

## 明 細 書

発明の名称：

フロニトリル化合物の製造方法、及び炭酸エステルの製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、フロニトリル化合物の製造方法、及び、炭酸エステルの製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 炭酸エステルとは、炭酸 $\text{CO}(\text{OH})_2$ の2原子の水素のうち1原子、あるいは2原子をアルキル基またはアリール基で置換した化合物の総称であり、 $\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$ （R、R'はそれぞれ、水素原子、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基などを表す）の構造を持つものである。

[0003] 炭酸エステルは、オクタン価向上のためのガソリン添加剤、排ガス中のパーティクルを減少させるためのディーゼル燃料添加剤等の添加剤として使われるほか、ポリカーボネートやウレタン、医薬・農薬等の樹脂・有機化合物を合成する際のアルキル化剤、カルボニル化剤、溶剤等、あるいはリチウムイオン電池の電解液、潤滑油原料、ボイラー配管の防錆用の脱酸素剤の原料として使われるなど、非常に有用な化合物である。

[0004] 従来の炭酸エステルの製造方法として、例えば、アルコールと二酸化炭素との反応において副生成物として生じる水をニトリル化合物に反応させる工程を有するものが知られている（特許文献1～3など）。これらの炭酸エステルの製造方法においては、水とニトリル化合物から生じるアミド化合物を脱水させ、ニトリル化合物を再生させる工程が含まれている。

[0005] このような従来の炭酸エステルの製造方法によっては、必ずしもニトリル化合物を短時間かつ高い収率で選択的に再生させることができず、目的化合物である炭酸エステルを効率的に製造することは容易でなかった。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：WO 2015/099053号公報

特許文献2：WO 2020/022416号公報

特許文献3：WO 2022/181670号公報

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の主な課題は、アミド化合物の脱水によるニトリル化合物の再生において、反応時間を短縮させつつ目的化合物を高い収率で選択的に得ることができ、なおかつ副生成物の発生を抑制する方法を提供することである。

本願発明はさらに、そのようなニトリル化合物の製造方法を適用して効率的な炭酸エステルの製造方法を実現することを主な課題とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、フルアミド化合物を脱水することによるフロニトリル化合物の製造方法について検討し、気相においてフルアミド化合物及び希釈剤を触媒に接触させると、反応速度を大幅に改善して反応時間を短縮できると同時に、副生成物の発生を抑え、目的化合物を高い収率で選択的に得られることを見出した。

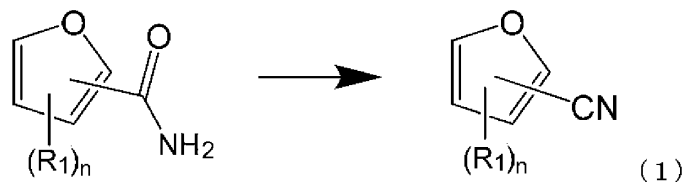
[0009] 本発明によれば、フルアミド化合物からフロニトリル化合物への脱水反応による再生速度を向上させることができる。また、そのような脱水反応の工程を組み込んだ、二酸化炭素及びアルコールによる炭酸エステルの本発明の製造方法において、炭酸エステルの効率的に生成させられることなどの優れた効果が実現される。

[0010] 本発明は、例えば、以下のものを含む。

[1] 下記式(1)で表される、フルアミド化合物を脱水する脱水反応を含むフロニトリル化合物の製造方法であって、

前記脱水反応が、気相で前記フルアミド化合物及び希釈剤を触媒に接触させる接触工程を有する、フロニトリル化合物の製造方法。

[化1]



式（１）において、 $R_1$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のアリール基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のシクロアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のアリールオキシ基、または環の中に少なくとも２種類の異なる元素を含み、置換基を有していてもよい３～２０員環の環式化合物基を表し、 $n$ は、０～３の整数を表す。）

〔２〕前記 $R_1$ が、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のシクロアルキル基、又は炭素数６～２０のアリール基である、上記〔１〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔３〕前記接触工程において、前記フルアミド化合物及び前記希釈剤を触媒と接触させる温度が１５０℃以上である、上記〔１〕又は〔２〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔４〕前記接触工程における反応系の圧力が、１０１．３ｋＰａ以下である、上記〔１〕～〔３〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔５〕気相での前記フルアミド化合物の触媒接触時間が、０．００１秒以上１０秒未満である、上記〔１〕～〔４〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔６〕前記触媒がアルカリ金属を含む、上記〔１〕～〔５〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

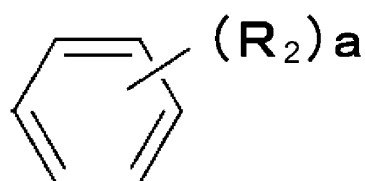
[0011] 〔７〕前記希釈剤が、溶媒及び不活性ガスの少なくともいずれかを含む、上

記〔１〕～〔６〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔８〕前記溶媒が少なくとも芳香族化合物を含む、上記〔７〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔９〕前記芳香族化合物が下記式（２）で表される、上記〔８〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔化２〕



（２）

（式（２）において、

$R_2$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数１～１０のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数６～３０のアリール基及び置換基を有していてもよい炭素数６～３０のアリール基から選択され、

$a$ は、１～６の整数である。）

〔１０〕前記芳香族化合物が、１つまたは２つの芳香環、及び、アルキル基、アルコキシ基ならびにアリールオキシ基から選択される１つ以上を有する、上記〔８〕又は〔９〕、例えば上記〔８〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔１１〕前記芳香族化合物が、フェニルエーテル、１，３，５－トリメチルベンゼン、*p*－シメン及びアニソールの少なくともいずれかを含む、上記〔８〕～〔１０〕のいずれか、例えば上記〔８〕に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

〔１２〕前記溶媒が、前記フルアミド化合物と相溶する、上記〔７〕～〔１

１］のいずれか、例えば上記［７］に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

［１３］前記接触工程において、気化状態の不活性ガスを用いる、上記［７］～［１２］のいずれか、例えば上記［７］に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

［１４］前記不活性ガスが、少なくとも窒素ガスを含む、上記［７］～［１３］のいずれか、例えば上記［７］に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[0012] 〔１５〕フロニトリル化合物の存在下で、アルコールと二酸化炭素とを反応させて炭酸エステルと水を生成する炭酸エステル生成反応と共に、生成した前記水を前記フロニトリル化合物に水和させてフルアミド化合物を生成させる水和反応とを含む第１の反応工程と、

前記第１の反応工程の反応系から前記フルアミド化合物を分離した後、前記フルアミド化合物を脱水する脱水反応であって、上記［１］～［１４］のいずれかに記載の接触工程を有する脱水反応により、前記フルアミド化合物からフロニトリル化合物を再生する第２の反応工程とを有し、

前記第２の反応工程で再生した前記フロニトリル化合物の少なくとも一部を、前記第１の反応工程において使用する、炭酸エステルの製造方法。

〔１６〕前記炭酸エステル生成反応において、酸化セリウムを含む触媒を使用する、上記〔１５〕に記載の炭酸エステルの製造方法。

〔１７〕前記アルコールが、炭素数１～６のアルコールを含む、上記〔１５〕又は〔１６〕、例えば上記〔１５〕に記載の炭酸エステルの製造方法。

### 発明の効果

[0013] 本発明によれば、芳香族アミド化合物であるフルアミド、その類似体などから、芳香族ニトリル化合物であるフロニトリル、その類似体などの製造（再生）を効率的に行うことができる。すなわち、上記再生のためのフルアミド化合物の脱水反応において、副生成物の発生を抑え、目的化合物を高い収率で選択的に得るとともに、反応速度を向上させることができる。

このため、本発明によれば、フルアミド化合物を再生する脱水反応の反応時間を、従来の方法に比べて大幅に短縮させることが可能になる。さらに、気相反応を用いる脱水工程において、従来の液相反応などによる芳香族アミド化合物の脱水工程に比べて、反応容器の小型化も可能となる。よって本発明によれば、フルアミド化合物などの芳香族アミド化合物からフロニトリル化合物などの芳香族ニトリルを再生させる工程の工業化が容易に可能となる。

