

明 細 書

発明の名称：

炭酸エステルの製造方法および炭酸エステル製造用触媒構造体

技術分野

[0001] 本発明は、炭酸エステルの製造方法および炭酸エステル製造用触媒構造体に関する。

背景技術

[0002] 近年、地球温暖化への関心が高まっている。温室効果ガス排出削減等の国際的枠組みを協議するCOP（Conference of the Parties）では、温室効果ガスの排出ピークをできるだけ早期に抑え、最新の科学に従って急激に削減することが目標とされている。COP21パリ協定では、全ての国が長期の温室効果ガス低排出開発戦略を策定・提出するように努めるべきとされており、我が国では長期的目標として2050年までに80%の温室効果ガスの排出削減を目指すことが策定された。

[0003] 人為的に排出されている温室効果ガスの中では、二酸化炭素の影響量が最も大きいと見積もられており、二酸化炭素削減のための対策技術開発が各所で精力的に行われている。対策技術の一つとして、排出された二酸化炭素を有用物に変換する幾つかの試みが提案されているが、二酸化炭素を別の物質に変換させるためには大きなエネルギーが必要であり、反応を促進させるための有効な触媒の開発が望まれていた。また、二酸化炭素削減に資する技術とするためには、需要の多い有用物を製造する必要がある。

[0004] ところで、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。

[0005] 炭酸エステルは、炭酸 $\text{CO}(\text{OH})_2$ の2原子の水素のうち1原子または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) の構造を有する。したがって、このような化合物を、炭酸と等価な化合物である二酸化炭素から効率よく製造することが可能であれば、二酸化炭素の削減のための有用な方策となり得る。

[0006] 二酸化炭素とアルコールからの炭酸エステルの直接合成においては、固体触媒とニトリルの水和剤との共存下で飛躍的に早く反応が進行することが知られている（例えば、特許文献1参照）。また、触媒を触媒担持構造体に固定化して溶液の反応系で用いた例が知られている（例えば特許文献2参照）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開2012-162523号公報

特許文献2：国際公開第2020/013135号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 二酸化炭素及び一価アルコールによる炭酸エステルの生成反応における従来の触媒によっても、反応速度が十分に向上させられていたとはいえず、より高い反応効率が求められていた。また、炭酸エステルの生成反応において使用される従来の触媒担持構造体は、必ずしも十分に強固な構造を有しているとはいえなかった。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討する中で、所定の成分を有するバインダーを触媒ともに用いると、炭酸エステル生成反応の効率を十分に向上できるとともに、強固な構造を有する触媒担持構造体の実現できることを知見した。

本発明は、以下に記載の炭酸エステルの製造方法などを含む。

[0010] [1] 炭酸エステルの製造方法であって、

触媒構造体の存在下、一価アルコールおよび二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する工程を有し、

前記触媒構造体は、基材と、前記基材の表面の少なくとも一部に形成されていて、少なくとも固体触媒およびバインダーを含む触媒層とを含み、

前記固体触媒が、粒子状の酸化セリウムを含み、

前記バインダーが、均一な成分としての酸化セリウムを含む、炭酸エステルの製造方法。

[2] 前記バインダーに含まれる酸化セリウムが、酢酸セリウム、硫酸セリウム及び硝酸セリウムの少なくともいずれかのセリウム化合物に由来する、上記[1]に記載の炭酸エステルの製造方法。

[3] 前記バインダーを生成するバインダー生成工程をさらに含み、

前記バインダー生成工程において、前記セリウム化合物を焼成させて酸化セリウムを得る、上記[2]に記載の炭酸エステルの製造方法。

[4] 前記触媒層においてバインダーとして含まれる前記酸化セリウムの含有量が所定の範囲に調整されている、上記[1]～[3]のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

[4 a] 前記触媒層における前記セリウム化合物に由来の前記酸化セリウムの含有量が、前記触媒層の全重量を基準として1.0～10重量%である、上記[2]または[3]、例えば上記[2]に記載の炭酸エステルの製造方法。

[4 b] 前記触媒層における均一な成分としての前記酸化セリウムの含有量が、前記触媒層の全重量を基準として1.0～10重量%である、上記[1]～[3]のいずれかであって、例えば上記[1]に記載の炭酸エステルの製造方法。

[5] 前記基材が、セラミックである、上記[1]～[4]のいずれかであって、例えば上記[1]に記載の炭酸エステルの製造方法。

〔6〕前記触媒層における前記固体触媒の担持質量が 15 g/m^2 以上 200 g/m^2 以下である、上記〔1〕～〔5〕のいずれかであって、例えば上記〔1〕に記載の炭酸エステルの製造方法。

〔7〕炭酸エステルを生成させる反応において、副生する水を除去するための水和剤を用いる、上記〔1〕～〔6〕のいずれかであって、例えば上記〔1〕に記載の炭酸エステルの製造方法。

[0011] 〔8〕基材と、

前記基材の表面の少なくとも一部に形成されていて、少なくとも固体触媒およびバインダーを含む触媒層とを含み、

前記固体触媒は、粒子状の酸化セリウムを含み、

前記バインダーが、均一な成分としての酸化セリウムを含む、炭酸エステル製造用触媒構造体。

〔9〕前記触媒層における均一な成分としての前記酸化セリウムの含有量が、前記バインダーの全重量を基準として $1.0\sim 10$ 重量％である、上記〔8〕に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。

〔10〕前記基材が、セラミックである、上記〔8〕または〔9〕、例えば上記〔8〕に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。

〔11〕前記触媒層における前記固体触媒の担持質量が 15 g/m^2 以上 200 g/m^2 以下である、上記〔8〕～〔10〕のいずれかであって、例えば上記〔8〕に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。

〔12〕前記基材がハニカム構造を有し、前記基材のセル密度が $15\sim 200\text{ (cell/cm}^2\text{)}$ であり、または、前記基材の壁厚が $0.01\sim 2.0\text{ mm}$ である、上記〔8〕～〔11〕のいずれかであって、例えば上記〔8〕に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。

