

明 細 書

発明の名称：

2-フロニトリルの製造方法、及び炭酸エステルの製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、2-フロニトリルの製造方法、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。

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。

[0003] 従来の炭酸エステルの製造方法としては、ホスゲンをカルボニルソースとしてアルコールと直接反応させる方法が主流であった。この方法は、極めて有害で腐食性の高いホスゲンを用いるため、その輸送や貯蔵等の取扱いに細心の注意が必要であり、製造設備の維持管理及び安全性の確保のために多大なコストがかかっていた。また、この方法で製造する場合、原料や触媒中に塩素などのハロゲンが含まれており、得られる炭酸エステル中には、簡単な精製工程では取り除くことのできない微量のハロゲンが含まれる。ガソリン添加剤、軽油添加剤、電子材料向け用途にあっては、腐食の原因となる懸念も存在するため、炭酸エステル中に微量に存在するハロゲンを極微量にするための徹底的な精製工程が必須となる。さらに、最近では、人体に極めて有害

なホスゲンを利用することから、この方法での製造設備の新設が許可されないなど行政指導が厳しくなされてきており、ホスゲンを用いない新たな炭酸エステルの製造方法が強く望まれている。

[0004] そこで、アルコールと二酸化炭素から、不均一系触媒を用いて炭酸エステルを直接合成する方法も知られている。この方法において、炭酸エステルの生成量向上のため、水和剤として2-シアノピリジンまたはベンゾニトリルを用いることにより、炭酸エステルの生成量、生成速度を大幅に改善し、常圧に近い圧力下で反応を進行しやすくさせ、且つ、反応速度を速めることが検討されていた（特許文献1、2参照）。しかし、副生するベンズアミド等の処理方法や利用方法に関しても、改善すべき点があった。

例えば、ベンゾニトリルと水との反応により生成するベンズアミドの用途は一部の医薬品中間体に限定される。そのため、ベンゾニトリルを水和剤として使用する炭酸エステルの製造においては、副生するベンズアミドをベンゾニトリルに再生して再利用することが望まれ、この再生反応を選択率高く（副生成物が生じると水和剤として再利用が難しくなると考えられるため）、且つ収率高く（収率が低いとベンズアミドの残留量が多くなり、ベンゾニトリルとの分離処理量が多くなり負荷が高くなるため）行うことが課題となっていた。

[0005] 以上のように、ベンズアミド等からベンゾニトリル等への再生について改善すべき点があったことに鑑み、強力な試薬を使用せず、且つ、副生物の発生も抑えつつ上記再生を行うための方法が知られている（特許文献3）。

しかしながら、この方法では、アミド化合物の脱水によるニトリルの生成（再生）に400時間を要し、24時間で反応が終了する炭酸エステル合成反応とバランスが取れない、すなわち併用できないこと、また触媒を固液分離するため、抽出や濾過などが必要で、工程が長く煩雑であるという改善すべき点があった。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2010-77113号公報

特許文献2：特開2012-162523号公報

特許文献3：WO2015/099053号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 上記従来技術の問題点に鑑み、本発明は、アミド化合物の脱水によるニトリルの再生において、副生成物の発生を抑えて、目的化合物を高い収率で選択的に得られる脱水反応を可能にする方法を提供することを課題とする。

本発明はさらに、上記ニトリル化合物の製造（再生）方法を炭酸エステル製造方法に適用して、効率的な炭酸エステルの製造方法を実現することを課題とする。

課題を解決するための手段

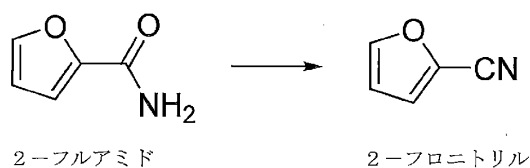
[0008] 上述の課題を解決すべく、本発明者は、アミド化合物を脱水することによるニトリル化合物の製造方法について鋭意検討した結果、2-フルアミドを特定の触媒下で脱水することにより、副生成物の発生を抑えて、目的化合物である2-フロニトリルを高い収率で選択的に得ることができることを見出した。

このことにより、アミド化合物からニトリル化合物への脱水反応による再生速度と、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のバランスを取ること、すなわち、脱水反応と炭酸エステル合成反応と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、さらに、本発明者は、上記の知見を炭酸エステルの製造方法に適用することについても検討した。

