cl}]_4$ 等の銅族金属の塩及び錯体 (acac はアセチルアセトンキレート配位子を表す。);

<アルカリ金属の錯体> $\text{Li}(\text{acac})$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$ 等のアルカリ金属の錯体;

<亜鉛の錯体> $\text{Zn}(\text{acac})_2$ 等の亜鉛の錯体;

<カドミウムの錯体> $\text{Cd}(\text{acac})_2$ 等のカドミウムの錯体;

<鉄族金属の化合物> $\text{Fe}(\text{C}_{10}\text{H}_8)(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ 、 Co (メシチレン) $(\text{PEtPh})_2$ 、 $\text{CoC}_5\text{F}_5(\text{CO})_7$ 、 $\text{Ni}-\pi-\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$ 、フェロセン等の鉄族金属の錯体;

<ジルコニウム錯体> $\text{Zr}(\text{acac})_4$ 、ジルコノセン等のジルコニウムの錯体;

<ルイス酸類化合物> AlX_3 、 TiX_3 、 TiX_4 、 VOX_3 、 VX_5 、 ZnX_2 、 FeX_3 、 SnX_4 (ここで X はハロゲン、アセトキシ基、アルコキシ基、アリアルオキシ基である。) 等のルイス酸及びルイス酸を発生する遷移金属化合物;

<有機スズ化合物> $(\text{CH}_3)_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Bu}_3\text{SnOCOC}_6\text{H}_5$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCOCH}_3$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOCH}_3)_2$ 、 $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23})_2$ 、 $\text{Ph}_3\text{SnOCH}_3$

、 $(C_2H_5)_3SnOPh$ 、 $Bu_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $Bu_2Sn(OC_2H_5)_2$ 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ 、 $Ph_2Sn(OCH_3)_2$ 、 $(C_2H_5)_3SnOH$ 、 Ph_3SnOH 、 Bu_2SnO 、 $(C_8H_{17})_2SnO$ 、 Bu_2SnCl_2 、 $BuSnO(OH)$ 等の有機スズ化合物；

等の金属含有化合物が触媒として用いられる。これらの触媒は多段蒸留塔内に固定された固体触媒であってもいいし、反応系に溶解する可溶性触媒であってもよい。

[0029] もちろん、これらの触媒成分が反応系中に存在する有機化合物、例えば、脂肪族アルコール類、芳香族モノヒドロキシ化合物類、アルキルアリールカーボネート類、ジアリールカーボネート類、ジアルキルカーボネート類等と反応したものであってもよいし、反応に先立って原料や生成物で加熱処理されたものであってもよい。

[0030] 本発明を反応系に溶解する可溶性触媒で実施する場合は、これらの触媒は、反応条件において反応液への溶解度の高いものであることが好ましい。この意味で好ましい触媒としては、例えば、 PbO 、 $Pb(OH)_2$ 、 $Pb(OPh)_2$ ； $TiCl_4$ 、 $Ti(OMe)_4$ 、 $(MeO)_3Ti(OPh)_3$ 、 $(MeO)_2Ti(OPh)_2$ 、 $(MeO)_3Ti(OPh)_3$ 、 $Ti(OPh)_4$ ； $SnCl_4$ 、 $Sn(OPh)_4$ 、 Bu_2SnO 、 $Bu_2Sn(OPh)_2$ ； $FeCl_3$ 、 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OPh)_3$ 等、又はこれらをフェノール又は反応液等で処理したもの等が挙げられる。

[0031] 図1は、本発明に係る製造法を実施する連続多段蒸留塔の概略図である。ここで、本発明において用いられる連続多段蒸留塔10とは、長さL(cm)、内径D(cm)の円筒形の胴部7の上下に鏡板部5を有し、内部に段数nをもつインターナル6(6-1:充填物、6-2:トレイ)を有する構造をしており、塔頂部またはそれに近い塔の上部に内径 d_1 (cm)のガス抜出し口1と、塔底部またはそれに近い塔の下部に内径 d_2 (cm)の液抜出し口2と、該ガス抜出し口より下部であって塔の上部および／または中間部に1つ以上の導入口3と、該液抜出し口より上部であって塔の下部に1つ以上の導入口4と、を有するものであるが、蒸留だけでなく反応も同時に行って、1時間あたり1トン以上のジアリールカーボネートを長期間安定的に製造できるものとするには種々の条件を満足させることが必要である。なお、図1は、本発明に係る連続多段蒸留塔の一つの実施態様であるため、インターナル6の配置は、図1に示す構成に限定されるものではない。

[0032] 本発明に係る連続多段蒸留塔は、単なる蒸留機能からの条件だけではなく、安定

的に高選択率で反応を進行させるために必要とされる条件とが複合したものであり、
[0033] 具体的には、

(1)長さL (cm)が式(1)を満足するものであって、

$$1500 \leq L \leq 8000 \quad \text{式(1)}$$

(2)塔の内径D (cm)が式(2)を満足するものであって、

$$100 \leq D \leq 2000 \quad \text{式(2)}$$

(3)長さL (cm)と塔の内径D (cm)の比が、式(3)を満足するものであって、

$$2 \leq L/D \leq 40 \quad \text{式(3)}$$

(4)段数nが式(4)を満足するものであって、

$$10 \leq n \leq 80 \quad \text{式(4)}$$

(5)塔の内径D (cm)とガス抜き口1の内径 d_1 (cm)の比が、式(5)を満足するものであって、

$$2 \leq D/d_1 \leq 15 \quad \text{式(5)}$$

(6)塔の内径D (cm)と液抜き口2の内径 d_2 (cm)の比が、式(6)を満足するものであって、

$$5 \leq D/d_2 \leq 30 \quad \text{式(6)}$$

であることが必要である。

なお、本発明で用いる用語「塔頂部またはそれに近い塔の上部」とは、塔頂部から下方に約0.25Lまでの部分を意味し、用語「塔底部またはそれに近い塔の下部」とは、塔底部から上方に約0.25Lまでの部分を意味する。また、「L」は、前述の定義とおりである。