〔12a〕前記基材のセル密度が $15\sim 200\text{ (cell/cm}^2\text{)}$ であり、なおかつ、前記基材の壁厚が $0.01\sim 2.0\text{ mm}$ である、上記〔12〕に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、炭酸エステル生成反応の反応速度を向上させ、炭酸エステルを効率的に製造することが可能である。また、本発明の炭酸エステル製造用触媒構造体は、強固な構造を有しており、長期間の使用を経ても触媒の粉化および脱離が抑制され、優れた触媒効率を維持することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]触媒構造体を有する炭酸エステル製造用装置などの各装置を含む、炭酸エステル製造設備の具体例を概略的に示す図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0015] [1. 炭酸エステル製造用の触媒構造体]

まず、本発明の炭酸エステル製造用触媒構造体の好適な実施形態について説明する。炭酸エステル製造用触媒構造体（以下単に「触媒構造体」ともいう）は、好ましくは水和剤の存在下、二酸化炭素および一価アルコールからの炭酸エステルの生成を触媒する。

[0016] そして、本実施形態に係る炭酸エステル製造用触媒構造体は、基材と、基材の表面の少なくとも一部に形成され、固体触媒およびバインダーを含む触媒層を有する。触媒層における固体触媒は、少なくとも粒子状の酸化セリウムを含む。また、触媒層におけるバインダーは、均一な成分としての酸化セリウムを含む。本実施形態においては、炭酸エステル製造用触媒構造体は、触媒層と基材との間に、無機バインダーからなる中間層を備えている。

以下、炭酸エステル製造用触媒構造体における各部材について、説明する。

[0017] (1. 1. 基材)

基材は、固体触媒を担持するための触媒担持用構造体である。基材の表面上に固体触媒を担持させることにより、粉末状の触媒をそのまま使用する場合と比較して、反応時における反応容器内での固体触媒の偏在が抑制され、発生する反応熱での反応容器内の局所的な温度バラつきを小さくすることができる。このため、本実施形態によれば、生成物である炭酸エステルを高効

率で製造可能である。

さらには、長時間反応を継続させた際に固体触媒の活性が低下した場合でも、反応容器から取り出した後に熱処理などで機能を回復させる再生処理を施すことができ、引き続き長期間に亘って継続使用することが容易となる。また、詳細を後述するように、固体触媒40の成分を調整することにより、触媒機能を長時間、良好に維持することが可能となり、再生処理の頻度を低下させることができる。

[0018] 基材としては、固体触媒を含む触媒層を形成可能であれば、特に限定されず、任意の材質、形状、寸法のものを用いることができる。特に、基材は、一価アルコール、二酸化炭素などの原料化合物の流通経路となる連通孔を有していることが好ましい。基材がこのような連通孔を有することにより、原料としての一価アルコールおよび二酸化炭素の拡散効率が向上するとともに、炭酸エステルおよび副生した水等の生成物の回収が容易となる。さらに、連通孔の表面に触媒層を形成することにより、触媒層と原料としての一価アルコールおよび二酸化炭素との接触面積が大きくなり、炭酸エステルの生成反応の効率が向上する。

[0019] 基材の形状は、例えば、フォーム等の多孔質状、コルゲート状、ハニカム状（モノリス状）、メッシュ状、円柱状、円筒状などでよい。基材は、多孔質状、フォーム状、ハニカム状またはメッシュ状であることが好ましい。これらは、連通孔を備える形状であるため、上述した連通孔を備えることによる効果を好適に得ることができる。特に、基材がハニカム状である場合、基材の物理的強度を優れたものとし、基材の形状安定性を優れたものとしつつ、連通孔の比表面積を比較的、大きなものとすることができる。

[0020] 基材を構成する材料としては、特に限定されないものの、コーゼライト、ムライト、炭化ケイ素、アルミナ、シリカ、チタニア、ジルコニア、セリア等の各種セラミック材料、又は、ステンレス鋼、アルミニウム鋼などの金属材料であることが好ましい。また、これらの材料を組み合わせてもよい。

そして上述の基材の材料のうち、セラミック及び金属材料が好ましく、よ

って基材は、セラミックハニカムまたは金属ハニカム（メタルハニカム）であること、特にセラミックハニカムであることが好ましい。

基材をセラミックで形成すると、触媒層の基材への密着性をより一層、向上させることが可能である。一方、基材の材料として金属、例えば、ステンレス鋼（マルテンサイト系、フェライト系、オーステナイト系、オーステナイト・フェライトの二相系、及び析出強化鋼）などを使用することにより、基材の熱伝導性を向上させることができる。

[0021] 基材として、ハニカム構造体などのセルを有するものを用いる場合、セル壁の厚さは、例えば、 $0.01 \sim 2.0 \text{ mm}$ （約 $0.4 \sim 80 \text{ mil}$ ）であり、 $0.1 \sim 1.5 \text{ mm}$ （約 $4 \sim 60 \text{ mil}$ ）であることが好ましく、 $0.5 \sim 1.3 \text{ mm}$ （約 $2 \sim 50 \text{ mil}$ ）であることがより好ましい。なお、ここに記載の範囲は、基材のセル壁の厚さについてのものであり、基材の表面に触媒層が積層された触媒担持用構造体におけるセル壁の厚さについては、上述の範囲の上限値及び下限値に、後述する触媒層の厚さがそれぞれ加算された値を限界値とする範囲が好ましい。

[0022] セルを有する基材においてその構造を決定する要素としては、上述の材質、形状、セル壁の厚さなどに加え、セル密度も挙げられる。セル密度は、ハニカム構造体における軸線と直交する断面の単位面積あたりのセル（cell）の数で表される。好ましくはハニカム状である基材のセル密度は、 $15 \sim 200 \text{ セル}/\text{cm}^2$ （約 $200 \sim 1300 \text{ セル}/\text{inch}^2$ ）であり、より好ましくは $20 \sim 150 \text{ セル}/\text{cm}^2$ （約 $130 \sim 970 \text{ セル}/\text{inch}^2$ ）であり、さらに好ましくは、 $25 \sim 120 \text{ セル}/\text{cm}^2$ （約 $160 \sim 770 \text{ セル}/\text{inch}^2$ ）あるいは $30 \sim 100 \text{ セル}/\text{cm}^2$ （約 $193 \sim 645 \text{ セル}/\text{inch}^2$ ）であり、特に好ましくは、 $45 \sim 93 \text{ セル}/\text{cm}^2$ （約 $290 \sim 600 \text{ セル}/\text{inch}^2$ ）あるいは $62 \sim 93 \text{ セル}/\text{cm}^2$ （約 $400 \sim 600 \text{ セル}/\text{inch}^2$ ）である。