即ち、本発明は、以下の通りである。

<1> SiO₂から成る担体上にモリブデン（Mo）を担持したMo/SiO₂触媒の存在下で、2-フルアミドを脱水して2-フロニトリルを製造する方法である。

[化1]

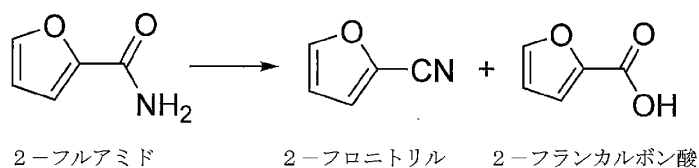


<2> 更に、乾燥剤の存在下で前記脱水を行う、上記<1>に記載の2-フロニトリルの製造方法である。

<3> 前記乾燥剤がモレキュラーシーブである、上記<2>に記載の2-フロニトリルの製造方法である。

<4> 前記2-フロニトリルと共に、2-フランカルボン酸が生成する、上記<1>から<3>のいずれかに記載の2-フロニトリルの製造方法である。

[化2]



<5> 固体触媒、2-フロニトリル、及び溶媒の存在下で、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、該生成した水を前記2-フロニトリルに水和させて2-フルアミド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2-フルアミドを分離した後、該2-フルアミドを、SiO₂から成る担体上にモリブデン(Mo)を担持したMo/SiO₂触媒の存在下で脱水して2-フロニトリルに再生する第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2-フロニトリル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ことを特徴とする炭酸エステルの製造方法である。

<6> 更に、乾燥剤の存在下で前記脱水を行う、上記<5>に記載の炭酸

エステルの製造方法である。

<7> 前記乾燥剤がモレキュラーシーブである、上記<6>に記載の炭酸エステルの製造方法である。

<8> 前記アルコールが、炭素数1～6のアルコールを含む、上記<5>から<7>のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法である。

<9> 前記固体触媒が、 CeO_2 及び ZrO_2 の少なくとも一つを含む、上記<5>から<8>のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法である。

<10> 前記第1の反応工程において、生成する前記2-フルアミドより沸点の高い溶媒を使用する、上記<5>から<9>のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法である。

<11> 前記溶媒が、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む、上記<10>に記載の炭酸エステルの製造方法である。

発明の効果

[0009] 以上説明したように本発明によれば、アミド化合物から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ことができる。このため、本発明によれば、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。

また、本発明によれば、上述のように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

[0010] [図1]実施例及び比較例で使したリアクター（炉）を示す概略図である。

発明を実施するための形態

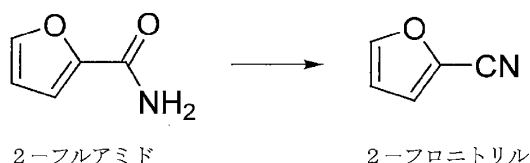
[0011] 以下に、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。

<2-フロニトリルの製造方法>

本発明の一実施形態の2-フロニトリルの製造方法は、 SiO_2 から成る担

体上にモリブデン（Mo）を担持したMo/SiO₂触媒の存在下で、2-フルアミドを脱水して2-フロニトリルを製造する方法である。

[0012] [化3]



[0013] 本発明の上記脱水反応において使用される触媒の製造法について、下記に例を挙げると、担体として市販の粉末または球状のSiO₂を使用でき、活性金属であるモリブデン（Mo）を均一に担持できるよう、100 mesh（0.15 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700℃で1時間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、表面積が大きいものほど、モリブデン（Mo）を高分散にでき、2-フロニトリル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以上の表面積が好ましい。ただし、調製後の触媒の表面積は、SiO₂とモリブデン（Mo）との相互作用等により、SiO₂のみの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。活性種となるモリブデン（Mo）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。

[0014] 触媒の前駆体となる金属塩は、水溶性であればよく、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。

[0015] 触媒の担持量は適宜設定すればよいが、例えば全触媒重量を基準にモリブデン（Mo）酸化物の金属換算担持量を、0.1～1.5 mmol/g程度、特に0.1～1 mmol/g程度で設定することが好ましい。担持量がこれより多くなると活性が低下するおそれがある。

