

明 細 書

発明の名称：

芳香族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、気相にて芳香族アミド化合物を脱水させる工程を含む芳香族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 C O (O H)_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、 $\text{R O - C (= O) - O R'}$ (R、R' は飽和炭化水素基や不飽和炭化水素基を表す) 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、2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

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、芳香族アミド化合物を用いて、反応時間を短縮させつつ芳香族ニトリル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できる芳香族ニトリル化合物の製造方法を提供することである。また、そのような芳香族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も本発明の課題として挙げられる。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者は、芳香族アミド化合物を脱水することによる芳香族ニトリル化合物の製造方法について検討し、気相において芳香族アミド化合物及び希釈剤を高温下で触媒に接触させると、反応速度を大幅に改善させ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、芳香族アミド化合物から芳香族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、炭酸エステルを効率的に生成させられることなどの優れた効果が確認された。

[0010] 本発明は、例えば、以下のものを含む。

[1] 芳香族アミド化合物を脱水する脱水反応を含む芳香族ニトリル化合物の製造方法であって、

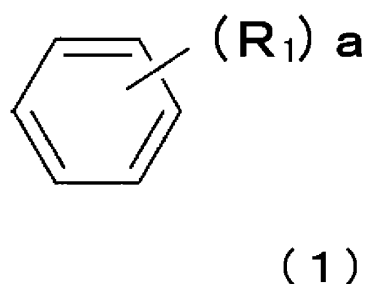
前記脱水反応が、気相で前記芳香族アミド化合物及び希釈剤を触媒に接触させる接触工程を有し、前記接触工程において、前記芳香族アミド化合物及び前記希釈剤を前記触媒と接触させる温度が、300℃以上である、芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔２〕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〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔３〕前記溶媒が少なくとも芳香族化合物を含む、上記〔２〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔４〕前記芳香族化合物が下記式（１）で表される、上記〔３〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔化１〕



（式（１）において、

R_1 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のアリールオキシ基から選択され、

a は、１～６の整数である。）

〔５〕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〔３〕及び〔４〕のいずれか、例えば上記〔３〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔６〕前記芳香族化合物が、３００℃以上の自然発火温度を有する、上記〔３〕～〔５〕のいずれか、例えば上記〔３〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔７〕前記芳香族化合物が、１，３，５－トリメチルベンゼン、*p*－シメン、フェニルエーテル及びアニソールの少なくともいずれかを含む、上記〔３〕

〕～〔６〕のいずれか、例えば上記〔３〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔８〕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〕～〔５〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔９〕前記芳香族アミド化合物が、少なくともヘテロアリールアミド化合物を含み、前記芳香族ニトリル化合物が、少なくともヘテロアリールニトリル化合物を含む、上記〔１〕～〔８〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔１０〕前記ヘテロアリールアミド化合物が、２－ピコリンアミドを含み、前記ヘテロアリールニトリル化合物が、２－シアノピリジンを含む、上記〔９〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔１１〕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〔１〕～〔１０〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔１２〕前記不活性ガスが、少なくとも窒素ガスを含む、上記〔３〕～〔１１〕のいずれか、例えば上記〔１１〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔１３〕前記触媒がアルカリ金属を含む、上記〔１〕～〔１２〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔１４〕前記溶媒が、前記芳香族アミド化合物と相溶する、上記〔２〕～〔１３〕のいずれか、例えば上記〔２〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

〔１５〕気相での前記芳香族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〕～〔１４〕のいずれか、例えば上記〔１〕に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

[0011] 〔１６〕芳香族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

た前記水を前記芳香族ニトリル化合物に水和させて芳香族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芳香族アミド化合物を分離した後、前記芳香族アミド化合物を脱水する脱水反応であって、上記〔1〕～〔15〕のいずれかに記載の接触工程を有する脱水反応により、前記芳香族アミド化合物から芳香族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芳香族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。

〔17〕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〔16〕に記載の炭酸エステルの製造方法。

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

発明の効果

〔0012〕 本発明によれば、例えば、ピリジンカルボアミド（ピコリンアミド及びニコチンアミド等）、ベンズアミドなどの芳香族アミド化合物から、シアノピリジンなどへの芳香族ニトリル化合物の製造（再生）を効率的に行うことができる。すなわち、上記再生のための芳香族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、芳香族ニトリル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、高温下での気相反応を用いる脱水工程において、従来の液相反応又はより低温下での気相反応による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、芳香族アミド化合物から対応する芳香族ニトリル化合物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、上述のように芳香族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