[0023] （1. 2. 触媒層）

触媒層は、基材の表面の少なくとも一部に形成されている。触媒層は、少

なくとも粒子状の酸化セリウムを含む固体触媒を有しており、二酸化炭素と一価アルコールからの炭酸エステルの生成反応を触媒する。このような触媒層は、基材の連通孔の内壁面に形成されることが好ましい。触媒層は、より好ましくは、二酸化炭素、一価アルコールなどの炭酸エステル生成反応の原料基質が接触し得る全ての表面、例えば連通孔の内壁面などの全ての表面を覆っている。

[0024] 触媒層は、少なくとも固体触媒とバインダーを含む。固体触媒における必須の成分である酸化セリウムは、二酸化炭素と一価アルコールからの炭酸エステルの生成反応における触媒活性に優れている。一方で、酸化セリウムは、一般には粉化しやすいが、本実施形態においては、後述するバインダーにより基材に強固に固定されていることから、離脱が抑制されており、粉化が防止可能である。

[0025] 触媒は、酸化セリウム以外の1種以上の触媒を含んでもよい。このような触媒としては、二酸化炭素と一価アルコールとの反応を触媒するものであればよく、例えば、スズ化合物、タリウム化合物、ニッケル化合物、バナジウム化合物、銅化合物、アルカリ炭酸塩、酸化ジルコニウム、酸化チタン、セリウム以外の希土類元素（特にその酸化物）等が挙げられる。これらのうち、触媒活性が高いことから、酸化ジルコニウムが好ましい。この場合において、酸化セリウムの固体触媒における割合は、例えば5原子量%以上、好ましくは20原子量%以上である。また、酸化セリウムの固体触媒に占める割合は、100原子量%であっても構わない。

[0026] 酸化セリウムの触媒を、炭酸エステルの直接合成反応を連続的に用いると、時間とともに触媒活性が低下し、触媒の再生処理が、比較的、高い頻度で必要とされる場合もあるところ、触媒成分を調整すれば、高い触媒活性が維持され得る。例えば、助触媒成分として、セリウム以外の希土類元素を添加すると、固体触媒の触媒活性が、炭酸エステルの生成反応において長期間にわたり高いままで維持される傾向にある。

[0027] セリウムを除く希土類元素として、スカンジウム、イットリウム、ランタ

ン、プラセオジウム、ネオジウム、プロメチウム、サマリウム、ユウロピウム、ガドリニウム、テルビウム、ジスプロシウム、ホルミウム、エルビウム、ツリウム、イッテルビウム、ルテチウムが挙げられる。これらの希土類元素のうち、ランタン、プラセオジウム、及び、ガドリニウムを固体触媒に添加することが好ましく、特に、ランタンの使用が好ましい。なお、これらの金属元素は、主として酸化物として、固体触媒中に含まれるか、もしくは固体触媒の表層に存在する。

[0028] 固体触媒における助触媒成分、例えば、希土類元素の酸化物の割合は、固体触媒の全体の質量を基準として、0.01～10質量%であることが好ましく、0.05～5.0質量%であることがより好ましく、0.1～2.5質量%であることがさらに好ましく、0.2～2.0質量%、例えば1質量%であることが特に好ましい。

[0029] また、触媒層において固体触媒の担持量は、触媒層の単位面積を基準として15 g/m²以上200 g/m²以下であることが好ましく、20 g/m²以上150 g/m²以下であることがより好ましく、25 g/m²以上100 g/m²以下あるいは25 g/m²以上80 g/m²以下であることが特に好ましい。このような固体触媒を含む触媒構造体においては、触媒反応の反応効率を高めることができる。

これに対し、固体触媒の担持量が15 g/m²未満である場合、触媒構造体による触媒反応の反応効率が十分でない恐れがある。一方で、固体触媒の担持量が200 g/m²超である場合、触媒層の深部への原料基質の拡散が障害となって、反応効率が却って低下する可能性がある。

[0030] このように、固体触媒の担持量と反応効率とが単純な正の相関を有するものではなく、高い反応効率を達成するために適切な固体触媒の担持量の範囲が存在し得る。上述の範囲内の含有量の固体触媒を担持する触媒構造体は、高い原料供給速度でも高い反応性を保持することができ、さらに反応器を比較的小型にすることができる。このような触媒構造体を含むプラントのコストは、低く抑えられ得る。

[0031] 触媒構造体による触媒反応の反応効率などの観点から、触媒層における固体触媒の担持量は、例えば、 10 g/m^2 以上 200 g/m^2 以下、好ましくは 15 g/m^2 以上 150 g/m^2 以下、より好ましくは 15 g/m^2 以上 70 g/m^2 以下、さらに好ましくは 15 g/m^2 以上 30 g/m^2 以下である。

同様に、触媒構造体による触媒反応の反応効率などの観点から、触媒層における酸化セリウムの担持量は、例えば、 10 g/m^2 以上 200 g/m^2 以下、 15 g/m^2 以上 200 g/m^2 以下であり、好ましくは 15 g/m^2 以上 150 g/m^2 以下、より好ましくは 15 g/m^2 以上 70 g/m^2 以下、さらに好ましくは 15 g/m^2 以上 30 g/m^2 以下である。

[0032] 触媒層の厚さは、例えば、 $12\text{ }\mu\text{m}$ ～ $150\text{ }\mu\text{m}$ である。従来品における触媒層の厚みは、概ね、 $5\text{ }\mu\text{m}$ 程度以下であることが多いのに対し、本実施形態の触媒構造体に含まれる触媒層は大幅に厚いといえる。従来、このように大量の固体触媒の反応活性を阻害することなく、担持させることは困難であったが、本実施形態においては、主として後述するバインダーにより、この問題が解決される。触媒層の厚さの平均値は、 $12\text{ }\mu\text{m}$ ～ $180\text{ }\mu\text{m}$ 程度であっても良く、好ましくは、 $15\text{ }\mu\text{m}$ ～ $150\text{ }\mu\text{m}$ 程度、より好ましくは、 $30\text{ }\mu\text{m}$ ～ $100\text{ }\mu\text{m}$ 程度である。