[0034] 式(1)、(2)、(3)、(4)、(5)および(6)を同時に満足する連続多段蒸留塔を用いることによって、アルキルアリアルカーボネートからジアリアルカーボネートを主成分とする芳香族カーボネート類を製造するにあたって、ジアリアルカーボネートを1時間あたり1トン以上の工業的規模で、高選択率・高生産性で、例えば2000時間以上、好ましくは3000時間以上、さらに好ましくは5000時間以上の長期間、安定的に製造できることが見出されたのである。本発明の方法を実施することによって、このような優れた効果を有する工業的規模での芳香族カーボネートの製造が可能になった理

由は明らかではないが、式(1)～(6)の条件が組み合わさった時にもたらされる複合効果のためであると推定される。なお、各々の要因の好ましい範囲は下記に示される。

- [0035] $L(\text{cm})$ が1500より小さいと、反応率が低下するため目的とする生産量を達成できないし、目的の生産量を達成できる反応率を確保しつつ設備費を低下させるには、 L を8000以下にすることが必要である。より好ましい $L(\text{cm})$ の範囲は、 $2000 \leq L \leq 6000$ であり、さらに好ましくは、 $2500 \leq L \leq 5000$ である。
- [0036] $D(\text{cm})$ が100よりも小さいと、目的とする生産量を達成できないし、目的の生産量を達成しつつ設備費を低下させるには、 D を2000以下にすることが必要である。より好ましい $D(\text{cm})$ の範囲は、 $150 \leq D \leq 1000$ であり、さらに好ましくは、 $200 \leq D \leq 800$ である。
- [0037] L/D が2より小さい時や40より大きい時は安定運転が困難となり、特に40より大きいと塔の上下における圧力差が大きくなりすぎるため、長期安定運転が困難となるだけでなく、塔下部での温度を高くしなければならないため、副反応が起こりやすくなり選択率の低下をもたらす。より好ましい L/D の範囲は、 $3 \leq L/D \leq 30$ であり、さらに好ましくは、 $5 \leq L/D \leq 15$ である。
- [0038] n が10より小さいと反応率が低下するため目的とする生産量を達成できないし、目的の生産量を達成できる反応率を確保しつつ設備費を低下させるには、 n を80以下にすることが必要である。さらに、 n が80よりも大きいと塔の上下における圧力差が大きくなりすぎるため、長期安定運転が困難となるだけでなく、塔下部での温度を高くしなければならないため、副反応が起こりやすくなり選択率の低下をもたらす。より好ましい n の範囲は、 $15 \leq n \leq 60$ であり、さらに好ましくは、 $20 \leq n \leq 50$ である。
- [0039] D/d_1 が2より小さいと設備費が高くなるだけでなく大量のガス成分が系外に出やすくなるため、安定運転が困難になり、15よりも大きいとガス成分の拔出し量が相対的に小さくなり、安定運転が困難になるだけでなく、反応率の低下をもたらす。より好ましい D/d_1 の範囲は、 $2.5 \leq D/d_1 \leq 12$ であり、さらに好ましくは、 $3 \leq D/d_1 \leq 10$ である。

[0040] D/d_2 が5より小さいと設備費が高くなるだけでなく液拔出し量が相対的に多くなり、安定運転が困難になり、30よりも大きいと液拔出し口や配管での流速が急激に速くなりエロージョンを起こしやすくなり装置の腐食をもたらす。より好ましい D/d_2 の範囲は、 $7 \leq D/d_2 \leq 25$ であり、さらに好ましくは、 $9 \leq D/d_2 \leq 20$ である。

[0041] さらに本発明では該 d_1 と該 d_2 が式(7)を満足する場合、さらに好ましいことがわかった。

$$1 \leq d_1/d_2 \leq 6 \quad \text{式(7)}$$

[0042] 本発明でいう長期安定運転とは、1000時間以上、好ましくは3000時間以上、さらに好ましくは5000時間以上、配管のつまりやエロージョンがなく、運転条件に基づいた定常状態で運転が継続でき、高選択率を維持しながら、所定量のジアリールカーボネートが製造されていることを意味する。

[0043] 本発明は、1時間あたり1トン以上の高生産性でジアリールカーボネートを高選択率で長期間安定的に生産することを特徴としているが、好ましくは1時間あたり2トン以上、さらに好ましくは1時間あたり3トン以上のジアリールカーボネートを生産することにある。また、本発明は、該連続多段蒸留塔の L 、 D 、 L/D 、 n 、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2000 \leq L \leq 6000$ 、 $150 \leq D \leq 1000$ 、 $3 \leq L/D \leq 30$ 、 $15 \leq n \leq 60$ 、 $2.5 \leq D/d_1 \leq 12$ 、 $7 \leq D/d_2 \leq 25$ の場合は、1時間あたり2トン以上、好ましくは1時間あたり2.5トン以上、さらに好ましくは1時間あたり3トン以上のジアリールカーボネートを製造することを特徴とするものである。さらに、本発明は、該連続多段蒸留塔の L 、 D 、 L/D 、 n 、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2500 \leq L \leq 5000$ 、 $200 \leq D \leq 800$ 、 $5 \leq L/D \leq 15$ 、 $20 \leq n \leq 50$ 、 $3 \leq D/d_1 \leq 10$ 、 $9 \leq D/d_2 \leq 20$ の場合は、1時間あたり3トン以上、好ましくは1時間あたり3.5トン以上、さらに好ましくは1時間あたり4トン以上のジアリールカーボネートを製造することを特徴とするものである。