[0016] 反応時の触媒使用量については、適宜設定することができるが、2-フル

アミドの使用量100質量部に対して、好ましくは20～150質量部であり、より好ましくは30～130質量部である。

[0017] 本発明において用いられる触媒としては、 SiO_2 から成る担体上に、モリブデン（Mo）酸化物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。

[0018] 本発明において用いられる、活性種となるモリブデン（Mo）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。

[0019] 触媒を用いた本発明の2-フロニトリルの製造方法においては、反応形式は特に制限されず、回分式反応器、半回分式反応器、連続槽型反応器や管型反応器のような流通式反応器のいずれを用いてもよい。また、触媒は、固定床、スラリー床等のいずれも適用することができる。

[0020] 本発明の2-フロニトリルの製造方法における通常の実条件として、反応液温度は160～230℃、圧力は常圧（101.3（kPa）（760 Torr））～減圧下（1.33（kPa）（10 Torr））、時間は数時間～100時間程度で行うことができるが、特にこれらに制限されるものではない。

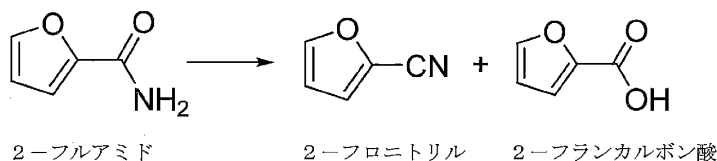
例えば、反応液温度は、好ましくは170～220℃であり、より好ましくは180～210℃である。また、反応時間は、好ましくは6～90時間であり、より好ましくは10～80時間であり、特に好ましくは20～75時間である。圧力については、減圧装置が不要となることや、エネルギー効率の面からすると、常圧が好ましい。

[0021] 本発明の2-フロニトリルの製造方法は、Mo/ SiO_2 触媒に加えて乾燥剤の存在下で2-フルアミドの脱水を行うことが好ましい。乾燥剤の種類は特に限定されることはないが、モレキュラーシーブが好ましく使用される。

脱水剤としてモレキュラーシーブを使用する場合は、種類・形状には特に

制限されるものはないが、例えば、3 A、4 A、5 A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。また、事前に乾燥させておくことが好ましく、300～500℃で1時間程乾燥することが好ましい。

[0022] [化4]



[0023] 本発明において、2-フルアミドの脱水反応では、2-フルアミドの分解によって上記のような2-フランカルボン酸が副生することがある。しかしながら、本発明の反応条件を用いた脱水反応後の反応液には、未反応の2-フルアミドおよび生成物である2-フロニトリルが多く含まれ、上記式に示される副生物はあまり生成しない。

[0024] <2-フロニトリルを用いた炭酸エステルの製造方法>

上記の通り、2-フルアミドから2-フロニトリルへの脱水反応による再生において、強力な試薬を使用せず、副生物の発生を抑えて目的化合物を高い収率で選択的に得ることができた。このことにより、2-フルアミドから2-フロニトリルへの脱水反応による再生速度と、2-フロニトリルを用いたCO₂とアルコールからの炭酸エステル合成速度とのバランスを取ること、すなわち併用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。

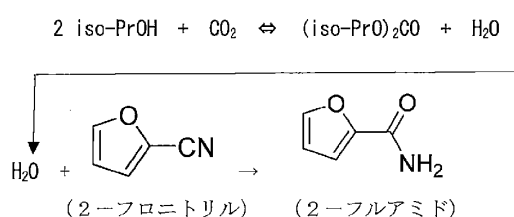
[0025] (第1の反応工程)

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等の固体触媒と2-フロニトリルと溶媒との存在下、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。

[0026] 本工程では、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、2-フロニトリルが存在することで、生成した水との水和反応により2-フルアミドが生成する。そして、生成した水を反応系から除去又は低減することで、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。

[0027] [化5]



[0028] (アルコール)

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。

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は、アルコールとして、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。

また、一価または二価のアルコールを用いることが好ましい。

[0029] (炭酸エステル製造触媒)

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、変更可能である。

[0030] 第 1 の反応工程で用いられる固体触媒は、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。

[0031] (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も用いることができる。

[0032] (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 2-フルアミド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。

[0033] (反応液温度)