[0033] また、基材の貫通孔に形成される触媒層の厚さについては、通常、その貫通孔の形状に起因して必ずしも均一ではない。しかしながら、ドクターブレード法等により板状の基材上に均一な触媒層を形成し、当該触媒層中の固体触媒の量と厚さに関する相関関係を得ることにより、貫通孔が形成されている場合であっても、担持された固体触媒の重量に基づき基材の触媒層の平均の厚さを、見かけの厚さとして求めることができる。

[0034] 粒子状の触媒の平均粒子径は、特に限定されないが、例えば $0.001\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.005\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $80\text{ }\mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $1.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、より一段と好ましくは、 $3.0\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $15\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。これにより、触

媒の比表面積を比較的大きなものとして触媒反応の効率を向上させるとともに、触媒のバインダーからの離脱を防止することができる。

- [0035] ここで、本明細書中において「平均粒子径」とは、湿式のレーザ回折・散乱法による、体積基準50%粒子径(D50)をいう。また、分散性が悪い等の理由でレーザ回折・散乱法による測定が困難な場合には、走査型電子顕微鏡観察やX線回折測定からの算出、画像イメージング法等の手法を適用することができる。
- [0036] 触媒層は、上述した固体触媒とともに、当該固体触媒を固定するためのバインダーを含む。バインダーは、少なくとも酸化セリウムを含む。バインダーに含まれる酸化セリウムは、粒子状の触媒の活性を阻害することがなく、炭酸エステル生成反応を効率化できる。また、このように、触媒と共通する酸化セリウムを主成分とするバインダーを用いた触媒層によれば、炭酸エステル生成反応に伴って生じ得る副反応を抑制することができる。
- [0037] バインダーを含む触媒層においては、触媒を比較的多量に担持させることが可能である。また、バインダーにより、酸化セリウムを含む固体触媒を基材に強固に固定することが可能となり、反応中における固体触媒の離脱や剥離が抑制される。このようなバインダーを含む触媒層を有する触媒構造体は、高い活性を維持したまま、長期間にわたり使用することができる。また、無機バインダーを用いると、反応温度や再生処理温度が比較的、高温になっても、触媒層が変質することなく、触媒層と基材との間の密着性を高く維持することが可能である。
- [0038] バインダーは、酸化セリウム以外の成分、例えば、シリカなどを含んでいてもよい。シリカの種類は、特に限定されず、任意の化合物を前駆体として形成されるシリカであることができる。また、これらのシリカは、非晶性であってもよいし結晶性であってもよい。さらに、バインダーには、若干量のアルミナ、マグネシウム、カルシウム、バインダーの製造工程にて混入し得る不純物の成分などが含まれていてもよい。このように、バインダーは有機化合物を含まないことが好ましく、無機バインダーともいえる。

- [0039] バインダーに含まれる酸化セリウムの割合は、触媒層の全重量を基準として、好ましくは1.0～10質量%であり、より好ましくは2.0～8.0質量%あるいは3.0～7.0質量%であり、さらに好ましくは3.0～5.0質量%である。触媒層にてバインダーとして含まれる酸化セリウムの量が多すぎると、圧損が増える可能性があり、また、少なすぎるとバインダー能力が不十分となり得る。
- [0040] また、バインダーの全重量を基準とするバインダー中の酸化セリウムの割合は、好ましくは20質量%以上あるいは30質量%以上であり、より好ましくは50質量%以上あるいは70質量%以上であり、さらに好ましくは80質量%以上あるいは90質量%以上である。バインダーは、さらに好ましくは本質的に酸化セリウムからなり、特に好ましくは酸化セリウムのみからなる。
- [0041] バインダーにおける酸化セリウムは、触媒粒子の酸化セリウムとは異なり、特定の粒子が視認できない均一な成分としてバインダー中に存在する。すなわち、バインダーにおける均一な成分としての酸化セリウムは、微粒子として存在しておらず、拡大して観察した場合においても粒子として存在しないことが確認される状態で、バインダー中に存在する。このことは、例えば、詳細を後述するバインダーを製造する工程で用いられる、バインダー原料の混合液において、酢酸セリウムが完全に水などに溶解して均一な成分となっていることから明らかである。
- [0042] バインダーの中の固形成分の粒子の比表面積は、特に限定されないが、例えば $1\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、好ましくは $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上 $500\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることができる。バインダーの比表面積が上記の範囲であることにより、バインダー中における二酸化炭素および一価アルコールの拡散速度を十分なものとし、固体触媒の表面上における反応を促進させることができるとともに、固体触媒をより一層強固に触媒層に固定させることができる。比表面積は、BET法により測定することができる。
- [0043] 触媒層におけるバインダーの中の固形成分の担持量は、例えば $1\text{ g}/\text{m}^2$ 以

上 100 g/m^2 以下、より好ましくは 1 g/m^2 以上 40 g/m^2 以下である。これにより、固体触媒の露出面積を大きくして反応効率を向上させることができるとともに、固体触媒を強固に基材に固定することができる。

[0044] 触媒層において、バインダーの中の固形成分は、固体触媒 1 g に対し、例えば 0.01 g 以上 5 g 以下、好ましくは 0.10 g 以上 1.0 g 以下の割合で含まれる。これにより、固体触媒の露出面積を大きくして反応効率を向上させることができるとともに、固体触媒を強固に基材に固定することができる。

[0045] バインダー中の固形成分は、バインダー中に意図的に導入された無機酸化物粒子やバインダー固化物を意味する。無機バインダー中の固形成分の質量割合は、無機バインダーのみを乾燥、硬化させた後の残渣分の質量を、乾燥、硬化前の無機バインダー質量で除すことで求められる。従って、無機バインダー中の固形成分の質量は、（固形成分の質量割合） $\times$ （無機バインダー塗布質量）で算出することができる。

[0046] （1. 3. 中間層）

基材と触媒層との間に、中間層を設けてもよい。中間層は、例えば、上述のバインダーを形成する成分、例えば、酸化セリウムなどを含む。このように、固体触媒を含む触媒層と基材との間に無機バインダーを主成分とする、あるいは無機バインダーからなる中間層が形成されることにより、触媒層の基材への密着性がより一層向上し、固体触媒の触媒構造体からの離脱が防止される。また、このような中間層を備えることにより、触媒層との密着性が本来は低い材質の基材、例えばメタル基材などを使用した場合であっても、触媒層と基材との間の密着性を十分なものとすることができる。