[0013] [図1]炭酸エステルの製造装置の1例である。

[図2]溶媒使用の実施例における、芳香族ニトリル化合物の製造装置を概略的に示す図である。

[図3]不活性ガス使用の実施例における、芳香族ニトリル化合物の製造装置を概略的に示す図である。

[図4]溶媒を用いた実施例及び比較例の脱水反応における、反応温度と芳香族ニトリル化合物（2-シアノピリジン（2-CP））の収率の関係を示す図である。

[図5]溶媒を用いた実施例及び比較例の脱水反応における、反応温度と副生成物であるピリジン（Py）の副生率との関係を示す図である。

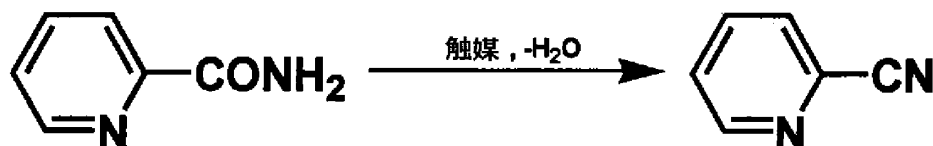
発明を実施するための形態

[0014] 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。

[0015] <1. 芳香族ニトリル化合物の製造方法>

本発明の芳香族ニトリル化合物の製造方法においては、気相で芳香族アミド化合物、例えば、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、又は4-ピリジンカルボアミド）などを脱水することにより、シアノピリジンなどの芳香族ニトリル化合物へと変換する。すなわち、本発明の芳香族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、気相で高温下、芳香族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、芳香族ニトリル化合物を生成するものである。

[0016] [化2]



[0017] (反応基質)

芳香族ニトリル化合物の製造方法において用いられ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。

本発明の製造方法により製造される芳香族ニトリル化合物は、上記反応式からも明らかであるように、上述の芳香族アミド化合物に対応する、脱水反応の生成物である。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。

[0018] （触媒）

ここで、本発明の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、SiO₂、及び、ZrO₂のいずれかを含むことが好ましい。

[0019] 本発明の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。担体がSiO₂の場合、市販の粉末または球状のSiO₂を使用でき

、活性金属を均一に担持できるよう、例えば4.0 mm以下に整粒し、水分を除去するために、予備焼成を空气中、例えば700℃で1時間ほど行うことが好ましい。また、SiO₂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、芳香族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、300 m²/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、SiO₂と活性金属との相互作用等により、SiO₂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、150 m²/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、インシピエントウェットネス (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。

[0020] 触媒の前駆体となる金属塩は、水溶性であればよく、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。

[0021] さらに、本発明において用いられる触媒としては、SiO₂、ZrO₂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ことが望ましい。

[0022] ここで本発明において用いられる、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。

[0023] 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0.01～8.0 mmの範囲内にあることが好ましく

、より好ましくは、 $0.03 \sim 6.0 \text{ mm}$ であり、さらに好ましくは、 $0.05 \sim 5.0 \text{ mm}$ 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。

[0024] 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。

[0025] （反応形式および反応容器）

本発明の芳香族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、気相で芳香族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芳香族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芳香族アミド化合物を用いても良い。

[0026] 芳香族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、気化室に芳香族アミド化合物

を滴下し、アミド化合物を気相で短時間のうちに触媒層を通過させることで、芳香族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。

[0027] (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、芳香族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、未反応の芳香族アミド化合物や反応生成物である芳香族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、芳香族アミド化合物と液相において相溶する希釈剤であれば、芳香族アミド化合物を気化させる工程において、予め、その芳香族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、芳香族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芳香族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。芳香族アミド化合物と液相で相溶する希釈剤とは、芳香族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、対象となる芳香族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芳香族アミド化合物を溶解させられる量の希釈剤を含む。

[0028] (不活性ガス)

上述のように、脱水反応においては、芳香族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、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