[0044] 本発明でいうジアリールカーボネートの選択率とは、反応したアルキルアリールカーボネートに対するものであって、本発明では通常95%以上の高選択率であり、好ましくは97%以上、さらに好ましくは99%以上の高選択率を達成することができる。

[0045] 本発明で用いられる連続多段蒸留塔は、インターナルとしてトレイおよび／または充填物を有する蒸留塔であることが好ましい。本発明でいうインターナルとは、蒸留塔において実際に気液の接触を行わせる部分のことを意味する。このようなトレイとしては、例えば泡鍾トレイ、多孔板トレイ、バルブトレイ、向流トレイ、スーパーフラクトレイ、マックスフラクトレイ等が好ましく、充填物としては、ラシヒリング、レッシングリング、ポールリング、ベルルサドル、インタロックサドル、ディクソンパッキング、マクマホンパッキング、ヘリパック等の不規則充填物やメラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッド等の規則充填物が好ましい。トレイ部と充填物の充填された部分とを合わせ持つ多段蒸留塔も用いることができる。なお、本発明でいう用語「インターナルの段数 n 」とは、トレイの場合は、トレイの数を意味し、充填物の場合は、理論段数を意味する。したがって、トレイ部と充填物の充填された部分とを合わせ持つ多段蒸留塔の場合、 n はトレイの数と理論段数の合計である。

[0046] 本発明のアルキルアリアルカーボネートと、系中に存在する芳香族モノヒドロキシ化合物との反応は、平衡定数が極端に小さく、しかも反応速度が遅いし、主たる反応であるアルキルアリアルカーボネートの不均化反応も平衡反応であって、平衡定数が小さく反応速度も遅い。このような本発明の反応を行う反応蒸留用の連続多段蒸留塔としては、該インターナルが充填物およびトレイの両方を有する多段蒸留塔が好ましいことが見出された。そして、この蒸留塔において、充填物の充填された部分が上部に設置されており、トレイ部が下部に設置されているものがさらに好ましい。また、本発明においては、該充填物は規則充填物であることが好ましく、さらに該規則充填物が1基または2基以上用いられることが好ましい。そして、該規則充填物は、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であることが好ましい。

[0047] さらに本発明の連続多段蒸留塔としては、該インターナルの該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイが機能と設備費との関係で特に優れていることが見出された。そして、該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有していることが好ましいことも見出された。より好ましい孔数は該面積 1m^2

あたり120～900個であり、さらに好ましくは、150～800個である。また、該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が0.5～5cm²であることが好ましいことも見出された。より好ましい孔1個あたりの断面積は、0.7～4cm²であり、さらに好ましくは0.9～3cm²である。さらには、該多孔板トレイが該多孔板部の面積1m²あたり100～1000個の孔を有しており、且つ、孔1個あたりの断面積が0.5～5cm²である場合、特に好ましいことが見出された。さらに、該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であり、該多孔板トレイが該多孔板部の面積1m²あたり100～1000個の孔を有するものであり、該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が0.5～5cm²である連続多段蒸留塔の場合、特に好ましいことも見出した。連続多段蒸留塔に上記の条件を付加することによって、本発明の課題が、より容易に達成されることが判明したのである。

[0048] 本発明を実施する場合、アルキルアリアルカーボネートを含む原料を触媒が存在する連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該塔内で反応と蒸留を同時に行い、生成するジアルキルカーボネートやアルコール類を含む低沸点反応混合物を塔上部よりガス状で連続的に拔出し、ジアリアルカーボネートを反応主生成物とする芳香族カーボネート類を含む高沸点反応混合物を塔下部より液状で連続的に拔出することにより、ジアリアルカーボネートが連続的に製造される。この低沸点反応混合物中には、系中に存在する芳香族モノヒドロキシ化合物やアルキルアリアルエーテル類および未反応のアルキルアリアルカーボネートなどを含んでもよい。またこの高沸点反応混合物中には、芳香族モノヒドロキシ化合物や未反応のアルキルアリアルカーボネートなどを含んでもよい。なお、この原料中には、アルキルアリアルカーボネート以外に反応生成物であるジアルキルカーボネートやアルコール類、芳香族モノヒドロキシ化合物、ジアリアルカーボネートやアルキルアリアルエーテル、高沸点反応副生物などが含まれていてもいいことは前述のとおりである。他の工程での分離・精製にかかる設備、費用のことを考慮すれば、実際に工業的に実施する本発明の場合は、これらの化合物を少量含んでいることが好ましい。

[0049] また、本発明において反応蒸留塔の塔頂ガス抜き出し成分を凝縮した後、その一

部を蒸留塔上部にもどす還流操作を実施することも好ましい方法である。この場合、還流比は0.01～10、好ましくは0.08～5、さらに好ましくは、0.1～2の範囲である。本発明において、アルキルアリアルカーボネートを含む原料を連続多段蒸留塔内に連続的に供給するには、蒸留塔の上部のガス抜出し口よりも下部であるが塔の上部または中間部に設置された1箇所または数箇所の導入口から、液状および／またはガス状で供給することが好ましい。また、本発明の好ましい実施態様である上部に充填物部、下部にトレイ部を有する蒸留塔を用いる場合、導入口の少なくとも1箇所は充填物部とトレイ部との間に設置されることが好ましい。また、充填物が2基以上の複数の規則充填物からなっている場合は、これらの複数の規則充填物を構成する間隔に導入口を設置することも好ましい方法である。