ただし、圧損の増加、触媒と異なる成分により生じ得る副反応、目的としない副生成物の発生などを確実に防止すべく、中間層を設けなくてもよい。

また、触媒層に含まれるバインダーと中間層を形成するバインダーとは、その成分において異なってもよいし、同一であってもよい。

[0047] 中間層においてバインダーの中の固形成分の担持量は、例えば 1 g/m^2 以

上 100 g/m^2 以下、より好ましくは 10 g/m^2 以上 50 g/m^2 以下である。以上の範囲により、中間層の凝集破壊を防止しつつ、触媒層と基材との間の密着性をより一層向上させることができる。

[0048] 上述の本実施形態に係る炭酸エステル製造用触媒構造体においては、酸化セリウムを含むバインダーにより、比較的多量の固体触媒が触媒層において強固に固定されている。そして、バインダーは、固体触媒による触媒反応を阻害しない。このような炭酸エステル製造用触媒構造体を用いて炭酸エステルを製造する際には、炭酸エステルの生成反応の効率が優れている。また、固体触媒は、無機バインダーなどにより強固に基材に固定されていることから、炭酸エステル製造用触媒構造体からの離脱が防止されており、固体触媒の粉化も防止される。

[0049] このような炭酸エステル製造用触媒構造体は、工業プロセスにおいて求められる早い液流速下での反応においても、高い反応効率を得ることができる。また、固体触媒の離脱、粉化が防止されていることから、工業プロセスにおいて求められる過酷な環境下においても、繰り返しの使用が可能であり、耐久性に優れる。

[0050] 以上、本実施形態に係る炭酸エステル製造用触媒構造体について説明したが、本発明は、上記の実施形態に限定されるものではない。

例えば、上述の実施形態と異なる炭酸エステル製造用触媒構造体は、基材上に触媒層を備えていて、バインダーを主成分とする中間層が省略されていてもよい。このように、中間層を省略した場合であっても、酸化セリウムなどを含むバインダーにより、触媒層中の固体触媒は、十分に固定されており、炭酸エステル製造用触媒構造体からの離脱、およびこれに伴う粉化が防止されている。

[0051] なお、触媒層と中間層との境界は、光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡、EDS（エネルギー分散型X線分光器）による元素分析等により観察することができる。

また、触媒層中の固体触媒の担持量は、触媒層中の金属成分（例えば、セ

リウム)の存在割合を元素分析により同定することにより、触媒層の面積と触媒層全体の担持質量を基に算出することができる。具体的には、固体触媒の成分が酸化セリウムの場合、以下の式(1)で求められる。

$$\begin{aligned} \text{(固体触媒の担持量)} = & [\text{(触媒層の質量)} \times \text{(触媒層中のセリウムの質量割合)} \times \text{(酸化セリウム質量) / (セリウム質量)}] / \text{(触媒層面積)} \cdots \\ & \cdot (1) \end{aligned}$$

また、この値は、固体触媒が存在する部分の基材の単位面積における、固体触媒の質量と同義であり、中間層の有無によらず、求めることができる。

[0052] 金属成分を同定する元素分析法としては、走査型高周波誘導結合プラズマ法(ICP)を用いることができる。触媒層と中間層とにおけるバインダーの担持量は、触媒層や中間層を形成するために用いたバインダー中の固形成分割合を、上記の元素分析による金属成分割合から同様に算出することが可能である。ここで、触媒層面積とは、固体触媒(触媒層)が塗布(形成)されている部分の面積を指し、例えば、基材がハニカム形状で、外周部を触媒層で塗布しない場合、内部の連通孔を形成するとともに触媒層が塗布されている基材全体の表面積とする。ここで、中間層がある場合も、固体触媒の担持量は同一の考え方で求められる。

[0053] [2. 炭酸エステル製造用触媒構造体の製造方法]

次に、本実施形態に係る炭酸エステル製造用触媒構造体の製造方法について説明する。

[0054] まず、基材及び触媒層を形成するための触媒層形成用混合液を用意する。触媒層形成用混合液は、適当な液性媒体、例えば水やアルコールに、固体触媒、バインダーの材料としての酸化セリウムの前駆体などを溶解または分散させることにより得られる。

[0055] 次に、基材の表面上に触媒層を形成する。具体的には、以下のように、基材の表面上に触媒層形成用混合液を付与し、これをまずは乾燥、硬化させることにより触媒層を生じさせる。

触媒層形成用混合液の付与は、いかなる方法で行ってもよく、例えばバー

コーター、ドクターブレード、ロールコーター、コンマコーター、ダイコーティング、グラビアコーティング、スピンコーティング、スリットコーティング等による塗工、インクジェット、噴霧、浸漬等により行うことができる。特に、基材が貫通孔を有する場合、浸漬によること、具体的には触媒層形成用混合液に基材を浸漬させることが好適である。なお、触媒層の膜厚を増加させるために、触媒層形成用混合液の付与を複数回、繰り返し行なってもよい。

[0056] 基材として金属を用いる場合など、基材と触媒層との密着性が十分でないことが予想される場合、触媒層を形成する前に、以下の前処理工程を行うことが好ましい。前処理工程においては、例えば、基材表面の油分を除去するためにアルコールやアセトン等の揮発性のある有機溶剤で基材を洗浄、乾燥させ、その後、基材をアルカリ性水溶液へ浸漬して水洗、乾燥させる。その後、基材を酸性水溶液へ浸漬して水洗、乾燥させる。あるいは、基材の表面に対して、薬液処理、熱処理あるいはプラズマ処理、UV処理、コロナ処理を施してもよい。

[0057] 基材の表面に塗布した触媒層形成用混合液の乾燥温度は、液性媒体が除去可能な温度であればよく、媒体の沸点などに応じて適宜、設定可能であり、例えば60℃以上200℃以下であり、好ましくは70℃以上160℃以下、より好ましくは80℃以上120℃以下である。また、乾燥時間も、適宜、目的とされる乾燥状態などに応じて調整される。

[0058] 触媒層形成用混合液に含まれる酸化セリウムの前駆体の種類については、後述する焼成工程の後に酸化セリウムになる原料であれば特に限定されないものの、酸化セリウム前駆体の具体例として、以下の化合物が挙げられる。例えば、塩化セリウム等のハロゲン化物；硝酸第一セリウム（硝酸セリウム）、硫酸セリウム等の無機塩類；酢酸セリウム、2-エチルヘキサン酸セリウム（ I I I ）等のカルボン酸塩；水酸化セリウム；セリウムにアセチルアセトン、アルコキシド（メトキシド、エトキシド、 tert -ブトキシドなど）など配位子が配位した錯体化合物（例えば、セリウム（ I I I ）トリア