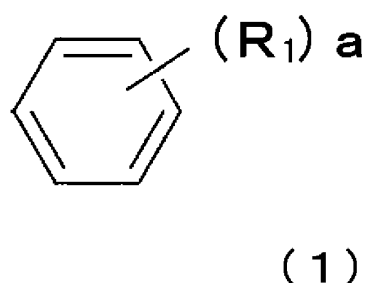
等については後述する。

[0029] (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、芳香族アミド化合物を気化させる工程において、予め、その芳香族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、芳香族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芳香族アミド化合物と相溶するものが好ましい。芳香族アミド化合物と相溶する溶媒とは、芳香族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、対象となる芳香族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、当該溶解度の上限値以下の濃度まで芳香族アミド化合物を溶解させられる量の溶媒を含む。

[0030] 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(1)で表されるものが好適に用いられる。

[化3]



式(1)において、 R_1 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のアリールオキシ基から選択される。

[0031] 式(1)における R_1 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。R₁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(1)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。

[0032] 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(1)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。

[0033] 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。

[0034] 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、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、p-シメン、フェニルエーテル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、溶媒としてのピリジン化合物、すなわち、ピリジン骨格を有する化合物としては、2-アルキルピリジン、3-アルキルピリジン、及び、4-

アルキルピリジン等、例えば、4-メチルピリジン、及び、ピリジン等が挙げられる。特に、副生成物としてピリジンが生じ得る脱水反応において、予め好適な条件を設定した上でピリジン化合物を溶媒として用いると、主な副生成物であるピリジンの除去工程を不要にできる。

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。

[0035] 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。

[0036] 溶媒は、好ましくは、芳香族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。

[0037] （接触工程を含む脱水反応の条件）

芳香族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芳香族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、芳香族アミド化合物、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285℃以上などであり、好ましくは300℃

以上である。接触温度は、より好ましくは 300°C 以上 550°C 以下であり、さらに好ましくは 320°C 以上 520°C 以下であり、特に好ましくは、 350°C 以上 490°C 以下である。

なお、芳香族アミド化合物等を触媒と接触させる温度は、後述するように、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。

[0038] 接触工程における芳香族アミド化合物の触媒接触時間、及び、芳香族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、芳香族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（cm）÷反応器内のガス線速（cm／秒）で計算される。

[0039] 接触工程において、芳香族アミド化合物の流量と、ガス状組成物の流量のモル比は、 $1:0\sim1:200$ であることが好ましく、より好ましくは、 $1:1\sim1:100$ であり、さらに好ましくは、 $1:1\sim1:20$ である。

接触工程における全気体成分の空間速度（SV）は、 $1,000\sim50,000$ （ h^{-1} ）であることが好ましく、より好ましくは、 $1,500\sim30,000$ （ h^{-1} ）であり、さらに好ましくは、 $2,000\sim25,000$ （ 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、 $1,000\sim1,000,000$ （ h^{-1} ）であることが好ましく、より好ましくは、 $1,500\sim700,000$ （ h^{-1} ）であり、さらに好ましくは、 $1,900\sim504,000$ （ h^{-1} ）である。

[0040] 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、 $101.3\sim1.0$ （kPa）以下、 $101.3\sim1.0$ （kPa）～ 0.1 （kPa）な

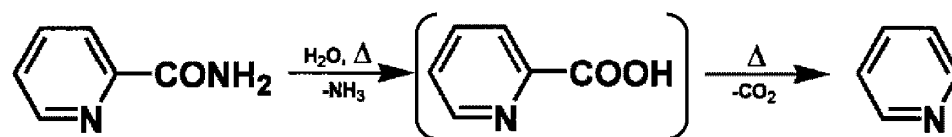
ど)で行うことができ、特にこれらに制限されるものではないものの、脱水反応を減圧下で行うことが好ましい。

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。

[0041] また、芳香族アミド化合物は、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。

[0042] (脱水反応における副生成物の例)

[化4]



[0043] 芳香族アミド化合物の脱水反応では、上記のような、芳香族アミド化合物の分解によって芳香族カルボン酸を経由し、ピリジン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、上記式に示されるピリジン等の副生物はほとんど含まれない。

[0044] <2. 芳香族ニトリル化合物を用いた炭酸エステル製造方法>

芳香族アミド化合物から芳香族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、芳香族アミド化合物から芳香族ニトリル化合物への脱水反応による再生速度と、芳香族ニトリル化合物を用いたCO₂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