また、本発明によれば、上述のようにフロニトリル化合物を製造することにより、効率的な炭酸エステルの製造方法をも実現できる。

### 図面の簡単な説明

[0014] [図1]炭酸エステルの製造装置の1例である。

[図2]実施例における、気化器及び反応器を有する2-フロニトリルの製造装置を概略的に示す図である。

### 発明を実施するための形態

[0015] 以下に、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

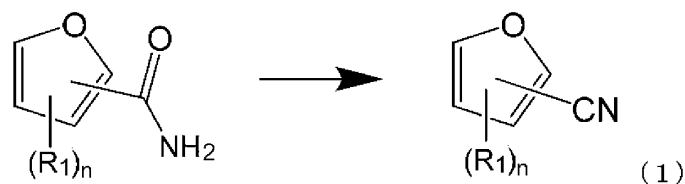
[0016] <1. フロニトリル化合物の製造方法>

本発明のフロニトリル化合物の製造方法においては、芳香族アミド化合物であるフルアミド化合物などを気相で脱水させることにより、芳香族ニトリル化合物であるフロニトリル化合物へと変換する。すなわち、本発明のフロニトリル化合物の製造方法は、例えば、塩基性金属酸化物を担持した触媒に、気相にて好ましくは高温下、フルアミド化合物を接触させる接触工程によって脱水反応を生じさせ、フロニトリル化合物を生成するものである。

[0017] (脱水反応の基質)

フロニトリル化合物の製造方法における、フルアミド化合物の脱水反応は、以下の式(1)で表される。

[化3]



上記式（１）において、 $R_1$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のアリール基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のシクロアルコキシ基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のアリールオキシ基、または環の中に少なくとも２種類の異なる元素を含み、置換基を有していてもよい３～２０員環の環式化合物基を表す。

上述の $R_1$ に含まれ得る置換基としては、例えば、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数１～１０のアミド基、炭素数１～１０のアルキル基、炭素数５～１０のシクロアルキル基、炭素数１～１０のアルコキシ基などが挙げられる。なお、一般式（１） $R_1$ に関する上述の炭素数は、置換基の炭素の数も含まれる合計の炭素数である。

また、上記式（１）における $n$ は、０～３の整数を表す。

式（１）において $n$ が２以上であり、フルアミド化合物が複数の置換基 $R_1$ を有する場合、複数の $R_1$ は、それぞれ独立して、上述の選択肢から選択される。フロニトリル化合物の複数の置換基 $R_1$ についても同様である。

[0018] 式（１）における $R_1$ は、好ましくは、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のシクロアルキル基、又は、炭素数６～２０のアリール基である。

式（１）での $R_1$ は、より好ましくは、水素原子、炭素数１～５のアルキル基、炭素数６～１２のシクロアルキル基、又は、炭素数６～１２のアリール基である。

式（１）での $R_1$ は、さらに好ましくは、水素原子、メチル基、エチル基、

イソプロピル基、*n*-プロピル基、*t*-ブチル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基及びナフチル基のいずれかである。

式(1)での $R_1$ は、特に好ましくは、 $R_1$ は、水素原子、メチル基、エチル基のいずれかである。

また、上記式(1)における $n$ は、好ましくは0~2のいずれかであり、より好ましくは0又は1であり、さらに好ましくは0である。

[0019] フルアミド化合物の好ましい具体例として、フルアミド、すなわち、2-フルアミド、3-フルアミドなどが挙げられ、フロニトリル化合物の好ましい具体例としては、フロニトリルすなわち、2-フロニトリル、3-フロニトリルなどが挙げられる。

[0020] (その他の反応基質)

上述のように、フロニトリル化合物は、フルアミド化合物の脱水反応によって得られるが、上述のフロニトリル化合物以外の芳香族ニトリル化合物の製造方法において用いられ得る芳香族アミド化合物としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環等の芳香族炭化水素環、又は、ヘテロアリアル環を有するアミド化合物が挙げられる。これらの芳香族アミド化合物のうち、ヘテロアリアル環を有するもの、すなわち、ヘテロアリアルアミド化合物が好適に用いられ、ヘテロアリアルアミド化合物としては、ピリジン環、ピリミジン環、ピリダジン環、ピラジン環、トリアジン環、ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、ピラゾール環、オキサゾール環等を有するアミド化合物が挙げられる。

ヘテロアリアルアミド化合物の好ましい具体例としては、上述のピリジンカルボアミド(2-ピリジンカルボアミド、3-ピリジンカルボアミド、及び、4-ピリジンカルボアミド)等のピリジン環を有するものが挙げられる。

また、本発明の製造方法により製造される対象の化合物には、フロニトリル化合物以外の芳香族ニトリル化合物も含まれ得る。例えば、フロニトリル化合物以外の芳香族ニトリル化合物として、上述の芳香族アミド化合物に対

応する、脱水反応の生成物が挙げられる。よって、本発明の製法の対象となる芳香族ニトリル化合物の具体例として、ヘテロアリアルニトリル化合物が挙げられる。ヘテロアリアルニトリル化合物の好ましい具体例としては、シアノピリジン（2-シアノピリジン、3-シアノピリジン、及び、4-シアノピリジン）等のピリジン環を有するものが挙げられる。

[0021] （触媒）

ここで、本発明における上記脱水反応で用いられる触媒は、好ましくは、アルカリ金属（K、Li、Na、Rb、Cs）の酸化物を含む。特に、上記反応で用いられる触媒として、Na、K、Rb、およびCs（セシウム）の少なくともいずれかの酸化物を含むものを用いることが好ましい。また、上記触媒の担体としては、一般的に触媒担体となる物質を用いることができるが、様々な担体を検討した結果、好ましくは、SiO<sub>2</sub>、及び、ZrO<sub>2</sub>のいずれかを含むことが好ましい。

[0022] 本発明における上記脱水反応にて使用される触媒の製造法について、以下に例を挙げると、担体がSiO<sub>2</sub>の場合、市販の粉末または球状のSiO<sub>2</sub>を使用でき、活性金属を均一に担持できるよう、例えば4.0mm以下に整粒し、水分を除去するために、予備焼成を空气中700℃で1時間行うことが好ましい。また、SiO<sub>2</sub>にも様々な性状のものがあるが、比表面積が大きいものほど、活性金属を高分散にでき、フロニトリル化合物の生成量が向上することから好ましい。具体的には、300m<sup>2</sup>/g以上の比表面積が好ましい。ただし、調製後の触媒の比表面積は、SiO<sub>2</sub>と活性金属との相互作用等により、SiO<sub>2</sub>のみの比表面積よりも低下することがある。その場合、製造後の触媒の比表面積が、150m<sup>2</sup>/g以上となることが好ましい。活性種となる金属酸化物の担持は、インシipientウェットネス（Incipient wetness）法や蒸発乾固法等の含浸法によって、担持することができる。

[0023] 触媒の前駆体となる金属塩は、水溶性であることが好ましく、アルカリ金属であれば例えば、炭酸塩、炭酸水素塩、塩化物塩、硝酸塩、ケイ酸塩など

の各種化合物を用いることができる。塩基性金属の前駆体水溶液を担体に含浸した後、乾燥、焼成することで触媒として用いることができ、焼成温度は、使用する前駆体にもよるが、400～600℃が好ましい。

[0024] さらに、本発明において用いられる触媒としては、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ のいずれか1種又は2種から成る担体上に、アルカリ金属酸化物を1種あるいは2種以上のみを担持した触媒が好ましいが、上記の元素以外に触媒製造工程等で混入する不可避免の不純物を含んでも構わない。しかし、できるだけ不純物が混入しないようにするのが望ましい。

[0025] ここで本発明において好適に用いられる、活性種となる金属酸化物を担体上に担持した触媒は、粉体、または成型体のいずれの形態であってもよく、成型体の場合には球状、ペレット状、シリンダー状、リング状、ホイール状、顆粒状などいずれでもよい。また、触媒をハニカムなどの支持構造体に固定して使用することも出来る。

[0026] 担体の大きさに制限はないが、球状の担体を使用する場合は、触媒の粒子の平均径（担体径）は0.01～8.0mmの範囲内にあることが好ましく、より好ましくは、0.03～6.0mmであり、さらに好ましくは、0.05～5.0mmであり、特に好ましくは、0.07～1.0mm、さらに好ましくは0.075～0.150mmである。このように、液相反応で用いられる触媒の粒子の平均径（担体径）よりも比較的、担体径の大きい触媒を用いることにより、気相反応における反応基質の流路が確保され、高い空間速度を確保できる。ただし、気相反応において流動床が用いられる場合には、少ないガス流通量で触媒を攪拌可能とするように、粒径の相対的に小さい触媒が好ましく、気相反応において固定床が用いられる場合には、圧損が出来るだけ生じないように、相対的に大きな粒径や形状が好ましい。