セチルアセトナート)などが挙げられる。これらの酸化セリウム前駆体のうち、焼成後にバインダーとして触媒粒子を固定する接着作用に優れるといった観点から、硫酸セリウム、硝酸セリウム、酢酸セリウムが好ましく、酢酸セリウムが特に好ましい。

このように、酢酸セリウムなどの酸化セリウム前駆体に由来するバインダーを用いることで、固体触媒と異なる成分、例えば、アルミナなどに起因する副反応を抑制し、主反応を十分に効率化させることができる。

[0059] 上述の触媒層形成用混合液から酸化セリウムを生じさせるために、基材への塗布後の混合液を焼成させる。すなわち、触媒層に含まれるバインダーを生成させるための工程には、混合液に含まれる酸化セリウム前駆体などを焼成させる工程を行う。

このように、バインダーを始めとする触媒層を硬化させるための焼成工程の温度は、混合液の成分等に応じて適宜、設定可能であり、例えば200℃以上900℃以下であり、好ましくは300℃以上800℃以下、より好ましくは400℃以上700℃以下あるいは450℃以上750℃以下であり、さらに好ましくは500℃以上700℃以下あるいは550℃以上750℃以下である。

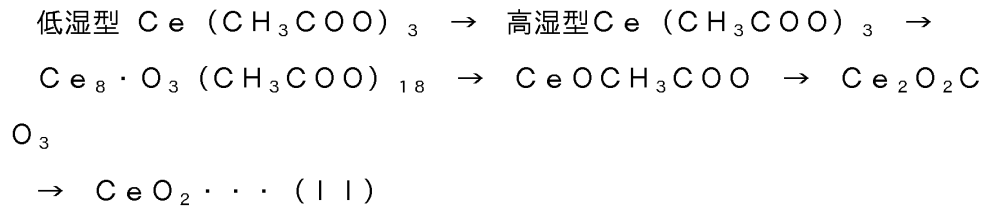
また、焼成工程の時間もまた適宜、調整され得るものの、例えば、10分以上10時間以下であり、好ましくは30分以上7時間以下、より好ましくは1時間以上5時間以下である。

焼成工程にて、基材に塗布した混合液を焼成させる前に、混合液を乾燥させてもよい。乾燥は、例えば送風によって行われ、乾燥温度は、例えば40℃以上200℃以下であり、好ましくは50℃以上150℃以下、より好ましくは60℃以上120℃以下あるいは65℃以上130℃以下である。乾燥温度は、さらに好ましくは、70℃以上110℃以下あるいは80℃以上120℃以下である。

混合液の乾燥時間もまた適宜、調整され得るものの、例えば、1分以上30分以下であり、好ましくは3分以上20分以下、より好ましくは5分以上

15分以下である。

[0060] 焼成によって、例えば酢酸セリウムである前駆体に由来する酸化セリウムが形成される反応は、以下の概略的な式(11)に沿って進行するものと考えられる。



このように、バインダーを生成させる工程の主なプロセスである焼成における前駆体の熱分解によって酸化セリウムが生じる。焼成工程により得られるバインダーにおいて、酸化セリウムは、粒子状の触媒として酸化セリウムとは異なり、明確な形状を有しておらず、バインダーにおける均一な一つの成分として存在する。このような均一な成分としての酸化セリウムは、触媒のセリウム粒子の隙間を埋めるようにしてバインダー中に含まれている。

[0061] 触媒構造体に中間層を設ける場合においては、例えば、以下の工程がさらに必要となり得る。上述の基材及び触媒層形成用混合液に加え、中間層を形成するためのバインダー原液を用意する。バインダー原液は、適当な液性媒体、例えば水やアルコールに、バインダーの材料、例えば、酸化セリウムの前駆体などを溶解または分散させることにより得られる。なお、バインダー原液におけるバインダーの材料の濃度は特に限定されず、バインダー原液の基材への付与方法に応じて適宜、設定することができる。

[0062] そして触媒層を形成する前に、基材上に中間層を形成する。具体的には、基材上に上述のバインダー原液を付与し、乾燥、硬化することにより中間層が得られる。バインダー原液の付与は、いかなる方法で行ってもよく、例えばバーコーター、ドクターブレード、ロールコーター、コンマコーター、ダイコーティング、グラビアコーティング、スピンコーティング、スリットコ

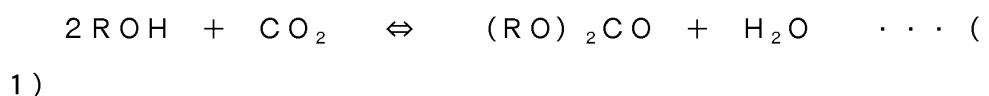
ーティング等による塗工、インクジェット、噴霧、浸漬等により行うことができる。特に、基材が貫通孔を有する場合、浸漬が、具体的にはバインダー原液に基材を浸漬させることが好適である。なお、中間層の膜厚を増加させるために、バインダー液の付与を複数回、繰り返し行なってもよい。

[0063] 次いで、基材上に付与されたバインダー原液を乾燥、硬化させ、中間層を形成する。乾燥のための条件は、上述の基材上の触媒層形成用混合液の乾燥条件と同様とすることができる。なお、基材として金属を用いる場合など、基材と中間層との密着性が十分でないことが予想される場合、中間層を形成する前に、上述の触媒層の形成に先立って行われる前処理工程と同様の前処理工程を行ってもよい。

[0064] [3. 炭酸エステルの製造方法]

次に、炭酸エステルの製造方法について、好適な実施形態に基づき説明する。本実施形態に係る炭酸エステルの製造方法は、上述の触媒構造体の存在下、一価アルコールおよび二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する工程を有する。