[0050] 本発明において、連続多段蒸留塔内に触媒を存在させる方法はどのようなものであってもよいが、触媒が反応液に不溶解性の固体状の場合は、連続多段蒸留塔内の段に設置する、充填物状にして設置するなどによって塔内に固定させる方法などがある。また、原料や反応液に溶解する触媒の場合は、蒸留塔の中間部より上部の位置から蒸留塔内に供給することが好ましい。この場合、原料または反応液に溶解させた触媒液を原料と一緒に導入してもよいし、原料とは別の導入口からこの触媒液を導入してもよい。本発明で用いる触媒の量は、使用する触媒の種類、原料の種類やその量比、反応温度並びに反応圧力などの反応条件の違いによっても異なるが、原料の合計質量に対する割合で表して、通常0.0001～30質量%、好ましくは0.005～10質量%、より好ましくは0.001～1質量%で使用される。

[0051] 本発明で行われるエステル交換反応の反応時間は連続多段蒸留塔内での反応液の平均滞留時間に相当すると考えられるが、これは蒸留塔のインターナルの形状や段数、原料供給量、触媒の種類や量、反応条件などによって異なるが、通常0.01～10時間、好ましくは0.05～5時間、より好ましくは0.1～3時間である。

[0052] 反応温度は、用いる原料化合物の種類や触媒の種類や量によって異なるが、通常100～350℃である。反応速度を高めるためには反応温度を高くすることが好ましいが、反応温度が高いと副反応も起こりやすくなり、例えばアルキルアリアルエーテルやジアリアルカーボネートのフリース転移生成物やそのエステル化合物などの副生

が増えるので好ましくない。このような意味で、好ましい反応温度は130～280℃、より好ましくは150～260℃、さらに好ましくは、180～240℃の範囲である。また反応圧力は、用いる原料化合物の種類や組成、反応温度などにより異なるが、減圧、常圧、加圧のいずれであってもよく、通常塔頂圧力が $0.1 \sim 2 \times 10^7 \text{ Pa}$ 、好ましくは、 $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa}$ 、より好ましくは $5 \times 10^3 \sim 10^5 \text{ Pa}$ の範囲で行われる。

[0053] 本発明で用いられる連続多段蒸留塔を構成する材料は、主に炭素鋼、ステンレススチールなどの金属材料であるが、製造するジアリールカーボネートの品質の面からは、ステンレススチールが好ましい。

[0054] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

実施例

[0055] ハロゲン含有量は、イオンクロマトグラフィー法で測定した。

[実施例1]

<連続多段蒸留塔>

図1に示されるような $L=3100\text{cm}$ 、 $D=500\text{cm}$ 、 $L/D=6.2$ 、 $n=30$ 、 $D/d_1=3.85$ 、 $D/d_2=11.1$ である連続多段蒸留塔を用いた。なお、この実施例では、インターナルとして、上部にメラパック2基(合計理論段数11段)を設置し、下部に孔1個あたりの断面積=約 1.3cm^2 、孔数=約250個/ m^2 を有する多孔板トレイを用いた。

[0056] <反応蒸留>

ジメチルカーボネート/フェノール=1.3(質量比)からなる混合物をエステル交換反応させることによって得られた、メチルフェニルカーボネートを18質量%含む混合物を原料として用いた。この原料中には、ジメチルカーボネート26質量%、アニソール6質量%、フェノール48質量%、ジフェニルカーボネート1質量%が含まれており、さらに触媒が $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ として約100ppm含まれていた。この原料にはハロゲンは実質的に含まれていなかった(イオンクロマトグラフィーでの検出限界外で1ppb以下)。

[0057] メラパックと多孔板トレイとの間に設置されている原料導入口から、この原料を66トン/hrの流量で上記の連続多段蒸留塔に導入した。塔底部の温度が210℃で、塔

頂部の圧力が 3×10^4 Pa、還流比が0.3の条件下で連続的に反応蒸留が行われた。24時間後には安定的な定常運転が達成できた。塔底部から連続的に抽出された液には、メチルフェニルカーボネートが38.4質量%、ジフェニルカーボネートが55.6質量%含まれていた。メチルフェニルカーボネートからのジフェニルカーボネートの生産量は1時間あたり5.13トンであることがわかった。反応したメチルフェニルカーボネートに対して、ジフェニルカーボネートの選択率は99%であった。

[0058] この条件で長期間の連続運転を行った。500時間後、2000時間後、4000時間後、5000時間後、6000時間後のジフェニルカーボネートの生産量(原料中に含まれるジフェニルカーボネートを除く)は、1時間あたり5.13トン、5.13トン、5.14トン、5.14トン、5.13トンであり、選択率は99%、99%、99%、99%、99%、であり、非常に安定していた。また、製造された芳香族カーボネートには、ハロゲンを実質的に含まれていなかった(1ppb以下)。

[0059] [実施例2]

実施例1と同じ連続多段蒸留塔を用いて、下記の条件で反応蒸留を行った。

<反応蒸留>

ジメチルカーボネート/フェノール=1.9(質量比)からなる混合物をエステル交換反応させることによって得られた、メチルフェニルカーボネートを21質量%含む混合物を原料として用いた。この原料中には、ジメチルカーボネート32質量%、アニソール5質量%、フェノール41質量%、ジフェニルカーボネート1質量%が含まれており、さらに触媒が $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ として約250ppm含まれていた。この原料にはハロゲンは実質的に含まれていなかった(イオンクロマトグラフィーでの検出限界外で1ppb以下)。