なお、担体径、すなわち、触媒の粒子の平均径とは、触媒の活性成分と担体とを含む触媒全体の粒子の平均径である。触媒の担体径は、ふるい分け法：JIS Z 8815に規定されているふるい分け試験方法通則等に基づいて測定される値である。

[0027] また、触媒の担持量は適宜、設定すれば良いが、全触媒重量を基準としたときのアルカリ金属酸化物等の活性種の金属換算担持量は、好ましくは、 $0.05 \sim 2.0 \text{ mmol/g}$ であり、より好ましくは、 $0.10 \sim 1.5 \text{ mmol/g}$ であり、さらに好ましくは、 $0.30 \sim 1.0 \text{ mmol/g}$ である。また、反応時の触媒使用量についても、適宜、設定すればよい。

[0028] (反応形式および反応容器)

本発明のフロニトリル化合物の製造方法においては、気体状あるいはミスト状のアミド化合物を希釈剤と共に触媒層に流通させる気相反応が用いられることが好ましく、例えば、固定床あるいは流動床の気相反応装置を適用することができる。このように、気相でフルアミド化合物を触媒に接触させる接触工程においては、完全に気化させた状態のフルアミド化合物を用いることが好ましいものの、気体中に液滴（ミスト）が部分的に含まれる状態のフルアミド化合物を用いても良い。

[0029] フロニトリル化合物の製造方法は、脱水反応により、生成する副生水を除去しながら行うことが望ましい。本発明者が鋭意検討した結果、例えば触媒を入れた反応管の上部に気化室を取り付け、気化室にフルアミド化合物を滴下し、アミド化合物を気相で短時間の内に触媒層を通過させることで、フロニトリル化合物の生成量を向上させ、且つ副生物生成を抑制することが可能である。

[0030] (希釈剤)

上述の脱水反応においては、希釈剤を用いることが好ましく、特に、詳細を後述する不活性ガス及び溶媒の少なくともいずれかが、希釈剤として脱水反応において用いられることが好ましい。希釈剤は、主として、フルアミド化合物を気化して触媒と反応させた際に生成する水と、未反応のフルアミド化合物や反応生成物であるフロニトリル化合物との接触頻度を低減し、ピリジン等の副生物の生成を低減するために使用する。

そのため希釈剤としては不活性ガスを使用することも出来る。また、フルアミド化合物と液相において相溶する希釈剤であれば、フルアミド化合物を

気化させる工程において、予め、そのフルアミド化合物と相溶する希釈剤と混合させて送液することにより、フルアミド化合物の析出による閉塞トラブルを防止することもできる。すなわち、希釈剤としては、不活性ガスを用いても良いし、脱水反応の対象であるフルアミド化合物と相溶しない液体を用いても良く、相溶する液体を用いることがより好ましい。フルアミド化合物と液相で相溶する希釈剤とは、フルアミド化合物に対して任意の割合で混合可能な希釈剤のみならず、フルアミド化合物を所定の溶解度までしか溶解させられない希釈剤であって、所定の温度において、当該溶解度の上限值以下の濃度までフルアミド化合物を溶解させられる量の希釈剤を含む。

[0031] (不活性ガス)

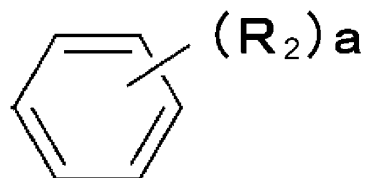
上述のように、脱水反応においては、フルアミド化合物とともに、不活性ガスを気相で触媒と接触させることが好ましい。すなわち、不活性ガスは、好ましくは気化させた状態で脱水反応において用いられる。脱水反応において用いられる不活性ガスの具体例として、窒素ガス、及び、ヘリウム、アルゴン等の希ガスが挙げられ、好ましくは、窒素ガスが用いられる。不活性ガスの流量等については後述する。

[0032] (溶媒)

上述の脱水反応においては、溶媒を用いることが好ましい。特に、上述のように、フルアミド化合物を気化させる工程において、予め、そのフルアミド化合物と相溶する溶媒と混合させて送液することにより、フルアミド化合物の析出による閉塞トラブルを防止できる。すなわち、溶媒としては、脱水反応の対象であるフルアミド化合物と相溶するものが好ましい。フルアミド化合物と相溶する溶媒とは、フルアミド化合物に対して任意の割合で混合可能な溶媒のみならず、対象となるフルアミド化合物を所定の溶解度までしか溶解させられない溶媒であって、所定の温度において、当該溶解度の上限值以下の濃度までフルアミド化合物を溶解させられる量の溶媒を含む。

[0033] 溶媒は、少なくとも芳香族化合物を含むことが好ましく、芳香族化合物としては、下記式(2)で表されるものが好適に用いられる。

[化4]



(2)

式(2)において、 $R_2$ は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～10のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基及び置換基を有していてもよい炭素数6～30のアリール基から選択される。

[0034] 式(2)における $R_2$ は、好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～6のアルコキシ基、又は置換基を有していてもよい炭素数6～18のアリール基である。 $R_2$ は、より好ましくは、置換基を有していてもよい炭素数1～4のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1～3のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～12のアリール基のいずれかであり、さらに好ましくは、炭素数1～3のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数1又は2のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数6～8のアリール基のいずれかである。

式(2)において、 $a$ は、1～6の整数であり、 $a$ は、好ましくは1～4の整数であり、より好ましくは1～3の整数である。

[0035] 上述の置換基としては、ハロゲン原子、ヒドロキシ基、カルボキシ基、シアノ基、炭素数1～10のアミド基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数5～10のシクロアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基などが挙げられる。なお、一般式(2)に関する炭素数には、置換基の炭素の数も含まれる合計の炭素数である。

[0036] 溶媒としての芳香族化合物は、1つまたは2つの芳香環、及び、アルキル

基、アルコキシ基ならびにアリールオキシ基から選択される1つ以上を有することが好ましく、より好ましくは、合計で1～3個のアルキル基及び／又はアルコキシ基を有する。また、芳香族化合物は、エーテル結合により結合される2つなど複数の芳香環、例えばベンゼン環を有することが好ましい。

[0037] 脱水反応において用いられる溶媒の芳香族化合物は、例えば、フェニルエーテル、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、p-シメン及びアニソールの少なくともいずれかを含むことが好ましい。また、溶媒のその他の具体例として、ピリジン化合物などを含む芳香族化合物、ケトン化合物、エーテル化合物、エステル化合物、アルコール等が挙げられ、好ましくは、上述の芳香族化合物が用いられる。

また、溶媒としてのフラン化合物、すなわち、フラン骨格を有する化合物としては、ジメトキシフラン等が挙げられる。

また、溶媒としてのケトン化合物としては、シクロペンタノン、シクロヘキサン等に例示される環状ケトン化合物、及び、アセトン等が挙げられる。

[0038] なお、脱水反応の溶媒として、上述の化合物から選択された1つないし複数の物質のみからなる溶媒を用いることが好ましいが、他の化合物をさらに含む混合溶媒であっても良い。

[0039] 溶媒は、好ましくは、フルアミド化合物とともに気化させて脱水反応（接触工程）に用いられる。このように、気化させて脱水反応に用いられる溶媒の採用が好ましい。また、詳細を後述するように、高温下で好適に行われる脱水反応において用いられることから、好ましくは芳香族化合物である溶媒は、高い自然発火温度を有することが好ましい。例えば、溶媒は、300℃以上、340℃以上、380℃以上あるいは400℃以上の自然発火温度を有することが好ましく、より好ましくは430℃以上あるいは450℃以上、さらに好ましくは470℃以上あるいは500℃以上、特に好ましくは550℃以上の自然発火温度を有する。

また、好ましくは芳香族化合物である溶媒の沸点は、特に限定されないが、常圧における沸点が、例えば20℃以上300℃以下であり、好ましくは

80℃以上250℃以下であり、より好ましくは110℃以上200℃以下である。

[0040] (接触工程を含む脱水反応の条件)