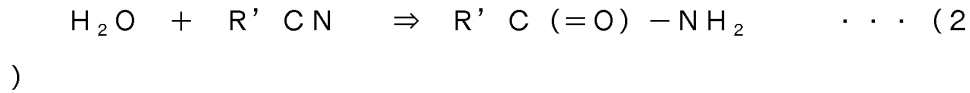
[0065] 本実施形態に係る炭酸エステルの製造方法の説明に先立ち、本方法において生じる反応の機構について説明する。まず、触媒構造体に含まれる触媒層は、以下の式(1)で表される一価アルコールと二酸化炭素との反応を触媒する。



[0066] ここで、触媒構造体の固体触媒の触媒機構としては、塩基性点上で $\text{R}-\text{O}-\text{M}$ (M は固体触媒)の形でアルコールが解離吸着し、 CO_2 との間で $\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}\cdots\text{M}$ を形成し、他方、酸性点上では $\text{H}-\text{O}-\text{R}\cdots\text{M}$ の形でアルコールが吸着し、両吸着種の間で $\text{R}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$ が生成される機構が考えられる。

[0067] 上記の式(1)で表される反応は可逆反応である。したがって、副生する水が存在する場合、生成した炭酸エステルと再度反応し、一価アルコールと

二酸化炭素とに戻る。このため、副生した水を除去するために、水和剤を用いて以下の式（２）で表される水和反応を行うことが好ましい。



水和剤としては、後述するように、上記式（２）にて示されるシアノ基含有の化合物などが用いられる。

[0068] 以上の式（２）で表される反応により水が除去される結果、式（１）における逆反応が抑制され、炭酸エステルの生成反応が促進される。なお、理由は明らかではないが、固体触媒は、上記の式（２）の水和反応についても触媒活性を有していると考えられる。以上、本方法において生じる反応の機構について説明した。

[0069] 上述したように、本実施形態に係る炭酸エステルの製造方法は、上述の触媒構造体および水和剤の存在下、一価アルコールおよび二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する工程を有する。

具体的には、反応容器中に触媒構造体を設置し、反応容器中に水和剤、一価アルコールおよび二酸化炭素を導入することにより、炭酸エステルの反応が行われる。

[0070] 一価アルコールとしては、第一級アルコール、第二級アルコールおよび第三級アルコールから選択される１種または２種以上の化合物を用いることができる。

具体的には、一価アルコールとして、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、*n*-ペンチルアルコール、*n*-ヘキサノール、２-ヘキサノール、３-ヘキサノール、ヘプタノール、ヘキサノール、フェノール等が挙げられる。

一価アルコールの種類は、目的とする炭酸エステルの化学構造や、得られる炭酸エステルの使用方法に合わせて適宜選択することができる。

[0071] 任意の成分である水和剤としては、水と反応して水を除去可能であれば特に限定されないが、上記式（２）で示したようにシアノ基含有化合物が挙げられ、１種を単独でまたは２種以上で組み合わせて用いることができる。具体的には、例えばアセトニトリル、シアノエタン、１－シアノプロパン、２－シアノプロパン、シアノエチレン、フェニルアセトニトリル、ベンゾニトリル、２－シアノピリジン、２－シアノピラジン、２－シアノピリミジン、チオフェン－２－カルボニトリル、２－フルオニトリル（２－シアノフラン）等が挙げられる。特に、水の除去効率、すなわち水和反応速度の観点から２－シアノピリジンが好ましい。

水和剤の使用量は、一価アルコールの使用量に応じて設定することができる。例えば、水和剤は、使用される一価アルコール１モルに対し０．０１モル以上２モル以下、好ましくは０．１モル以上０．５モル以下である。

[0072] 炭酸エステルの生成反応の温度としては、特に限定されないが、５０℃以上３００℃以下とすることが好ましい。反応温度が５０℃未満の場合は、その反応基質の種類によっては、反応速度が低く、炭酸エステル合成反応、水和剤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場合がある。また反応温度が３００℃を超える場合は、各反応の反応速度は高くなるが、その反応基質の種類によっては、炭酸エステルや水和反応により得られるアミドのモノマーが他のモノマーに変性したり、高分子化を起こしやすくなるため、炭酸エステルの収率が低くなる場合がある。反応温度は、さらに好ましくは１００℃以上２００℃以下である。但し、この反応温度は固体触媒の種類や量、原料（一価アルコール、水和剤）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。

[0073] 反応圧力としては、特に限定されないが、０．１ＭＰａ以上２０ＭＰａ以下（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傾向がある。また反応圧力が２０ＭＰａを超えると、水和剤の種類に

よっては、水和剤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場合がある。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0.1 MPa以上10 MPa以下（絶対圧）であることがより好ましい。

[0074] 反応時間としては特に限定されず、反応基質（原料）の種類や水和物の種類、さらに副生物の生成速度に応じて適宜設定できるが、例えば5分以上24時間以下、好ましくは15分以上8時間以下、さらに好ましくは30分以上6時間以下である。なお、連続式の反応装置を用いる場合、原料の流速を考慮して、原料が反応容器内に導入されてから反応容器から排出されるまでの時間の合計を反応時間（滞留時間）とすることができる。また、触媒構造体に反応基質を循環させて反応を行う場合、循環流量は以下の式（3）で表される空間速度で定義される。

$$\text{空間速度（毎分）} = \text{循環流量（m}^3\text{/分）} \div \text{触媒構造体の体積（m}^3\text{）} \cdots (3)$$

[0075] 空間速度の値としては特に限定されないが、例えば毎分0.005以上5000以下、好ましくは毎分0.05以上500以下、さらに好ましくは毎分0.5以上50以下である。空間速度が小さすぎる場合は、CO₂が触媒構造体通過前に消費されるため反応効率が悪くなり、副反応が増える可能性がある。一方、空間速度が大きいほどポンプのサイズが大きくなり、エネルギー効率が悪くなる恐れがある。原料を含む反応基質を、上述の範囲、例えば0.005以上5000以下の空間速度（毎分）で炭酸エステル製造用装置に循環させる工程により、炭酸エステルを効率的に製造できる。

[0076] 以上により、炭酸エステルを効率よく生産することができる。また、本実施形態においては、上述した本実施形態に係る触媒構造体を用いていることから、固体触媒の触媒構造体からの離脱および粉化が防止されている。したがって、工業プロセスにおいて求められる過酷な環境下においても、触媒構造体を繰り返し使用することができる。さらに、触媒成分の調整によって固

体触媒の活性を長時間にわたりより良好に維持することもできる。

[0077] [4. 炭酸エステル製造用装置]