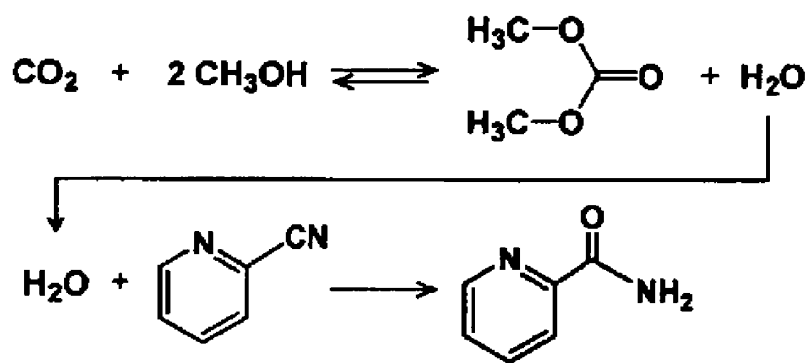
成立させることが可能となった。このことから、本発明者は、この知見を炭酸エステルの製造方法に応用することで、以下に説明する炭酸エステルの製造方法に想到することができた。

[0045] (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CeO₂（酸化セリウム）等を含む固体触媒と、芳香族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。

[0046] 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芳香族ニトリル化合物と、生成した水との水和反応により芳香族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。

[0047] [化5]



[0048] (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。

[0049] (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、 CeO_2 及び 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、 CeO_2 のみ、 ZrO_2 のみ、 CeO_2 と ZrO_2 の混合物、あるいは CeO_2 と ZrO_2 の固溶体や複合酸化物等が好ましく、特に CeO_2 のみの使用が好ましい。また、 CeO_2 と ZrO_2 の固溶体や複合酸化物は、 CeO_2 と ZrO_2 の混合比が50：50を基本とするが、混合比は適宜、設定可能である。

[0050] 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、顆粒状などいずれでもよい。

[0051] (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ものをを用いることもできる。

[0052] (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 B 2 8 A N、およびバーレルプロセス油 B 3 0 (松村石油製) 等が挙げられる。

[0053] (蒸留分離)

反応後に、主生成物である炭酸エステル、副生成物である芳香族アミド化合物、未反応の芳香族ニトリル化合物、 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。

[0054] (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芳香族アミド化合物を、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、芳香族ニトリル化合物を製造する。第 2 の反応工程は、上述した芳香族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、上述の芳香族ニトリル化合物の製造方法の欄に記載の手法により、芳香族アミド化合物から芳香族ニトリル化合物を製造し、よって芳香族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。

[0055] (芳香族ニトリル化合物の再利用)

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

[0056] 本発明によれば、上述のように、芳香族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芳香族アミド化合物から芳香族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、芳香族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、芳香族アミド化合物から選択的に芳香族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。

[0057] <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。

[0058] (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(PrOH); 液相)、2-シアノピリジン(2-CP; 液相)、および、二酸化炭素(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、 CO_2 回収塔 塔頂 CO_2 移送配管(CO_2 回収塔の塔頂側の 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 CeO_2 及び 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11及び12を介して循環させることで、炭酸ジプロピル(DPrC)を合成する。DPrC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12から拔出して配管13により回収し、DPrC回収工程に送る。 PrOH と 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19と CO_2 回収塔 塔頂 CO_2 移送配管15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-シアノピリジンとして、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-ピコリンアミドから再生された 2-シアノピリジンを分離・精製し、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 に移送することにより、再利用してもよい。

[0059] なお、例えば CeO_2 及び 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。

[0060] （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°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-シアノピリジン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°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-ピコリンアミドなどの芳香族アミド化合物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-シアノピリジン）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 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 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-シアノピリジンなど）をスチーム等で予備加熱することが望ましい。

[0061] （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、 $0.1 \sim 20 \text{ MPa}$ （絶対圧）とすることが好ましい。反応圧力が 0.1 MPa （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-シアノピリジン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。