炭酸エステル生成反応における反応液温度としては、50～300℃とすることが好ましい。反応液温度が 50℃未満の場合は、反応速度が低く、炭酸エステル合成反応、2-フロ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℃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。さらに好ましくは100～150℃である。但し、この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。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）をスチーム等で予備加熱することが望ましい。

[0034] （反応圧力）

炭酸エステル生成反応における反応圧力としては、0.1～2.0 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2.0 MPa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0.5～1.5 MPa（絶対圧）がより好ましく、1.0～1.0 MPa（絶対圧）がさらに好ましい。

[0035] （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5倍以下のモル量で、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0.5倍以上3倍以下、特に望ましくは0.8倍以上1.5倍以下である。2-フロニトリル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-フロニトリルを導入した場合は、2-フロニトリル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-フロニトリルの量は、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。

[0036] (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2-フルアミド、未反応の2-フロニトリル、 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出来る。

[0037] (第2の反応工程)

次に、本発明における第2の反応工程においては、第1の反応工程で副生した2-フルアミドを、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、2-フロニトリルを製造する。第2の反応工程は、上述した2-フロニトリルの製造方法に相当するものであるため、詳細については、省略する。

[0038] (2-フロニトリルの再利用)

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

実施例

[0039] 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。

[0040] <反応物のガスクロマトグラフィー(GC)分析>

得られた反応物をアセトン20gに溶解し、フィルターを通してGC分析用バイアルに入れ、GC分析を行った。

(GC及び測定条件)

GCカラム：アジレント・テクノロジー株式会社製 CP-Sil 5 CB(長さ50m、膜厚0.25 μm 、内径0.25mm)

入口圧：100kPa

気化室温度：320℃

カラム流量：0.83 mL／分

線速度：19.9 cm／秒

スプリット比：25.0

全流量：24.5 mL／分

キャリアガス：N₂

検出器：水素炎イオン化検出器（FID）

検出器温度：320℃

内部標準物質：ドデカン（富士フイルム和光純薬株式会社製、純度97%）

カラムの昇温プログラム：

（初期）温度50℃，保持時間0分

（1段）昇温速度30℃／分，到達温度130℃，保持時間0分

（2段）昇温速度5℃／分，到達温度180℃，保持時間0分

（3段）昇温速度30℃／分，到達温度300℃，保持時間10分

[0041]（担持触媒の調製例1）

Incipient-wetness法に基づき、以下の手順により担持触媒を調製した。

5 mLバイアルに、(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂O（assay as MoO₃ 81%、和光純薬株式会社製、試薬特級、販売元010-06905、Lot No. PTN1484）0.089 gを精秤し、蒸留水3 mLで希釈することにより、触媒前駆体溶液を調製した。

加熱・攪拌しながら上述の触媒前駆体溶液をSiO₂ 0.96 gが入った100 mLビーカー内に徐々に滴下した。引き続き、ホットスターラー上で水分を蒸発させた後、110℃のオーブンで12時間乾燥した。得られた触媒をマッフル炉に入れ、昇温速度10℃/分で500℃まで昇温し、引き続き500℃で3時間焼成して、Moの担持量が0.5 mmol/gのMo／SiO₂担持触媒を得た。

[0042]（担持触媒の調製例2）

(NH₄)₆Mo₇O₂₄・4H₂Oの代わりに、炭酸セシウム（無水）（規格含量：95.0～102.0%（Titration）、富士フイルム和光純薬株式会社、和光1級、販売元034-06542、Lot No. CAG5233）0.081 gを用いた以外は、調製例1と同様にして、Cs

の担持量が0.5mmol/gのC s / S i O₂担持触媒を得た。

[0043] <実施例 1>

(2-フルアミドの脱水反応)

攪拌子が入った反応管に、原料として2-フルアミド (AK Scientific, Inc. 製、純度98.0%) 340mg (3mmol)、調製例1で得られたMo/SiO₂担持触媒 400mg、内部標準物質としてドデカン (富士フイルム和光純薬株式会社製) 0.1g、溶媒としてメシチレン 20g、網、ウール、及び乾燥剤として予め300℃で1時間焼成したモレキュラーシーブ3A 2gを順に入れ、ジョイント部の上部に冷却管、さらに冷却管の上部にバルーンを付けた図1に示すようなリアクター (炉) に設置した。