フロニトリル化合物の製造方法は、上述のように、脱水反応において気相でフルアミド化合物を触媒に接触させる接触工程を有する。

接触工程において、フルアミド化合物、及び、溶媒などの希釈剤を触媒と接触させる温度は、例えば150℃以上であり、好ましくは180℃以上であり、さらに好ましくは200℃以上であり、より好ましくは220℃以上であり、特に好ましくは250℃以上あるいは270℃以上である。接触温度は、例えば、150℃以上550℃以下であり、さらに好ましくは200℃以上520℃以下であり、より好ましくは220℃以上500℃以下であり、特に好ましくは250℃以上490℃以下あるいは270℃以上480℃以下である。

なお、フルアミド化合物等を触媒と接触させる温度は、例えば、触媒を固定させた反応管（反応容器）における触媒層近傍の温度である。

[0041] 接触工程におけるフルアミド化合物の触媒接触時間、及び、フルアミド化合物とともに、不活性ガス、溶媒等を含む場合においてはこれらのガス状組成物の混合ガスの触媒接触時間は、0.001秒以上、あるいは、0.005秒以上、例えば、0.01秒以上で、10秒未満であることが好ましい。上記触媒接触時間は、より好ましくは、0.1秒以上5秒未満であり、さらに好ましくは、0.5秒以上2秒未満である。

なお、触媒接触時間とは、触媒層を、フルアミド化合物のガス、又は、上記混合ガスが通過する平均時間であり、触媒接触時間（秒）＝反応器内触媒層高さ（m）÷反応器内のガス線速（m／秒）で計算される。

[0042] 接触工程において、フルアミド化合物の流量と、不活性ガス、溶媒等の希釈剤のガス状組成物の流量のモル比は、1：0～1：200であることが好ましく、より好ましくは、1：1～1：100であり、さらに好ましくは、1：1～1：20である。

接触工程における全気体成分の空間速度 (SV) は、1,000~50,000 ( $\text{h}^{-1}$ ) であることが好ましく、より好ましくは、1,500~30,000 ( $\text{h}^{-1}$ ) であり、さらに好ましくは、2,000~25,000 ( $\text{h}^{-1}$ ) である。また、減圧下で接触工程を行う場合、全気体成分の空間速度 (SV) は、1,000~1,000,000 ( $\text{h}^{-1}$ ) であることが好ましく、より好ましくは、1,500~700,000 ( $\text{h}^{-1}$ ) であり、さらに好ましくは、1,900~504,000 ( $\text{h}^{-1}$ ) である。

[0043] 脱水反応の条件として、圧力は加圧 (例えば、506.5 (kPa)) ~ 常圧 (101.3 (kPa))、あるいは減圧下 (例えば、101.3~1.0 (kPa) 以下、例えば101.3~1.0 (kPa) ~0.1 (kPa) などの段階的な減圧下) で行うことができ、特にこれらに制限されるものではないものの、脱水反応を減圧下で行うことが好ましい。

脱水反応における反応圧力は、好ましくは101.3 (kPa) 以下であり、より好ましくは90 (kPa) ~1.0 (kPa) あるいは80 (kPa) ~5.0 (kPa) であり、さらに好ましくは70 (kPa) ~10 (kPa) あるいは60 (kPa) ~20 (kPa) であり、特に好ましくは50 (kPa) ~30 (kPa) である。

[0044] また、フルアミド化合物は、気化させる前の液体の状態において脱水させておくことが好ましい。脱水剤としてモレキュラーシーブを使用する場合は、その種類・形状について特に制限されるものはないが、例えば、3A、4A、5A等一般的に吸水性の高いもので、球状やペレット状のものを使用できる。例えば東ソー製ゼオラムが好適に使用できる。

[0045] (脱水反応における副生成物の例)

フルアミド化合物の脱水反応では、フルアミド化合物の分解によってフランなどが副生することが考えられる。しかしながら、本発明の接触工程を用いた脱水反応後の反応液においては、上述のフラン等の副生物はほとんど含まれない。

[0046] <2. フロニトリル化合物を用いた炭酸エステル製造方法>

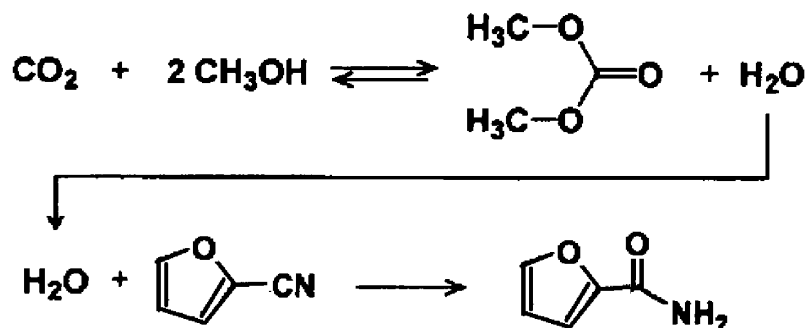
フルアミド化合物からフロニトリル化合物への脱水反応による再生において、気相での接触工程を設けることにより、反応速度を大幅に向上させて反応時間を大幅に短縮することができた。このことにより、フルアミド化合物からフロニトリル化合物への脱水反応による再生速度と、フロニトリル化合物を用いた $\text{CO}_2$ とアルコールからの炭酸エステル合成速度とをバランスさせることが可能になり、これらの反応を一連の商業プロセスとして成立させることが可能となった。このことから、本発明者は、この知見を炭酸エステルの製造方法に応用することで、以下に説明する炭酸エステルの製造方法に想到することができた。

[0047] (第1の反応工程)

本発明の炭酸エステルの製造方法における第1の反応工程は、例えば $\text{CeO}_2$  (酸化セリウム) 等を含む固体触媒と、フロニトリル化合物との存在下、アルコールと二酸化炭素を直接反応させて炭酸エステルを生成する反応 (炭酸エステル生成反応) を含む。

[0048] 本工程においては、アルコールと二酸化炭素を反応させると炭酸エステルの他に水も生成するが、反応系内に存在するフロニトリル化合物と、生成した水との水和反応によりフルアミド化合物が生成され、生成した水を反応系から除去し、又は低減することができる。このように、反応系内から水を効率的に除くことにより、炭酸エステルの生成を促進させることが可能となる。例えば、下記式に示す通りである。

[0049] [化5]



(アルコール)

ここで、アルコールとしては、第一級アルコール、第二級アルコール、第三級アルコールのうち一種又は二種以上から選ばれたいずれのアルコールも用いることができる。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、アリルアルコール、2-メチル-1-プロパノール、シクロヘキサンメタノール、ベンジルアルコール、エチレングリコール、1, 2-プロパンジオール、1, 3-プロパンジオールを用いると、生成物の収率が高く、反応速度も速いので好ましい。この時、生成する炭酸エステルはそれぞれ、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジペンチル、炭酸ジヘキシル、炭酸ジヘプチル、炭酸ジオクチル、炭酸ジノナン、炭酸ジアリル、炭酸ジ2-メチルプロピル、炭酸ジシクロヘキサンメチル、炭酸ジベンジル、炭酸エチレン、1, 2-炭酸プロピレン、1, 3-炭酸プロピレンとなる。

また、第1の反応工程において、炭素数が1～6のアルコールを用いることが好ましく、炭素数2～4のアルコールを用いることがより好ましい。特に、得られる炭酸エステルを炭酸ジアリルの原料として使用する場合には、アルコールの炭素数を上述の範囲に調整することが好ましい。

また、第1の反応工程において、一価または二価のアルコールを用いることが好ましい。

[0050] (炭酸エステル製造触媒)

また、炭酸エステルを製造する第1の反応工程においては、 $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ のいずれか一方、又は双方の固体触媒を使用することが好ましい。例えば、 $\text{CeO}_2$ のみ、 $\text{ZrO}_2$ のみ、 $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ の混合物、あるいは $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ の固溶体や複合酸化物等が好ましく、特に $\text{CeO}_2$ のみの使用が好ましい。また、 $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ の固溶体や複合酸化物は、 $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ の混合比が50：50を基本とするが、混合比は適宜、変更可能である。

[0051] ここで、第1の反応工程で用いられる触媒は、粉体、または成型体のいずれの形態であってもよく、成型体の場合には球状、ペレット状、シリンダー状、リング状、ホイール状、顆粒状などのいずれでもよい。

[0052] (二酸化炭素)

本発明で用いる二酸化炭素は、工業ガスとして調製されたものだけでなく、各製品を製造する工場や製鉄所、発電所等からの排出ガスから分離回収したのも用いることができる。

[0053] (炭酸エステル生成反応における溶媒)