[0062] （芳香族ニトリル化合物（2-シアノピリジンなど）の用量）

水和反応に用いる2-シアノピリジン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CO₂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-シアノピリジン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CO₂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-シアノピリジン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-シアノピリジン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-シアノピリジンなどの芳香族ニトリル化合物を導入した場合は、2-シアノピリジン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-シアノピリジン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-シアノピリジン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。

[0063] （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、CO₂回収塔3に送られ、CO₂回収塔3の塔底から、CO₂回収塔 塔底液移送配管14を介して、PrOH、DPrC、2-シアノピリジン、2-ピコリンアミドの混合物を回収し、CO₂回収塔

3の塔頂からは、CO₂回収塔 塔頂CO₂移送配管15を介して、CO₂を回収する。回収したCO₂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。

[0064] CO₂回収塔3から回収した混合物は、CO₂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-シアノピリジン、および2-ピコリンアミドの混合物を、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。

[0065] 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-ピコリンアミド(20)を回収し、アミド分離塔6の塔頂からは、2-シアノピリジンを回収する。回収された2-シアノピリジンは、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。

[0066] 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。

[0067] (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-ピコリンアミドの脱水反応により2-シアノピリジンが生成される。

アミド分離塔6で回収された2-ピコリンアミドは、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。

[0068] 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-ピコリンアミド、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-ピコリンアミドの脱水反応を生じさせる。この脱水反応により、2-シアノピリジンが生成される。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。

[0069] 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-ピコリン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。

[0070] 気相反応器 8 から、2-シアノピリジンを含む混合ガスを、気相反応生成物 移送配管 23 を介して H₂O 分離装置 9 に移送する。H₂O 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-シアノピリジンと 2-ピコリンアミドを、H₂O 分離装置 高沸移送配管 24 を介して H₂O 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-ピコリン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-シアノピリジンを回収する。回収された 2-シアノピリジンは、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。

[0071] 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。

[0072] 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、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

[0073] 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、シアノピリジンの製造方法の実施例及び比較例について説明する。

[0074] 実施例1（希釈剤として溶媒を用いた実施例）

担体となる SiO_2 （富士シリシア化学製、CARiACT、G-6（担体径0.010mm））を、700℃で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0.5mmol/gとなるように $CsNO_3$ （和光純薬工業製）を用いて水溶液を調製し、 SiO_2 に含浸した。その後、110℃で6時間乾燥、500℃で3時間焼成して、 Cs_2O/SiO_2 触媒を得た。

上述の製法で製造した触媒を、内径10.8mm、長さ35cmのSUS

316製の反応管36に充填した（図2参照）。さらに、反応管36の直上に、ラシヒリングを充填した内径10.8mm、長さ35cmのSUS316製の気化室33を設置した。

[0075] 203gの2-ピコリンアミド（2-PA）を移送用溶媒である1,3,5-トリメチルベンゼン（200g）と140℃のオイルバスで加熱混合し、得られた2-PA及び1,3,5-トリメチルベンゼンの混合溶液を原料容器30に移し替えた。

原料容器30に連結されている気化室33、及び、反応管36を、管状炉34及び35で加熱した（図2参照）。反応管36における出側の配管を180℃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、及び、トラップ容器38を設置した。また、トラップ容器38における出側の配管を真空ポンプ39に接続し、気化室33、及び、反応管36を40（KPa）に減圧した。

そして気化室・反応管の温度が337℃に安定した後、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。

[0076] 実施例2～10及び比較例1～7

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-ピコリンアミドの脱水反応を行った。

[0077] 上述の接触反応（脱水反応）の条件は、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。

[0078] 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0.25mm ID、液相の膜厚0.25μm）、

気化室の温度：250℃、検出器：250℃、キャリアN₂：175kPa、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・1
2℃/min] → [250℃で5min保持]

[0079] [触媒1g当たりの24時間収量 (mmol/24hr・g)] =
(反応の24時間経過後の生成物回収量mmol) / (触媒量 (g))

[空間速度：SV (hr⁻¹)] = (触媒層を通過するガス量 (L・hr⁻¹)) / (触媒量 (L))

ガス量：窒素、2-PA、及び、溶媒の気体体積の総和 (L・hr⁻¹)

[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 (cm)

[触媒接触時間 (秒)] = [触媒充填高さ (cm)] / [線速 (反応器内のガス線速) (cm/秒)]