[0060] メラパックと多孔板トレイとの間に設置されている原料導入口から、この原料を80トン/hrの流量で上記の連続多段蒸留塔に導入した。塔底部の温度が205℃で、塔頂部の圧力が 2×10^4 Pa、還流比が0.5の条件下で連続的に反応蒸留が行われた。24時間後には安定的な定常運転が達成できた。塔底部から連続的に抽出された液には、メチルフェニルカーボネートが36.2質量%、ジフェニルカーボネートが60.8質量%含まれていた。メチルフェニルカーボネートからのジフェニルカーボネートの生産量は1時間あたり8.06トンであることがわかった。反応したメチルフェニルカー

ボネートに対して、ジフェニルカーボネートの選択率は99%であった。

[0061] この条件で長期間の連続運転を行った。500時間後、1000時間後、1500時間後、2000時間後、2500時間後のジフェニルカーボネートの生産量(原料中に含まれるジフェニルカーボネートを除く)は、1時間あたり8.06トン、8.07トン、8.07トン、8.06トン、8.07トンであり、選択率は99%、99%、99%、99%、99%、であり、非常に安定していた。また、製造された芳香族カーボネートには、ハロゲンを実質的に含まれていなかった(1ppb以下)。

[0062] [実施例3]

多孔板トレイの孔1個あたりの断面積=約 1.8cm^2 とする以外は実施例1と同じ連続多段蒸留塔を用いて、下記の条件で反応蒸留を行った。

<反応蒸留>

ジメチルカーボネート/フェノール=1.4(質量比)からなる混合物をエステル交換反応させることによって得られた、メチルフェニルカーボネートを16質量%含む混合物を原料として用いた。この原料中には、ジメチルカーボネート27質量%、アニソール7質量%、フェノール49質量%、ジフェニルカーボネート0.5質量%が含まれており、さらに触媒が $\text{Pb}(\text{OPh})_2$ として約200ppm含まれていた。この原料にはハロゲンは実質的に含まれていなかった(イオンクロマトグラフィーでの検出限界外で1ppb以下)。

[0063] メラパックと多孔板トレイとの間に設置されている原料導入口から、この原料を94トン/hrの流量で上記の連続多段蒸留塔に導入した。塔底部の温度が 215°C で、塔頂部の圧力が $2.5 \times 10^4\text{Pa}$ 、還流比が0.4の条件下で連続的に反応蒸留が行われた。24時間後には安定的な定常運転が達成できた。塔底部から連続的に拔出された液には、メチルフェニルカーボネートが35.5質量%、ジフェニルカーボネートが59.5質量%含まれていた。メチルフェニルカーボネートからのジフェニルカーボネートの生産量は1時間あたり7.28トンであることがわかった。反応したメチルフェニルカーボネートに対して、ジフェニルカーボネートの選択率は99%であった。

[0064] この条件で長期間の連続運転を行った。500時間後、1000時間後、1500時間後、2000時間後、2500時間後のジフェニルカーボネートの生産量(原料中に含まれ

るジフェニルカーボネートを除く)は、1時間あたり7. 28トン、7. 28トン、7. 29トン、7. 29トン、7. 28トンであり、選択率は99%、99%、99%、99%、99%、であり、非常に安定していた。また、製造された芳香族カーボネートには、ハロゲンを実質的に含まれていなかった(1ppb以下)。

産業上の利用可能性

- [0065] ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって得られるアルキルアリアルカーボネートを原料とし、連続多段蒸留塔を用いてこの原料を触媒が存在する連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、ジアリアルカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類を連続的に製造するにあたり、ジアリアルカーボネートを1時間あたり1トン以上の工業的規模で、高選択率・高生産性で長期間安定的に製造できる具体的な方法として好適である。

図面の簡単な説明

- [0066] [図1]本発明を実施する連続多段蒸留塔の概略図である。胴部内部にはインターナル6が設置されている。なお、図1にて使用した符号の説明は、以下のとおりである;1:ガス拔出し口、2:液拔出し口、3:導入口、4:導入口、5:鏡板部、6-1:インターナル(充填物)、6-2:インターナル(トレイ)、7:胴体部分、10:連続多段蒸留塔、L:胴部長さ(cm)、D:胴部内径(cm)、 d_1 :ガス拔出し口内径(cm)、 d_2 :液拔出し口内径(cm)。

請求の範囲

[1] ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって得られるアルキルアリアルカーボネートを原料として、ジアリアルカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類の製造方法であって、

(i) 該原料を、触媒が存在する連続多段蒸留塔内に連続的に供給する工程と、

(ii) ジアルキルカーボネートとジアリアルカーボネートを生成するように、該原料を反応させる工程と、

(iii) 生成するジアルキルカーボネートを含む低沸点反応混合物を塔上部よりガス状で連続的に拔出し、ジアリアルカーボネートを含む高沸点反応混合物を塔下部より液状で連続的に拔出す工程と、を含み、

該連続多段蒸留塔が、長さ L (cm)、内径 D (cm)の円筒形の胴部の上下に鏡板部を有し、内部に段数 n をもつインターナルを有する構造をしており、塔頂部またはそれに近い塔の上部に内径 d_1 (cm)のガス拔出し口、塔底部またはそれに近い塔の下部に内径 d_2 (cm)の液拔出し口、該ガス拔出し口より下部であって塔の上部および／または中間部に1つ以上の導入口、該液拔出し口より上部であって塔の下部に1つ以上の導入口を有するものであって、