炭酸エステル生成反応においては、生成するアミド化合物よりも沸点の高い溶媒を用いることが好ましい。より好ましくは、炭酸エステル生成反応における溶媒は、ジアルキルベンゼン、アルキルナフタレン、およびジフェニルベンゼンの少なくとも一つを含んでおり、具体例として、ジアルキルベンゼン、アルキルナフタレン、およびジフェニルベンゼン等の成分を含む、バーレルプロセス油B28AN、およびバーレルプロセス油B30（松村石油製）等が挙げられる。

[0054] (蒸留分離)

反応後に、主生成物である炭酸エステル、副生成物であるフルアミド化合物、未反応のフロニトリル化合物、 $\text{CeO}_2$ 等の固体触媒の蒸留分離を行い、生成物を回収することができる。

[0055] (第2の反応工程)

次に、本発明における第2の反応工程について説明する。第2の反応工程においては、第1の反応工程で副生したフルアミド化合物を、好ましくは炭酸エステル生成反応後の系から分離した後、脱水反応によって、フロニトリル化合物を製造する。第2の反応工程は、上述したフロニトリル化合物の製造方法に相当するものである。すなわち、炭酸エステル生成のための第2の反応工程においては、上述のフロニトリル化合物の製造方法の欄に記載の手法により、フルアミド化合物からフロニトリル化合物を製造し、よってフロ

ニトリル化合物を再生させることができる。このため、第2の反応工程の詳細については、省略する。

[0056] (フロニトリル化合物の再利用)

第2の反応工程で再生されたフロニトリル化合物は、第1の反応工程(水和反応)に再利用することができる。

[0057] 本発明によれば、上述のように、フルアミド化合物の脱水反応において、気相で反応を行うことにより、副生成物の発生を抑えつつフルアミド化合物からフロニトリル化合物を効率的に再生することが可能である。さらに、例えば触媒を反応管内に固定することにより、触媒を固液分離する工程を不要にするとともに、フロニトリル化合物の回収も容易となる。このように、本発明においては、フルアミド化合物から選択的にフロニトリル化合物を再生させるとともに、触媒の固液分離なしに蒸留分離のみにより各成分を分離させつつ一連の反応を進行させることも可能であり、詳細に後述するように効率的なプロセスを実現できる。

[0058] <3. 炭酸エステルの製造装置>

次に、以下に具体例を示して、本発明において用いられる炭酸エステルの製造装置を更に詳細に説明する。図1は好適な設備の一例である。以下の具体例では、フルアミド化合物として2-フルアミドが用いられ、フロニトリル化合物として2-フロニトリルが用いられているが、これらには限定されない。

[0059] (第1の反応工程)

第1の反応工程においては、バッファータンク1に、原料である、アルコール(1-プロパノール( $\text{PrOH}$ ); 液相)、2-フロニトリル(2-FN; 液相)、および、二酸化炭素( $\text{CO}_2$ ; 液相、昇圧ポンプを介して供給しても良い)を、原料フィード配管31、 $\text{CO}_2$ 回収塔 塔頂 $\text{CO}_2$ 移送配管( $\text{CO}_2$ 回収塔の塔頂側の $\text{CO}_2$ 移送配管)15、炭酸エステル回収塔 塔頂液移送配管(炭酸エステル回収塔の塔頂側の液移送配管)19、および、アミド分離塔 塔頂液移送配管(アミド分離塔の塔頂側の液移送配管)21を用いて連

続的に供給する。この原料混合液を、例えば $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ のいずれか一方又は双方である固体触媒（固相）を支持材に固定した固定床流通式 炭酸エステル反応器 2（第 1 の反応部）と、バッファータンク 1 との間で、ポンプ（図示せず）を用いて第 1 及び第 2 の反応液循環配管 1 1 及び 1 2 を介して循環させることで、炭酸ジプロピル（ $\text{DP r C}$ ）を合成する。 $\text{DP r C}$ が含まれた反応液を、バッファータンク 1 への原料供給量と同じ量だけ連続的に第 2 の反応液循環配管 1 2 から抜出して配管 1 3 により回収し、 $\text{DP r C}$ 回収工程に送る。 $\text{PrOH}$ と $\text{CO}_2$ は反応液から回収して、それぞれ炭酸エステル回収塔 塔頂液移送配管 1 9 と $\text{CO}_2$ 回収塔 塔頂 $\text{CO}_2$ 移送配管 1 5 とを介してバッファータンク 1 に移送することにより、再利用できる。2-フルオニトリルとして、例えば反応開始時には新品を使用するが、アミド分離塔 6 で、2-フルアミドから再生された 2-フルニトリルを分離・精製し、アミド分離塔 塔頂液移送配管 2 1 を介してバッファータンク 1 に移送することにより、再利用してもよい。

[0060] なお、例えば $\text{CeO}_2$ 及び $\text{ZrO}_2$ 等を固体触媒として用いる炭酸エステルの直接合成装置（炭酸エステル反応器 2）として、回分式反応器、半回分式反応器や連続槽型反応器、管型反応器のような流通反応器のいずれを用いてもよいが、反応器に触媒を固定すれば触媒を濾過分離する必要がないので、固定床式反応器が好ましい。

[0061] （反応液温度）

炭酸エステル反応器 2 における反応液温度としては、 $50 \sim 300^\circ\text{C}$ とすることが好ましい。反応液温度が $50^\circ\text{C}$ 未満の場合は、反応速度が低く、炭酸エステル合成反応、2-フルニトリルによる水和反応共にほとんど進行せず、炭酸エステルの生産性が低い傾向がある。また反応液温度が $300^\circ\text{C}$ を超える場合は、各反応の反応速度は高くなるが、炭酸エステルの分解や変性が生じやすく、2-フルアミドがアルコールと反応しやすくなるため、炭酸エステルの収率が低くなる傾向がある。反応液温度は、さらに好ましくは $100 \sim 150^\circ\text{C}$ である。但し、理想的な反応液温度は、固体触媒の種類や量

、原料（アルコール、２－フロニトリル）の量や比により異なると考えられるため、適宜、最適条件を設定することが望ましい。また、好ましい反応液温度が１００～１５０℃であることから、炭酸エステル反応器の前段で、原料（アルコール、２－フロニトリルなど）をスチーム等で予備加熱することが望ましい。

[0062] （反応圧力）

炭酸エステル反応器２における反応圧力としては、０．１～２０ＭＰａ（絶対圧）とすることが好ましい。反応圧力が０．１ＭＰａ（絶対圧）未満の場合は、減圧装置が必要となり、設備が複雑且つコスト高になるだけでなく、減圧にするための動力エネルギーが必要となり、エネルギー効率が悪くなる。また反応圧力が２０ＭＰａを超える場合は、２－フロニトリルによる水和反応が進行しにくくなって炭酸エステルの収率が悪くなるばかりでなく、昇圧に必要な動力エネルギーが必要となり、エネルギー効率が悪くなる。また、炭酸エステルの収率を高くする観点から、反応圧力は０．５～１５ＭＰａ（絶対圧）がより好ましく、１．０～１０ＭＰａ（絶対圧）がさらに好ましい。

[0063] （２－フロニトリルの用量）

水和反応に用いる２－フロニトリルなどの芳香族ニトリル化合物については、原料のアルコールとＣＯ<sub>2</sub>との反応で副生する水の理論モル量の０．１倍以上５倍以下のモル量を用いることが好ましく、反応前に予め反応器中に導入することが望ましい。より望ましくは、２－フロニトリルなどの芳香族ニトリル化合物のモル量は、原料のアルコールとＣＯ<sub>2</sub>との反応で副生する水の理論モル量の０．２倍以上３倍以下、特に望ましくは０．３倍以上１．５倍以下である。２－フロニトリルなどの芳香族ニトリル化合物のモル量が少な過ぎる場合には、水和反応に寄与する２－フロニトリルなどが少ないために炭酸エステルの収率が悪くなる恐れがある。一方、原料のアルコールに比べて過剰なモル量の２－フロニトリルなどの芳香族ニトリル化合物を導入した場合は、２－フロニトリルなどの副反応が増えるため好ましくない。さらに

、固体触媒に対するアルコール及び2-フロニトリルなどの理想的な量は、固体触媒の種類や量、アルコールの種類や2-フロニトリルとの比により異なると考えられるため、適宜、最適条件を設定することが望ましい。