[0080] [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の通則に基づいて測定した値である。

[0081] [溶媒の自然発火温度]

実施例及び比較例にて用いられた溶媒の自然発火温度は、測定値又は文献値である。自然発火温度の測定値は、ASTM E 659-15に準拠して、発火点試験により測定したものである。

[0082] [気化室・反応管温度及び、反応温度 (接触温度)]

脱水反応における気化室・反応管温度、及び、反応温度は、例えば図2及び3の反応装置の概略図にて反応管36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する前の温度を気化室・反応管の温度とし、原料を流通した際の温度を反応温度 (接触温度) とした。

[0083] [未知成分の検出]

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

[0085] 実施例 1 1 (希釈剤として溶媒を用いた実施例)

担体となる SiO_2 (富士シリシア化学製、CARiACT、G-6 (担体径 0.010 mm)) を、700℃で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 mmol/g となるように CsNO_3 (和光純薬工業製) を用いて水溶液を調製し、 SiO_2 に含浸した。その後、110℃で6時間乾燥、500℃で3時間焼成して、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒を得た。

上述の製法で製造した触媒を、内径 10.8 mm、長さ 35 cm の SUS 316 製の反応管 36 に充填した (図 2 参照)。さらに、反応管 36 の直上に、ラシヒリングを充填した内径 10.8 mm、長さ 35 cm の SUS 316 製の気化室 33 を設置した。

[0086] 170 g の 2-ピコリンアミド (2-PA) を、移送用溶媒である p-シメン (187 g) とともに 140℃ のオイルバスで加熱混合し、得られた 2-PA 及び p-シメンの混合溶液を原料容器 30 に移し替えた。

原料容器 30 に連結されている気化室 33、及び、反応管 36 を、管状炉 34 及び 35 で、加熱した (図 2 参照)。反応管 36 における出側の配管を 180℃ 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、及び、トラップ容器 38 を設置した。また、トラップ容器 38 における出側の配管を真空ポンプ 39 に接続し、気化室 33、及び、反応管 36 を 40 (KPa) に減圧した。

気化室・反応管の温度が 382℃ に安定した後、プランジャーポンプ 32 を起動し、下記表 2 の触媒接触時間の欄に示す時間、反応を行った。

[0087] 実施例 1 2 ~ 1 3 及び比較例 8 ~ 1 5

実施例 1 1 と同じ反応装置を用いて、反応条件を下記表 2 に示すように変更した他、実施例 1 1 と同様の方法で 2-ピコリンアミドの脱水反応を行った。

[0088] 実施例 1 4

担体となる SiO_2 (富士シリシア化学製、CARiACT、G-6 (担体

径0.010mm))を、700℃で1時間、予備焼成した。その後、アルカリ金属としてK(カリウム)を担持するために、最終的にK金属担持量が0.5mmol/gとなるようにKNO₃(和光純薬工業製)を用いて水溶液を調製し、SiO₂に含浸した。その後、110℃で6時間乾燥、500℃で3時間焼成して、K₂O/SiO₂触媒を得た。

上述の製法で製造した触媒を、内径10.8mm、長さ35cmのSUS316製の反応管36に充填した(図2参照)。さらに、反応管6の直上に、ラシヒリングを充填した内径10.8mm、長さ35cmのSUS316製の気化室33を設置した。

203gの2-ピコリンアミド(2-PA)を移送用溶媒である1,3,5-トリメチルベンゼン(200g)と140℃のオイルバスで加熱混合し、得られた2-PA及び1,3,5-トリメチルベンゼンの混合溶液を原料容器30に移し替えた。

原料容器30に連結されている気化室33、及び、反応管36を、管状炉34及び35で511.2℃に加熱した(図2参照)。反応管36における出側の配管を180℃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、及び、トラップ容器38を設置した。また、トラップ容器38における出側の配管を真空ポンプ39に接続し、気化室33、及び、反応管36を40(KPa)に減圧した。

そして触媒層の温度が安定した後、プランジャーポンプ32を起動し、下記表2の触媒接触時間の欄に示す時間、反応を行った。

実施例15

担体となるSiO₂(富士シリシア化学製、CARiACT、G-6(担体径0.010mm))を、700℃で1時間、予備焼成した。その後、アルカリ金属としてNaを担持するために、最終的にNa金属担持量が0.5mmol/gとなるようにNaNO₃(和光純薬工業製)を用いて水溶液を調製し、SiO₂に含浸した。その後、110℃で6時間乾燥、500℃で3時間焼成して、Na₂O/SiO₂触媒を得た。