(1) 長さ L (cm)が式(1)を満足するものであり、

$$1500 \leq L \leq 8000 \quad \text{式(1)}$$

(2) 塔の内径 D (cm)が式(2)を満足するものであり、

$$100 \leq D \leq 2000 \quad \text{式(2)}$$

(3) 長さ L (cm)と塔の内径 D (cm)の比が、式(3)を満足するものであり、

$$2 \leq L/D \leq 40 \quad \text{式(3)}$$

(4) 段数 n が式(4)を満足するものであり、

$$10 \leq n \leq 80 \quad \text{式(4)}$$

(5) 塔の内径 D (cm)とガス拔出し口の内径 d_1 (cm)の比が、式(5)を満足するものであり、

$$2 \leq D/d_1 \leq 15 \quad \text{式(5)}$$

(6) 塔の内径 D (cm)と液拔出し口の内径 d_2 (cm)の比が、式(6)を満足するもので

ある、

$$5 \leq D/d_2 \leq 30 \quad \text{式(6)}$$

ことを特徴とする方法。

- [2] 前記工程(ii)にて、蒸留も同時に行われることを特徴とする請求項1に記載の方法。
- [3] ジアリールカーボネートを主生成物とする該芳香族カーボネート類が連続的に製造され、該ジアリールカーボネートの生産量が、1時間あたり1トン以上であることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。
- [4] ジアルキルカーボネートと芳香族モノヒドロキシ化合物とのエステル交換反応によって得られるアルキルアリールカーボネートを原料とし、この原料を触媒が存在する連続多段蒸留塔内に連続的に供給し、該塔内で反応と蒸留を同時に行い、生成するジアルキルカーボネートを含む低沸点反応混合物を塔上部よりガス状で連続的に拔出し、ジアリールカーボネートを含む高沸点反応混合物を塔下部より液状で連続的に拔出す反応蒸留方式によって、ジアリールカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類を連続的に製造するにあたり、

該連続多段蒸留塔が、長さL(cm)、内径D(cm)の円筒形の胴部の上下に鏡板部を有し、内部に段数nをもつインターナルを有する構造をしており、塔頂部またはそれに近い塔の上部に内径 d_1 (cm)のガス拔出し口、塔底部またはそれに近い塔の下部に内径 d_2 (cm)の液拔出し口、該ガス拔出し口より下部であって塔の上部および／または中間部に1つ以上の導入口、該液拔出し口より上部であって塔の下部に1つ以上の導入口を有するものであって、

(1)長さL(cm)が式(1)を満足するものであり、

$$1500 \leq L \leq 8000 \quad \text{式(1)}$$

(2)塔の内径D(cm)が式(2)を満足するものであり、

$$100 \leq D \leq 2000 \quad \text{式(2)}$$

(3)長さL(cm)と塔の内径D(cm)の比が、式(3)を満足するものであり、

$$2 \leq L/D \leq 40 \quad \text{式(3)}$$

(4)段数nが式(4)を満足するものであり、

$$10 \leq n \leq 80 \quad \text{式(4)}$$

(5) 塔の内径D (cm)とガス拔出し口の内径 d_1 (cm)の比が、式(5)を満足するものであり、

$$2 \leq D/d_1 \leq 15 \quad \text{式(5)}$$

(6) 塔の内径D (cm)と液拔出し口の内径 d_2 (cm)の比が、式(6)を満足するものである、

$$5 \leq D/d_2 \leq 30 \quad \text{式(6)}$$

ことを特徴とするジアリールカーボネートを主生成物とする芳香族カーボネート類の工業的製造方法。

[5] ジアリールカーボネートの生産量が、1時間あたり1トン以上であることを特徴とする請求項4に記載の方法。

[6] 該 d_1 と該 d_2 が式(7)を、

$$1 \leq d_1/d_2 \leq 6 \quad \text{式(7)}$$

満足することを特徴とする請求項1ないし5のうち何れか一項に記載の方法。

[7] 該連続多段蒸留塔のL、D、 L/D 、n、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2000 \leq L \leq 6000$ 、 $150 \leq D \leq 1000$ 、 $3 \leq L/D \leq 30$ 、 $15 \leq n \leq 60$ 、 $2.5 \leq D/d_1 \leq 12$ 、 $7 \leq D/d_2 \leq 25$ であることを特徴とする請求項1ないし6のうち何れか一項に記載の方法。

[8] 該連続多段蒸留塔のL、D、 L/D 、n、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2500 \leq L \leq 5000$ 、 $200 \leq D \leq 800$ 、 $5 \leq L/D \leq 15$ 、 $20 \leq n \leq 50$ 、 $3 \leq D/d_1 \leq 10$ 、 $9 \leq D/d_2 \leq 20$ であることを特徴とする請求項1ないし7のうち何れか一項に記載の方法。