[0064] (反応生成物の分離)

反応生成物の分離は、好ましくは全て蒸留で行われる。炭酸エステル反応器2での反応後の反応液13は、CO<sub>2</sub>回収塔3に送られ、CO<sub>2</sub>回収塔3の塔底から、CO<sub>2</sub>回収塔 塔底液移送配管14を介して、PrOH、DPrC、2-フロニトリル、2-フルアミドの混合物を回収し、CO<sub>2</sub>回収塔3の塔頂からは、CO<sub>2</sub>回収塔 塔頂CO<sub>2</sub>移送配管15を介して、CO<sub>2</sub>を回収する。回収したCO<sub>2</sub>はバッファータンク1に送られ、炭酸エステル反応器2での反応にリサイクルする。

[0065] CO<sub>2</sub>回収塔3から回収した混合物は、CO<sub>2</sub>回収塔 塔底液移送配管14を介して脱水剤分離塔4に送られ、脱水剤分離塔4の塔底から、2-フロニトリル、および2-フルアミドの混合物を、脱水剤分離塔 塔底液移送配管16により回収し、脱水剤分離塔4の塔頂からは、PrOH、およびDPrCを、脱水剤分離塔 塔頂液移送配管17により回収する。

[0066] 脱水剤分離塔4で塔底から回収された混合物は、脱水剤分離塔 塔底液移送配管16を介してアミド分離塔6に送られ、アミド分離塔6の塔底から2-フルアミド(20)を回収し、アミド分離塔6の塔頂からは、2-フロニトリルを回収する。回収された2-フロニトリルは、アミド分離塔 塔頂液移送配管21を介してバッファータンク1に送られ、炭酸エステル反応器2での反応にリサイクルする。

[0067] 脱水剤分離塔4の塔頂から回収されたPrOH、およびDPrCは、脱水剤分離塔 塔頂液移送配管17を介して炭酸エステル回収塔5に送られ、炭酸エステル回収塔5の塔底から、炭酸エステル回収塔 塔底液移送配管18を介してDPrCを回収し、炭酸エステル回収塔5の塔頂からは、炭酸エステル回収塔 塔頂液移送配管19を介してPrOHを回収する。回収されたPrOHはバッファータンク1に送られ、炭酸エステル反応器2での反応にリサイ

クルする。

[0068] (第2の反応工程)

第2の反応工程においては、ニトリル再生気相反応器8にて、2-フルアミドの脱水反応により2-フロニトリルが生成される。

アミド分離塔6で回収された2-フルアミドは、アミド分離塔 塔底液移送配管20により気化装置7に移送され、好ましくは、窒素等である不活性ガスと混合し、更にアミド化合物の沸点近くまで加熱することにより、気体あるいは気体と液滴の混合気体とし、気化装置-ニトリル再生気相反応器連結配管22を介してニトリル再生気相反応器8に移送される。アミド化合物等を気化させる気化装置7の形式は、特に制限されず、エゼクタ式気化器、接触式気化器、バブリング装置などいずれを用いても良い。

[0069] 本発明において用いられるニトリル化合物の製造装置(ニトリル再生気相反応器8)においては、塩基性金属酸化物を担持した触媒に対して、2-フルアミド、及び、好ましくは、窒素等である不活性ガス等と共に気相において接触させ、2-フルアミドの脱水反応を生じさせる。この脱水反応により、2-フロニトリルが生成される。なお、アミド化合物を移送する際は、閉塞トラブルを防ぐ目的でアミド化合物の移送溶媒に溶かして送液することも出来る。アミド移送溶媒を使用する際は、溶媒もアミドと共に気化させて、ニトリル再生気相反応を行うことが好ましく、その場合、不活性ガスの代わりに溶媒蒸気を使用することが出来る。

[0070] ニトリル再生気相反応器8の形式は、特に制限されず、気体状あるいはミスト状のアミド化合物を不活性ガス等と共に触媒層に流通させる気相反応が好ましく、固定床、あるいは流動床等の気相反応装置を適用することができる。

このように、気相で2-フルアミドを触媒等と接触させて、効率的に脱水反応を進行させるためには、上述の脱水反応に関する上述の様々な反応条件、又は、下記実施例の欄に記載の反応条件が適宜、採用される。

[0071] 気相反応器8から、2-フロニトリルを含む混合ガスを、気相反応生成物

移送配管 23 を介して  $H_2O$  分離装置 9 に移送する。 $H_2O$  分離装置 9 で混合ガスから水と窒素ガスを分離し、回収した 2-フロニトリルと 2-フルアミドを、 $H_2O$  分離装置 高沸移送配管 24 を介して  $H_2O$  分離装置 9 からアミド分離塔 6 に移送する。また、アミド分離塔 6 の塔底から、2-フルアミドをアミド分離塔 塔底液移送配管 20 により回収して気化装置 7 に移送し、アミド分離塔 6 の塔頂からは、2-フロニトリルを回収する。回収された 2-フロニトリルは、アミド分離塔 塔頂液移送配管 21 を介してバッファータンク 1 に送られ、炭酸エステル反応器 2 での反応にリサイクルする。

[0072] さらに、 $H_2O$  分離装置 9 で分離した窒素ガスと水を、 $H_2O$  分離装置 軽沸移送配管 25 を介して  $N_2$  回収装置 10 に送り、 $N_2$  回収装置 10 で水を分離し、窒素ガスを回収する。 $N_2$  回収装置 10 で分離された水は、 $N_2$  回収装置 水分移送配管 26 により、炭酸エステル装置外に送られる。 $N_2$  回収装置 10 で回収した窒素ガスは、 $N_2$  回収装置  $N_2$  移送配管 27 を介して気化装置 7 に移送することにより、気相反応に使用することが出来る。アミド化合物の移送溶媒を使用した場合は溶媒を回収する工程を別途設け、アミド化合物の移送に再利用することが出来る。 $H_2O$  分離装置 9 および  $N_2$  回収装置 10 の形式は、特に制限されず、冷却装置、膜分離装置などいずれを用いても良い。

[0073] 上述のように、本発明においては、気相での接触工程によりアミド化合物の脱水を進行させられるのみならず、固液分離を必要とせずに、蒸留分離等で反応生成物、および再利用する化合物を分離することが可能である。このため、本発明によれば、装置の簡素化を図りつつ、少ない製造工程で効率的に炭酸エステルを製造することが可能である。

### 実施例

[0074] 以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。まず、フロニトリルの製造方法の実施例及び比較例について説明する。

[0075] 実施例 1 （気化器（熱媒）、反応器（マントル）を使用した実施例）

担体となる $\text{SiO}_2$ （富士シリシア化学製、CARiACT、G-6、（担体径 $0.075 \sim 0.150 \text{ mm}$ ））を、 $700^\circ\text{C}$ で約1時間、予備焼成した。その後、アルカリ金属としてCsを担持するために、最終的にCs金属担持量が $0.5 \text{ mmol/g}$ となるように $\text{CsNO}_3$ （和光純薬工業製）を用いて水溶液を調製し、 $\text{SiO}_2$ に含浸した。その後、 $110^\circ\text{C}$ で約6時間乾燥、 $500^\circ\text{C}$ で約3時間焼成して、 $\text{Cs}_2\text{O/SiO}_2$ 触媒を得た。

上述の製法で製造した触媒を、内径 $10.8 \text{ mm}$ 、長さ $35 \text{ cm}$ のSUS316製の反応管36に充填した（図1参照）。さらに、反応管36の直上に、ディクソンパッキンを充填した内径 $10.8 \text{ mm}$ 、長さ $35 \text{ cm}$ のSUS316製の気化室33を設置した。

[0076]  $60 \text{ g}$ の2-フルアミド（2-FA）を、移送用溶媒であるジフェニルエーテル（ $276 \text{ g}$ ）とともに $180^\circ\text{C}$ のオイルバスで加熱混合し、得られた2-FA及びジフェニルエーテルの混合溶液を原料容器31に移し替えた。

原料容器31に連結されている気化室33を熱媒二重管34で、反応管36をマントルヒーター35で加熱した（図1参照）。反応管36における出側の配管を $180^\circ\text{C}$ で保温した。反応物回収のため、ドライアイス／メタノール冷却トラップ容器37、38、及び、トラップ容器39を設置した。また、トラップ容器39における出側の配管を真空ポンプ40に接続し、気化室33、及び、反応管36を $40 \text{ (KPa)}$ に減圧した。