リアクター (炉) を180℃、600rpmに設定し、反応溶液の沸騰を確認できた時間を反応開始時間として72時間反応させた。リアクターから取り出した時間を反応停止時間とし、冷却後、反応物を得た。得られた2-フロニトリルの収率は、91%であった。

尚、2-フルアミドから2-フロニトリルへの収率 (%) は、以下の計算式より算出した。

2-フロニトリルの収率[%] = 2-フロニトリルの収量[mmol] / 原料の2-フルアミド量[mmol] × 100

[0044] <実施例 2>

原料として2-フルアミド (AK Scientific, Inc. 製、純度98.0%) 680mg (6.0mmol) を用いた以外、実施例1と同様に反応物を得た。得られた2-フロニトリルの収率は、88%であった。

[0045] <実施例 3>

乾燥剤 (モレキュラーシーブ) を用いなかった以外、実施例1と同様に反応物を得た。得られた2-フロニトリルの収率は、86%であった。

[0046] <実施例 4>

触媒添加量を400mgから100mgへ変更し、反応時間を72時間から24時間へ変更した以外、実施例1と同様に反応物を得た。得られた2-

フロニトリルの収率は、57%であった。

[0047] <実施例 5>

乾燥剤（モレキュラーシーブ）を用いなかった以外、実施例 4 と同様に反応物を得た。得られた 2-フロニトリルの収率は、53%であった。

[0048] <実施例 6>

反応時間を 7.2 時間から 6 時間へ変更した以外、実施例 1 と同様に反応物を得た。得られた 2-フロニトリルの収率は、25%であった。

[0049] <実施例 7>

乾燥剤（モレキュラーシーブ）を用いなかった以外、実施例 6 と同様に反応物を得た。得られた 2-フロニトリルの収率は、17%であった。

[0050] <比較例 1>

触媒として、調製例 2 で得られた Cs/SiO₂担持触媒を用いた以外は、実施例 4 と同様に反応物を得た。得られた 2-フロニトリルの収率は、38%であった。

[0051] <比較例 2>

触媒として、調製例 2 で得られた Cs/SiO₂担持触媒を用いた以外は、実施例 5 と同様に反応物を得た。得られた 2-フロニトリルの収率は、27%であった。

[0052] <比較例 3>

触媒として、調製例 2 で得られた Cs/SiO₂担持触媒を用いた以外は、実施例 6 と同様に反応物を得た。得られた 2-フロニトリルの収率は、14%であった。

[0053] <比較例 4>

触媒として、調製例 2 で得られた Cs/SiO₂担持触媒を用いた以外は、実施例 7 と同様に反応物を得た。得られた 2-フロニトリルの収率は、16%であった。

[表1]

	触媒		乾燥剤	反応時間 [h]	基質(原料) 2-フルアミド [mmol]	収量[mmol]			残存する基質	
	触媒種	触媒添加量 [mg]	モレキュラー シーブ			2-フロ ニトリル	2-フランカ ルボン酸	その他	2-フルアミド [mmol]	2-フロニトリ ルの収率[%]
実施例1	Mo/SiO ₂	400	あり	72	3.0	2.7	0.1	<0.1	0.0	91
実施例2	Mo/SiO ₂	400	あり	72	6.0	5.3	0.2	<0.1	0.1	88
実施例3	Mo/SiO ₂	400	なし	72	3.0	2.6	0.1	<0.1	0.2	86
実施例4	Mo/SiO ₂	100	あり	24	3.0	1.7	0.2	<0.1	1.0	57
実施例5	Mo/SiO ₂	100	なし	24	3.0	1.6	0.0	<0.1	1.2	53
比較例1	Cs/SiO ₂	100	あり	24	3.0	1.2	0.2	<0.1	1.5	38
比較例2	Cs/SiO ₂	100	なし	24	3.0	0.8	<0.1	<0.1	2.2	27
実施例6	Mo/SiO ₂	100	あり	6	3.0	0.7	<0.1	<0.1	1.0	25
実施例7	Mo/SiO ₂	100	なし	6	3.0	0.5	0.0	<0.1	1.2	17
比較例3	Cs/SiO ₂	100	あり	6	3.0	0.4	<0.1	<0.1	2.2	14
比較例4	Cs/SiO ₂	100	なし	6	3.0	0.5	<0.1	<0.1	2.2	16