[9] 該連続多段蒸留塔が、該インターナルとして充填物およびトレイを有する蒸留塔であることを特徴とする請求項1ないし8のうち何れか一項に記載の方法。

[10] 該連続多段蒸留塔が、該インターナルとして充填物を上部に、トレイを下部に有する蒸留塔であることを特徴とする請求項9に記載の方法。

[11] インターナルの該充填物が規則充填物であることを特徴とする請求項9または10に記載の方法。

- [12] インターナルの該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイであることを特徴とする請求項9または10に記載の方法。
- [13] インターナルの該充填物が1基または2基以上の規則充填物であり、該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイであることを特徴とする請求項9または10に記載の方法。
- [14] 該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項11または13に記載の方法。
- [15] 該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有するものであることを特徴とする請求項12または13に記載の方法。
- [16] 該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が $0.5\sim 5\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項12、13、15のうち何れか一項に記載の方法。
- [17] 該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であり、該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有するものであり、該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が $0.5\sim 5\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項13に記載の方法。
- [18] 請求項1～17のいずれかに記載の方法で製造され、ハロゲン含有量が 0.1ppm 以下である芳香族カーボネート類。
- [19] 反応および蒸留を行うための連続多段蒸留塔であって、
長さ $L(\text{cm})$ 、内径 $D(\text{cm})$ の円筒形の胴部と、
該胴部の上下に配設される鏡板部と、
該胴部の内部に配設される段数 n を持つインターナルと、
塔頂部またはそれに近い塔の上部であって、該鏡板部に設けられた内径 $d_1(\text{cm})$ のガス抜出し口と、
塔底部またはそれに近い塔の下部であって、該鏡板部に設けられた内径 $d_2(\text{cm})$ の液抜出し口と、
該ガス抜出し口より下部であって、該塔の上部および/または中間部に少なくとも1

つの第一の導入口と、

該液抜出し口よりも上部であって塔の下部に少なくとも1つの第二の導入口と、
を備え、

(1)長さL (cm)が式(1)を満足するものであり、

$$1500 \leq L \leq 8000 \quad \text{式(1)}$$

(2)塔の内径D (cm)が式(2)を満足するものであり、

$$100 \leq D \leq 2000 \quad \text{式(2)}$$

(3)長さL (cm)と塔の内径D (cm)の比が、式(3)を満足するものであり、

$$2 \leq L/D \leq 40 \quad \text{式(3)}$$

(4)段数nが式(4)を満足するものであり、

$$10 \leq n \leq 80 \quad \text{式(4)}$$

(5)塔の内径D (cm)とガス抜出し口の内径 d_1 (cm)の比が、式(5)を満足するものであり、

$$2 \leq D/d_1 \leq 15 \quad \text{式(5)}$$

(6)塔の内径D (cm)と液抜出し口の内径 d_2 (cm)の比が、式(6)を満足するものである、

$$5 \leq D/d_2 \leq 30 \quad \text{式(6)}$$

ことを特徴とする連続多段蒸留塔。

[20] 該 d_1 と該 d_2 が式(7)を満足する、

$$1 \leq d_1/d_2 \leq 6 \quad \text{式(7)}$$

ことを特徴とする請求項19記載の連続多段蒸留塔。

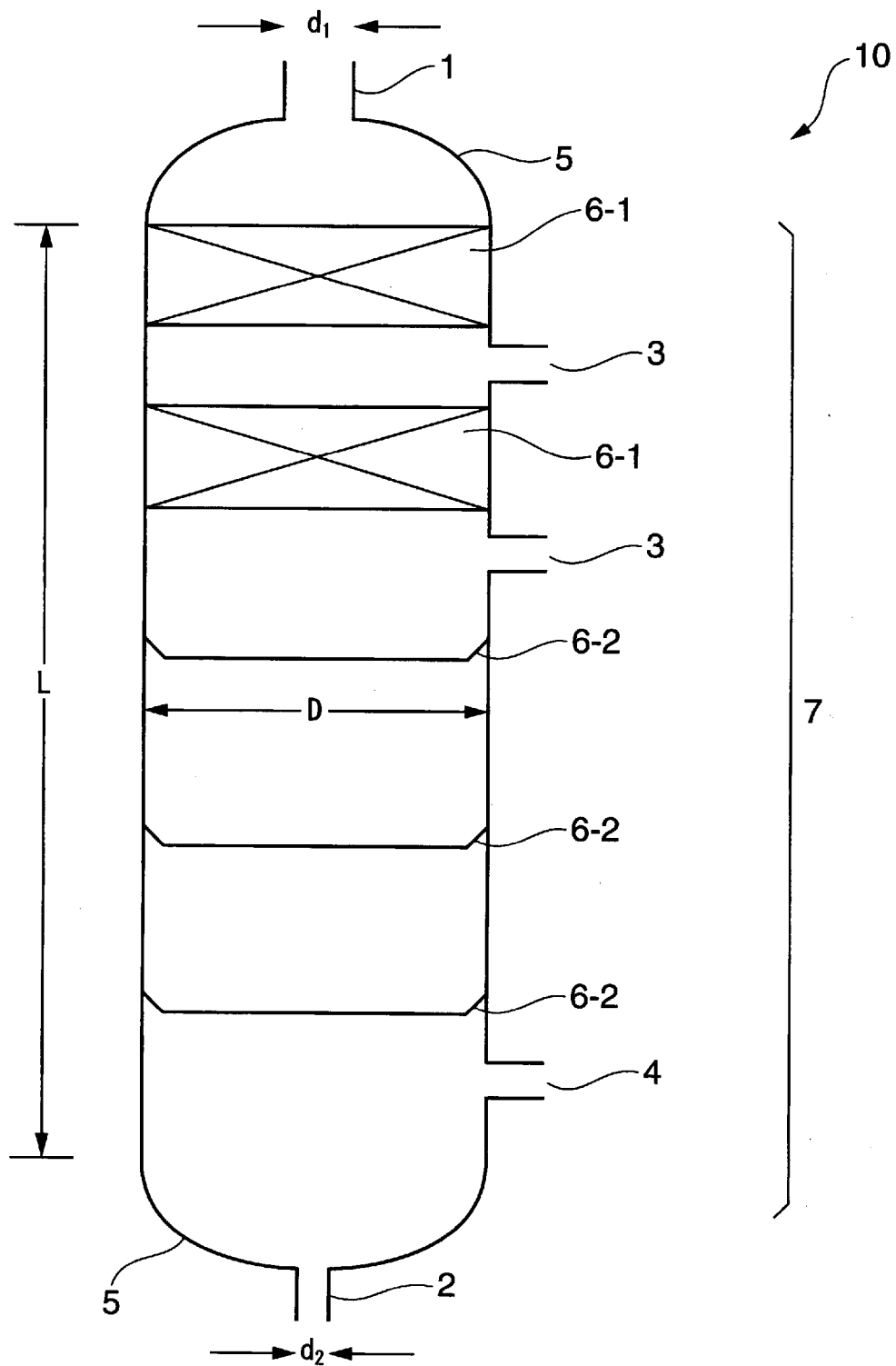
[21] 該連続多段蒸留塔のL、D、 L/D 、n、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2000 \leq L \leq 6000$ 、 $150 \leq D \leq 1000$ 、 $3 \leq L/D \leq 30$ 、 $15 \leq n \leq 60$ 、 $2.5 \leq D/d_1 \leq 12$ 、 $7 \leq D/d_2 \leq 25$ であることを特徴とする請求項19または20に記載の連続多段蒸留塔。