気化室・反応管の温度が $280^\circ\text{C}$ にて安定した後、プランジャーポンプ32を起動し、下記表1の触媒接触時間の欄に示す時間、反応を行った。

[0077] 実施例2, 3

実施例1と同じ反応装置を用いて、反応条件を下記表1に示すように変更した他、実施例1と同様の方法で2-フルアミドの脱水反応を行った。脱水反応によって生成した反応物を回収したトラップ容器は、以下の通りである。

実施例1：ドライアイス／メタノール冷却トラップ容器37、38、及び、トラップ容器39

実施例2：ドライアイス／メタノール冷却トラップ容器37、38、及び、トラップ容器39

実施例3：液体窒素冷却トラップ容器7、ドライアイス／メタノール冷却トラップ容器38、及び、トラップ容器39

[0078] 比較例1 (液相反応による比較例)

実施例1と同じ工程により、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒を製造した。

次に、反応器として2つ口丸底フラスコを用い、磁気攪拌子、上記 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒(0.2g( $\text{Cs}$ :0.10mmol)、2-フルアミド(2-FA、1.116g(10mmol)、東京化成工業製)、ジフェニルエーテル(37.4367g(220mmol)、東京化成工業製)を導入した。

さらに反応器に、温度計と第一の空冷管とを取り付け、第一の空冷管上端には温度計を取り付けたト字管を取り付け、ト字管には第二の空冷管、受器、トラップ、真空ポンプを接続し、反応装置とした。受器およびトラップはドライアイス／メタノールを用いて冷却した。

引き続き、上記反応装置の圧力を、真空ポンプで53.2kPa(399Torr)に減圧し、反応液を加熱し、沸騰状態に維持し、反応を行った。反応開始は、反応液温度が143℃となった時間とし、1.5時間反応させた。

[0079] 上述の接触反応(脱水反応)のより詳細な条件は、表1に示す通りである。そして反応終了後に反応物を回収し、GC-FIDで分析した。

[0080] 接触反応(脱水反応)の結果の分析条件は、以下に示す通りである。

[分析条件]

(GC-FID)

Shimadzu GC-2014、カラム：TC-17(長さ30m、内径0.25mmID、液相の膜厚0.25 $\mu\text{m}$ )、

気化室の温度：250℃、検出器：250℃、キャリア $\text{N}_2$ ：175kPa、カラム流量：10.3mL/min、スプリット比：5.0

温度プログラム：[40℃で10min保持] → [250℃まで昇温・12℃/min] → [250℃で5min保持]

- [0081] [2-フロニトリル収量 (mol/min)] =  
(生成した2-フロニトリルの回収量mol) / (反応時間 (分))  
[2-フロニトリル収量 (mol/day)] =  
(生成した2-フロニトリルの回収量mol) / (反応時間 (日))  
[2-フロニトリル収率] =  
[生成した2-フロニトリル流量 (mol/min)] / [原料の2-フル  
アミド流量 (mol/min)]  
[副生物のフラン収率] =  
[生成したフラン流量 (mol/min)] / [原料の2-フルアミド流量  
(mol/min)]  
[副生率] = [副生物のフラン収率] / [2-フロニトリル収率]  
[空間速度：SV (hr<sup>-1</sup>)] = (触媒層を通過するガス量 (L · hr<sup>-1</sup>)  
) / (触媒量 (L))  
ガス量：窒素、2-FA (2-フルアミド)、及び、溶媒の気体体積の総和  
(L · hr<sup>-1</sup>)  
[触媒充填高さ (反応器内触媒層高さ)]：反応管に充填した触媒の高さ (m)  
[触媒接触 (接触) 時間 (秒)] = [触媒充填高さ (m)] / [線速 (反応器  
内のガス線速) (m/秒)]

- [0082] [触媒の担体径]

触媒の担体径は、ふるい分け法：JIS Z 8815 に規定されている、  
ふるい分け試験方法通則に基づいて測定した値である。

- [0083] [気化室・反応管温度及び、反応温度 (接触温度)]

脱水反応における反応温度は、例えば図1の反応装置の概略図にて反応管  
6として例示されている反応管の下部から触媒層の真下の位置まで、温度計  
を内蔵させたSUS316製のさや管を挿入し、測定した。すなわち、触媒

層のすぐ真下の温度を測定して、原料を流通させる前の温度を気化室・反応管の温度とし、原料を流通させた際の温度を反応温度（接触温度）とした。

[0084] [未知成分の検出（U K 検出）]

上記[分析条件]の欄に記載の接触反応（脱水反応）の生成物に関する測定方法により、分子構造を決定できない化合物（未知成分）が検出された場合を「有」、未知成分の検出がなかった場合を「無」とした。

[0085] [反応圧（差圧）]

例えば、図2にて示されるように、反応器の入口付近、すなわち気化室33の入り口付近 [A：気化器上部圧力]と、反応器の出口付近、すなわち反応管36の出口付近 [B：触媒層下部圧力]にそれぞれデジタル圧力計を付け、圧力を測定した。

表1における、反応圧（差圧）を測定圧の差  $[A - B]$  (kPa)、反応圧を入出の平均  $[(A + B) / 2]$  (kPa)としており、圧力の値は、それぞれサンプリングの平均値 (kPa)である。

[0086] [ガス体積速度 ( $V = (nRT) / P$ ) ]

ガス体積速度 (V) は、下記の式に沿って算出した。

$$V = (nRT) / P$$

n：窒素、2-F A（2-フルアミド）及び溶媒の物質量の総和 (mol)

R：気体定数

T：反応温度 (K：触媒層真下温度)

P：反応圧力 (Pa)

なお、ガス体積速度 (V) は、触媒接触時間 (秒) を算出するために測定しており、

触媒接触時間 [秒] の値は、上述の式、すなわち、[触媒充填高さ (m)] / [線速 (反応器内のガス線速) (m/秒)] によって算出されるが、  
触媒接触時間 [秒] = 触媒体積 [m<sup>3</sup>] ÷ ガス体積速度 [m<sup>3</sup>/秒] の式によっても求められる。

[表1]