上述の製法で製造した触媒を、内径 10.8 mm、長さ 35 cm の SUS 316 製の反応管 36 に充填した（図 2 参照）。さらに、反応管 36 の直上に、ラシヒリングを充填した内径 10.8 mm、長さ 35 cm の SUS 316 製の気化室 33 を設置した。

実施例 14 と同じ反応装置を用いて、触媒以外の反応条件を下記表 2 に示すように変更した他、実施例 14 と同様の方法で 2-ピコリンアミドの脱水反応を行った。

[0089] 実施例 16（希釈剤として不活性ガス（窒素ガス）を用いた実施例）

担体となる SiO_2 （富士シリシア化学製、CARiACT、Q-6（担体径 0.075~0.15 mm））を、700℃で 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 mmol/g となるように CsNO_3 （和光純薬工業製）を用いて水溶液を調製し、 SiO_2 に含浸した。その後、110℃で 6 時間乾燥、500℃で 3 時間焼成して、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒を得た。

上述の製法で製造した触媒を、内径 10.8 mm、長さ 35 cm の SUS 316 製の反応管 36 に充填した（図 3 参照）。さらに、反応管 36 の直上に、ラシヒリングを充填した内径 10.8 mm、長さ 35 cm の SUS 316 製の気化室 33 を設置した。

[0090] 100 g の 2-ピコリンアミド（2-PA）を、140℃のオイルバスで溶解させ、溶媒を用いずに、2-PA を原料容器 30 に移し替えた。

原料容器 30 に連結されている気化室 33 及び、反応管 36 を、管状炉 34 及び 35 で加熱した（図 3 参照）。反応管 36 における出側の配管を 180℃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、及び、トラップ容器 38 を設置した。また、トラップ容器 38 における出側は大気に開放した。

気化室・反応管の温度が 516℃に安定した後、プランジャーポンプ 32 を起動し、同時に窒素ガスを希釈剤としてフローして、下記表 2 の触媒接触時間の欄に示す時間、反応を行った。

[0091] 比較例 1 6

上述の実施例 1 6 と同じ反応装置を用いて、反応条件を下記表 2 に示すように変更した他、実施例 1 6 と同様の方法で 2 - ピコリンアミドの脱水反応を行った。

[0092]

[表2]

実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例8	比較例9	比較例10	比較例11	比較例12	比較例13	比較例14	比較例15	比較例16
希釈剤	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	フェニル エーテル	3,3,5-トリメチル シクロヘキサノン	アセトフェノン	シネオール	N ₂	—	—	—	—	—
希釈剤の自然発火温度 °C	436	617	475	559	559	559	559	559	559	559	559	559	559	559
反応装置	図2	図2	図2	図2	図2	図2	図2	図2	図2	図2	図2	図2	図2	図2
反応器内径	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8	10.8
反応器断面積	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6	91.6
触媒	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)	C ₅ O/SiO ₂ (G-6)
触媒量	0.98	0.98	0.98	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
気化器・反応器温度 °C	382	508	403	511	513	516	280	281	281	278	281	280	280	248
反応温度(触媒層) °C	341.8	473.9	362.9	474.3	476.2	481.2	278.8	277.1	275.3	277.3	278.3	276.9	278.6	247.0
反応圧 kPa	39.7	39.3	39.4	39.4	40.0	101.3	46.8	45.9	46.9	46.8	47.7	46.8	46.8	101.3
希釈剤流量 mol/min	0.014	0.012	0.015	0.0119	0.0119	0.0446	0.007	0.007	0.009	0.007	0.007	0.008	0.007	0.0446
2-PA流量 mol/min	0.014	0.012	0.015	0.0119	0.0119	0.0015	0.007	0.006	0.009	0.007	0.007	0.008	0.007	0.0015
希釈剤/2PA(モル比)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	29.73	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	29.73
原料2-PAモル%	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	3.3	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	3.3
接触時間 sec	0.165	0.145	0.137	0.150	0.150	0.813	0.074	0.078	0.063	0.078	0.077	0.069	0.076	0.813
2-PA転化率 %	49.8	95.4	61.5	94.2	93.8	88.3	28.3	28.3	24.9	26.1	20.2	24.7	27.7	25.6
2-CP収率 %	48.98	93.7	60.5	91.6	88.5	88.3	27.3	27.2	24.1	25.3	19.7	24.0	26.9	25.6
2-CP収量 mol/day	9.13	16.2	13.01	15.2	14.7	2.1	2.73	2.54	2.98	2.42	1.95	2.59	2.83	0.6
P ₂ 収率 %	0.833	1.648	0.984	2.68	4.4	0.0	0.993	1.128	0.814	0.810	0.502	0.693	0.812	0.0
P ₂ 副生率 %	1.70	1.76	1.63	2.93	4.96	0.00	3.64	4.15	3.38	3.20	2.55	2.89	3.02	0.00
UR検出の有無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	有	有	無	無