[22] 該連続多段蒸留塔のL、D、 L/D 、n、 D/d_1 、 D/d_2 がそれぞれ、 $2500 \leq L \leq 5000$ 、 $200 \leq D \leq 800$ 、 $5 \leq L/D \leq 15$ 、 $20 \leq n \leq 50$ 、 $3 \leq D/d_1 \leq 10$ 、 $9 \leq D/d_2 \leq 20$ であることを特徴とする請求項19ないし

21のいずれか一項に記載の連続多段蒸留塔。

- [23] 該連続多段蒸留塔が、該インターナルとして充填物およびトレイを有する蒸留塔であることを特徴とする請求項19ないし22のうち何れか一項に記載の連続多段蒸留塔。
- [24] 該連続多段蒸留塔が、該インターナルとして充填物を上部に、トレイを下部に有する蒸留塔であることを特徴とする請求項23に記載の連続多段蒸留塔。
- [25] インターナルの該充填物が規則充填物であることを特徴とする請求項23または24に記載の連続多段蒸留塔。
- [26] インターナルの該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイであることを特徴とする請求項23または24に記載の連続多段蒸留塔。
- [27] インターナルの該充填物が1基または2基以上の規則充填物であり、該トレイが多孔板部とダウンカマー部を有する多孔板トレイであることを特徴とする請求項23または24に記載の連続多段蒸留塔。
- [28] 該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項25または27に記載の連続多段蒸留塔。
- [29] 該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有するものであることを特徴とする請求項26または27に記載の連続多段蒸留塔。
- [30] 該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が $0.5\sim 5\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項26、27、29のうち何れか一項に記載の連続多段蒸留塔。
- [31] 該規則充填物が、メラパック、ジェムパック、テクノパック、フレキシパック、スルザーパッキング、グッドロールパッキング、グリッチグリッドから選ばれた少なくとも一種であり、該多孔板トレイが該多孔板部の面積 1m^2 あたり100～1000個の孔を有するものであり、該多孔板トレイの孔1個あたりの断面積が $0.5\sim 5\text{cm}^2$ であることを特徴とする請求項27に記載の連続多段蒸留塔。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C68/06 (2006.01), **B01D3/00** (2006.01), **C07C69/96** (2006.01),
C07C68/08 (2006.01), **C07B61/00** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C68/06 (2006.01), **B01D3/00** (2006.01), **C07C69/96** (2006.01),
C07C68/08 (2006.01), **C07B61/00** (2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 4-100824 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 02 April, 1992 (02.04.92), Claims; page 5, upper left column, line 4 to upper right column, line 2; examples (Family: none)	18 1-17, 19-31
X A	WO 91/9832 A1 (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 11 July, 1991 (11.07.91), Claims; examples & US 5210268 A & EP 461274 A1 & JP 3-291257 A & JP 4-9358 A & JP 4-211038 A	18 1-17, 19-31



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
30 September, 2005 (30.09.05)

Date of mailing of the international search report
25 October, 2005 (25.10.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/012778

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2003-516376 A (General Electric Co.), 13 May, 2003 (13.05.03), Claims; drawings & WO 2001/42187 A1 & US 2001/21786 A1 & EP 1237842 A1	18 1-17, 19-31

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C68/06 (2006.01), B01D3/00 (2006.01), C07C69/96 (2006.01), C07C68/08 (2006.01), C07B61/00 (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C07C68/06 (2006.01), B01D3/00 (2006.01), C07C69/96 (2006.01), C07C68/08 (2006.01), C07B61/00 (2006.01)

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 4-100824 A (旭化成工業株式会社) 1992.04.02, 特許請求の範囲, 第5頁左上欄第4行-右上欄第2行, 実施例 (ファミリーなし)	18 1-17, 19-31
X A	WO 91/9832 A1 (旭化成工業株式会社) 1991.07.11, 請求の範囲, 実 施例 & US 5210268 A & EP 461274 A1 & JP 3-291257 A & JP 4-9358 A & JP 4-211038 A	18 1-17, 19-31

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30.09.2005

国際調査報告の発送日

25.10.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4 H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	JP 2003-516376 A (ゼネラル・エレクトリック・カンパニー) 2003.05.13, 特許請求の範囲, 図 & WO 2001/42187 A1 & US 2001/21786 A1 & EP 1237842 A1	18 1-17, 19-31