|                                          | 実施例 1                                    | 実施例 2                                    | 実施例 3                                   | 比較例1                                    |
|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------------------------------|
| 目的生成物                                    | 2-フロニトリル<br>(2-FN)                       | 2-フロニトリル<br>(2-FN)                       | 2-フロニトリル<br>(2-FN)                      | 2-フロニトリル<br>(2-FN)                      |
| 希釈剤種                                     | フェニルエーテル                                 | フェニルエーテル                                 | フェニルエーテル                                | フェニルエーテル                                |
| 反応装置                                     | 気化器(熱媒)<br>反応器(マントル)                     | 気化器(熱媒)<br>反応器(マントル)                     | 気化器(熱媒)<br>反応器(マントル)                    | ナスフラスコ、攪拌<br>子、空冷管、受器                   |
| 捕集方法 (コールドトラップ)                          | 1.ドライアイス/<br>メタノール<br>2.ドライアイス/<br>メタノール | 1.ドライアイス/<br>メタノール<br>2.ドライアイス/<br>メタノール | 1.ドライアイス/<br>メタノール<br>2.液体窒素            | ドライアイス/<br>メタノール                        |
| 反応器内径                                    | mm                                       | 9.4                                      | 9.4                                     | -                                       |
| 反応器断面積                                   | mm <sup>2</sup>                          | 69.4                                     | 69.4                                    | -                                       |
| 触媒                                       | Cs <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (G6)  | Cs <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (G6)  | Cs <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (G6) | Cs <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> (G6) |
| 触媒(Cs <sub>2</sub> O/SiO <sub>2</sub> )量 | g                                        | 1.00                                     | 1.00                                    | 0.20                                    |
| 触媒高さ                                     | mm                                       | 24.4                                     | 24.4                                    | -                                       |
| 触媒充填容積                                   | mm <sup>3</sup>                          | 1695                                     | 1695                                    | -                                       |
| 気化室(熱媒)                                  | ℃                                        | 280                                      | 300                                     | -                                       |
| 反応器(マントル)                                | ℃                                        | 280                                      | 300                                     | -                                       |
| 反応温度(触媒層真下)                              | ℃                                        | 270.6                                    | 289.7                                   | -                                       |
| ブロックヒーター加熱温度                             | ℃                                        | -                                        | -                                       | 246.0                                   |
| 反応温度(反応液温)                               | ℃                                        | -                                        | -                                       | 221.0                                   |
| 気化器上部圧力                                  | kPa                                      | 46.7                                     | 52.3                                    | -                                       |
| 触媒層下部圧力                                  | kPa                                      | 39.9                                     | 40.0                                    | -                                       |
| 反応圧                                      | kPa                                      | 43.3                                     | 46.2                                    | 53.2                                    |
| 差圧                                       | kPa                                      | 6.8                                      | 12.3                                    | -                                       |
| ガス体積速度(V=(nRT)/P)                        | m <sup>3</sup> /min                      | 0.00081                                  | 0.00136                                 | 0.00148                                 |
| 希釈剤流量                                    | mol/min                                  | 0.007                                    | 0.010                                   | -                                       |
| 2-フルアミド流量                                | mol/min                                  | 0.001                                    | 0.003                                   | -                                       |
| 希釈剤仕込量                                   | mL                                       | -                                        | -                                       | 40                                      |
| 希釈剤仕込量                                   | g                                        | -                                        | -                                       | 37.42                                   |
| 希釈剤仕込量                                   | mol                                      | -                                        | -                                       | 0.220                                   |
| 2-フルアミド仕込量                               | mol                                      | -                                        | -                                       | 0.010                                   |
| 希釈剤/2-フルアミド<br>(モル比)                     |                                          | 9.00                                     | 3.00                                    | 22.10                                   |
| 原料流量                                     | mol/min                                  | 0.00777                                  | 0.01346                                 | 0.01374                                 |
| 原料2-フルアミドモル%                             | %                                        | 10.0                                     | 25.0                                    | 25.0                                    |
| 線速度                                      | m/sec                                    | 0.1948                                   | 0.3275                                  | 0.3546                                  |
| 接触時間                                     | sec                                      | 0.125                                    | 0.075                                   | 0.069                                   |
| 2-フルアミド転化率                               | %                                        | 61.7                                     | 48.0                                    | 45.2                                    |
| 2-フロニトリル収率                               | %                                        | 61.6                                     | 47.9                                    | 45.1                                    |
| 2-フロニトリル収量                               | mol/min                                  | 0.000478                                 | 0.001611                                | 0.001549                                |
| 2-フロニトリル収量                               | mol/day                                  | 0.69                                     | 2.32                                    | 2.23                                    |
| 副生物-収率(フラン)                              | %                                        | 0.090                                    | 0.080                                   | 0.060                                   |
| 副生物-副生率(フラン)                             | %                                        | 0.14                                     | 0.17                                    | 0.12                                    |
| UK検出の有無                                  | 無                                        | 無                                        | 無                                       | 無                                       |
| 反応時間                                     |                                          | 0.125秒                                   | 0.075秒                                  | 0.069秒                                  |
|                                          |                                          |                                          |                                         | 90分                                     |

[0087] 実施例及び比較例の結果から明らかであるように、実施例における気相の脱水反応においては、比較例の液相の脱水反応に比べ、非常に短い反応時間に関わらず、2-フロニトリルの高い収率が実現された。すなわち、2-

フロニトリルの収率が、比較例では21%であったにも関わらず、実施例では45～62%であった。また、実施例の気相の脱水反応においては、副生成物であるフランの副生率が抑制された。

[0088] 以上、添付図面を参照しながら本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる例に限定されない。本発明の属する技術の分野における通常の知識を有する者であれば、特許請求の範囲に記載された技術的思想の範疇内において、各種の変更例または修正例に想到し得ることは明らかであり、これらについても、当然に本発明の技術的範囲に属するものと了解される。

### 符号の説明

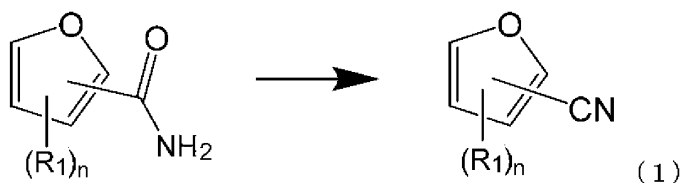
- [0089] 31 原料容器  
32 プランジャーポンプ  
33 気化室  
34 熱媒二重管  
35 マントルヒーター  
36 反応管  
37, 38 冷却トラップ容器  
39 トラップ容器  
40 真空ポンプ

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式（１）で示される、フルアミド化合物を脱水する脱水反応を含むフロニトリル化合物の製造方法であって、

前記脱水反応が、気相で前記フルアミド化合物及び希釈剤を触媒に接触させる接触工程を有する、フロニトリル化合物の製造方法。

[化1]



（式（１）において、

$R_1$ は、水素原子、ハロゲン原子、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルキル基、置換基を有してもよい炭素数１～２０のアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のシクロアルキル基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のアリール基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のシクロアルコキシル基、置換基を有してもよい炭素数６～２０のアリールオキシ基、または環の中に少なくとも２種類の異なる元素を含み、置換基を有してもよい３～２０員環の環式化合物基を表し、 $n$ は、０～３の整数を表す。）

[請求項2] 前記 $R_1$ が、水素原子、炭素数１～２０のアルキル基、炭素数６～２０のシクロアルキル基、又は炭素数６～２０のアリール基である、請求項１に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項3] 前記接触工程において、前記フルアミド化合物及び前記希釈剤を触媒と接触させる温度が１５０℃以上である、請求項１に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項4] 前記接触工程における反応系の圧力が、１０１．３ｋＰａ以下である、請求項１に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項5] 気相での前記フルアミド化合物の触媒接触時間が、０．００１秒以

上 10 秒未満である、請求項 1 に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

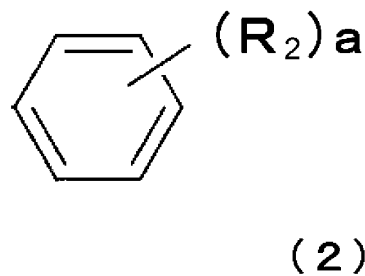
[請求項6] 前記触媒がアルカリ金属を含む、請求項 1 に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項7] 前記希釈剤が、溶媒及び不活性ガスの少なくともいずれかを含む、請求項 1 に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項8] 前記溶媒が少なくとも芳香族化合物を含む、請求項 7 に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項9] 前記芳香族化合物が下記式 (2) で表される、請求項 8 に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[化2]



(式 (2) において、

$R_2$  は、それぞれ独立して、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルキル基、置換基を有していてもよい炭素数 1 ～ 10 のアルコキシ基、置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基及び置換基を有していてもよい炭素数 6 ～ 30 のアリール基から選択され、

$a$  は、1 ～ 6 の整数である。)

[請求項10] 前記芳香族化合物が、1 つまたは 2 つの芳香環、及び、アルキル基、アルコキシ基ならびにアリールオキシ基から選択される 1 つ以上を有する、請求項 8 に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項11] 前記芳香族化合物が、フェニルエーテル、1, 3, 5-トリメチル

ベンゼン、p-シメン及びアニソールの少なくともいずれかを含む、請求項8に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項12] 前記溶媒が、前記フルアミド化合物と相溶する、請求項7に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項13] 前記接触工程において、気化状態の不活性ガスを用いる、請求項7に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項14] 前記不活性ガスが、少なくとも窒素ガスを含む、請求項7に記載のフロニトリル化合物の製造方法。

[請求項15] フロニトリル化合物の存在下で、アルコールと二酸化炭素とを反応させて炭酸エステルと水を生成する炭酸エステル生成反応と共に、生成した前記水を前記フロニトリル化合物に水和させてフルアミド化合物を生成させる水和反応とを含む第1の反応工程と、

前記第1の反応工程の反応系から前記フルアミド化合物を分離した後、前記フルアミド化合物を脱水する脱水反応であって、請求項1～14のいずれかに記載の接触工程を有する脱水反応により、前記フルアミド化合物からフロニトリル化合物を再生する第2の反応工程とを有し、

前記第2の反応工程で再生した前記フロニトリル化合物の少なくとも一部を、前記第1の反応工程において使用する、炭酸エステルの製造方法。

[請求項16] 前記炭酸エステル生成反応において、酸化セリウムを含む触媒を使用する、請求項15に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項17] 前記アルコールが、炭素数1～6のアルコールを含む、請求項15に記載の炭酸エステルの製造方法。