[0093] 実施例及び比較例の結果から明らかであるように、気相の脱水反応における反応温度が高いほど、芳香族ニトリル化合物の収率が向上し、また副生成

物であるピリジンの副生率が抑制される傾向が認められた（上記表 1、表 2、図 4 及び図 5 参照）。また、一部の実施例においては、副生成物が比較的、多く生じたものの、芳香族ニトリル化合物の収率が高いことなどから、いずれの実施例も総合的な評価は良好であった。

[0094] 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。

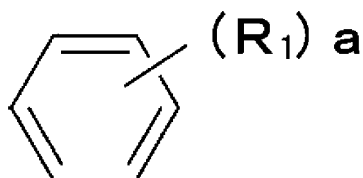
符号の説明

- [0095] 30 原料容器
32 プランジャーポンプ
33 気化室
34 熱媒二重管／管状炉
35 熱媒二重管／管状炉／マントルヒーター
36 反応管
37 冷却トラップ容器
38 トラップ容器
39 真空ポンプ
40 窒素導入ライン

請求の範囲

- [請求項1] 芳香族アミド化合物を脱水する脱水反応を含む芳香族ニトリル化合物の製造方法であって、
 前記脱水反応が、気相で前記芳香族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し、
 前記接触工程において、前記芳香族アミド化合物及び前記希釈剤を前記触媒と接触させる温度が、300℃以上である、芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項2] 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に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項3] 前記溶媒が少なくとも芳香族化合物を含む、請求項2に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記芳香族化合物が下記式(1)で表される、請求項3に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

[化1]



(1)

(式(1)において、

R_1 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のアリールオキシ基から選択され、

a は、1～6の整数である。)

- [請求項5] 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ロキシ基から選択される1つ以上を有する、請求項3に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項6] 前記芳香族化合物が、300℃以上の自然発火温度を有する、請求項3に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項7] 前記芳香族化合物が、1, 3, 5-トリメチルベンゼン、p-シメン、フェニルエーテル及びアニソールの少なくともいずれかを含み、請求項3に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項8] 前記接触工程における反応系の圧力が、101.3 kPa以下である、請求項1に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項9] 前記芳香族アミド化合物が、少なくともヘテロアリールアミド化合物を含み、前記芳香族ニトリル化合物が、少なくともヘテロアリールニトリル化合物を含む、請求項1に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項10] 前記ヘテロアリールアミド化合物が、2-ピコリンアミドを含み、前記ヘテロアリールニトリル化合物が、2-シアノピリジンを含む、請求項9に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項11] 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1に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項12] 前記不活性ガスが、少なくとも窒素ガスを含む、請求項11に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項13] 前記触媒がアルカリ金属を含む、請求項1に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項14] 前記溶媒が、前記芳香族アミド化合物と相溶する、請求項1に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項15] 気相での前記芳香族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に記載の芳香族ニトリル化合物の製

造方法。

[請求項16] 芳香族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芳香族ニトリル化合物に水和させて芳香族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芳香族アミド化合物を分離した後、前記芳香族アミド化合物を脱水する脱水反応であって、請求項1～15のいずれかに記載の接触工程を有する脱水反応により、前記芳香族アミド化合物から芳香族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芳香族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17] 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16に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項18] 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16に記載の炭酸エステルの製造方法。