[0054] <実施例8>

酸化セリウム（ソルベイ・スペシャルケム・ジャパン株式会社製、HSA-20SP、平均粒径約10 μ m、不純物濃度0.02%以下）を600℃で空気雰囲気下、3時間焼成し、粉末状の固体触媒を得た。

次に、オートクレーブ（2枚傾斜パドル攪拌翼付き、材質SUS316、容量190mL）に、上述の固体触媒0.344g（2.0mmol）、実施例1にて得られた2-フロニトリル2.33g（25.0mmol）、及び1-プロパノール0.751g（12.5mmol、富士フイルム和光純薬株式会社製）を投入し、CO₂置換後、CO₂を系内に充填し5MPaに加圧し、反応温度132℃にて、4時間反応（即ち、脂肪族炭酸エステル生成反応）を行った。

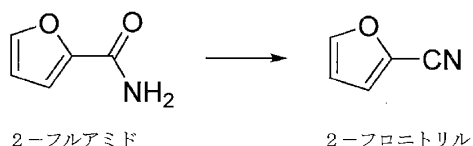
その後、オートクレーブを冷却し、脱圧後、反応液を回収した。この反応液をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、目的物である炭酸ジプロピル（DPrC）7.31g（5.0mmol）、副生成物として2-フルアミド0.67g（6.0mmol）、プロピルカーバメート0.0412g（0.04mmol）、フラン-2-カルボン酸プロピル0.0154g（0.10mmol）、フラン-2-イミド酸プロピル0.0153g（0.10mmol）が検出された。

続いて、副生成物として得られた上記 2-フルアミドを分離した後、該 2-フルアミドを用いて実施例 1 と同じ操作を繰り返し、2-フロニトリルを再生した。そして、再生した 2-フロニトリルを、上記脂肪族炭酸エステル生成反応に再利用した。

請求の範囲

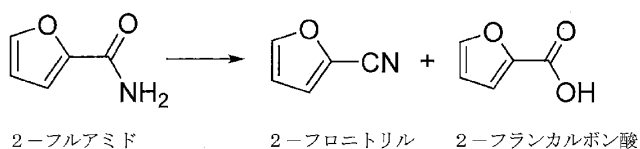
- [請求項1] SiO_2 から成る担体上にモリブデン (Mo) を担持した Mo/SiO₂ 触媒の存在下で、2-フルアミドを脱水して2-フロニトリルを製造する方法。

[化1]



- [請求項2] 更に、乾燥剤の存在下で前記脱水を行う、請求項1に記載の2-フロニトリルの製造方法。
- [請求項3] 前記乾燥剤がモレキュラーシーブである、請求項2に記載の2-フロニトリルの製造方法。
- [請求項4] 前記2-フロニトリルと共に、2-フランカルボン酸が生成する、請求項1から3のいずれかに記載の2-フロニトリルの製造方法。

[化2]



- [請求項5] 固体触媒、2-フロニトリル、及び溶媒の存在下で、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、該生成した水を前記2-フロニトリルに水和させて2-フルアミド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2-フルアミドを分離した後、該2-フルアミドを、 SiO_2 から成る担体上にモリブデン (Mo) を担持した Mo/SiO₂ 触媒の存在下で脱水して2-フロニトリルに再生する第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2-フロニトリルの少なくとも

一部を、前記第1の反応工程において使用することを特徴とする炭酸エステル製造方法。

- [請求項6] 更に、乾燥剤の存在下で前記脱水を行う、請求項5に記載の炭酸エステル製造方法。
- [請求項7] 前記乾燥剤がモレキュラーシーブである、請求項6に記載の炭酸エステル製造方法。
- [請求項8] 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5から7のいずれかに記載の炭酸エステル製造方法。
- [請求項9] 前記固体触媒が、 CeO_2 及び ZrO_2 の少なくとも一つを含む、請求項5から8のいずれかに記載の炭酸エステル製造方法。
- [請求項10] 前記第1の反応工程において、生成する前記2-フルアミドより沸点の高い溶媒を使用する、請求項5から9のいずれかに記載の炭酸エステル製造方法。
- [請求項11] 前記溶媒が、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む、請求項10に記載の炭酸エステル製造方法。