次に、炭酸エステル製造用装置について、好適な実施形態に基づき説明する。炭酸エステル製造用装置は、上述の炭酸エステル製造用触媒構造体を含む。例えば、炭酸エステル製造用装置は、筐体（ケーシング）を有する。筐体は、例えば、SUS管等で形成され、筐体の内部に炭酸エステル製造用触媒構造体が収納される。炭酸エステル製造用装置は、複数の炭酸エステル製造用触媒構造体を有することが好ましく、これらの炭酸エステル製造用触媒構造体は、例えば直列に配置される。

[0078] 炭酸エステル製造用装置は、炭酸エステル製造用触媒構造体に炭酸エステル製造のための原料である一価アルコールと二酸化炭素を供給可能な供給路を備えていることが好ましい。

このような供給路を介して上述の原料が炭酸エステル製造用装置に供給されると、炭酸エステル製造用触媒構造体の内部で炭酸エステル生成反応が進行する。そして、炭酸エステル生成反応により生じた炭酸エステルは、未反応の原料等とともに、排出路を通り、炭酸エステル製造用装置の外に排出されることが好ましい。

[0079] 炭酸エステル生成反応の温度を調整するために、炭酸エステル製造用装置には熱媒流体が供給されることが好ましい。熱媒流体により、炭酸エステル製造用触媒構造体の昇温、及び、反応温度の調整が可能となる。このため、炭酸エステル製造用装置には、好ましくは、熱媒流体を供給する熱媒体供給管が設けられており、熱媒体供給管の入口から炭酸エステル製造用装置に供給された熱媒流体は、例えば、出口を介して炭酸エステル製造用装置の外部に排出される。その後、熱媒流体は、例えば、所定の温度に調整された後、熱媒体供給管の入口を介して再び炭酸エステル製造用装置に供給される。

[0080] なお、炭酸エステル製造用装置の形態は、上述のものに限定されない。例えば、上述の供給路を介して供給される原料を含む流体の流量を大きくするために、炭酸エステル製造用装置を大型化に適した形状に設計しても良い。

このように、炭酸エステル製造用装置のサイズが大きくなる場合は、炭酸エステル製造用触媒構造体を並列に配列したものを一体とした一体型構造体を高さ方向に直列に配置することもある。このような構造を有する炭酸エステル製造用装置においては、長期間の運転後に、劣化したと考えられる触媒構造体が配置されている一体型構造体のみの交換が容易となり、触媒にかかる装置の運転費用を最小にできる。炭酸エステル製造用触媒構造体を並列に配列したものを一体とした構造体には、流体が必ず触媒構造体を通過できるようにするためのシール構造を施すことが好ましい。また、炭酸エステル製造用装置内における流体の流動の均一性を確保するために、炭酸エステル製造用触媒構造体を並列に配列したものを一体とした構造体を高さ方向に直列に配置する際に、一段毎に空間を確保することが好ましい。炭酸エステル製造用装置断面に密に触媒構造体を配置して装置を最小化するために、例えば、直方体形状の触媒構造体を採用してもよい。このように、直方体形状の触媒構造体を用いると、炭酸エステル製造装置の断面に複数の触媒構造体を密集させることができ、収納スペースのロスを最小化できる。ただし、触媒構造体の形状もまた特に限定はされず、触媒構造体は、直方体形状以外の形状であっても良い。また、触媒構造体は、多孔質状、フォーム状、ハニカム状またはメッシュ状の構造を有することが好ましい。

[0081] 一体型構造体は、筐体の一部であって複数の触媒構造体を支持するための固定板を含むことが好ましい。このような固定板には、例えば、触媒構造体の外形に対応した枠が形成されている。触媒構造体は、好ましくは枠に嵌め込まれて、着脱自在に固定される。

また、このような触媒構造体の代わりに、触媒の担持されていない直方体ハニカム状の構造体を一体型構造体に加えても良い。このように、直方体状のハニカム構造を有するものの、触媒が担持されていない構造体は、炭酸エステル製造用装置に含まれる触媒の総量が過剰になることを防止するために採用され得る。数十個の触媒構造体、例えば、30～40個ほどの触媒構造体を含む一体型構造体において、1、2個等の若干数の触媒が担持されてい

ない構造体を配置することにより、触媒の分布量を適切なレベルに調節でき、副生物の生成量を抑えることができる。

[0082] なお上述のように、触媒構造体が直列のみならず並列に配置されている構造、すなわち、複数の触媒構造体を並列に並べた一体型構造体が複数、直列に配置された構造を有する炭酸エステル製造用装置は、原料を含む流体の流量が、例えば、 $500\text{ m}^3/\text{h}$ 以上、好ましくは、 $550\text{ m}^3/\text{h}$ 以上となる反応系において好適に用いられる。また、これらの値よりも小さい流量の流体を供給する場合、例えば、10個以下の触媒構造体を直列にのみ並べた炭酸エステル製造用装置が用いられる。

[0083] [5. 炭酸エステル製造設備]

次に、上述の炭酸エステル製造用装置などを備えた炭酸エステル製造設備について、好適な実施形態に基づき説明する。図1に例示されるように、炭酸エステル製造設備100は、例えば、炭酸エステル製造用装置60、炭酸エステル製造用装置60に原料を供給する原料の供給系、生成された炭酸エステルを回収する回収系などを含む。

[0084] 原料の供給系としての CO_2 貯留設備72の内圧を CO_2 昇圧用ポンプ73によって上昇させると、 CO_2 貯留設備72内の二酸化炭素がバッファータンク74に供給される。一方、原料槽76にて貯留されていた原料である液体の一価アルコール、及び2-シアノピリジンなどの水和剤が、原料投入用ポンプ78によって原料槽76からバッファータンク74に供給される。このように、別系統でバッファータンク74に供給された二酸化炭素と一価アルコール等が、バッファータンク74で混合される。混合液は、第1フィルター80を介して炭酸エステル製造用装置60に供給される。

[0085] 炭酸エステル製造用装置60では、炭酸エステル製造用触媒構造体（図示せず）により炭酸エステル生成反応が促進され、原料である一価アルコールの種類に応じた炭酸エステルが生成される。こうして生じた炭酸エステルは、第2フィルター82を介して回収系に供給される。回収系では、炭酸エステルを含む液体と、未反応の原料である一価アルコールと2-シアノピリジ

ンなどの水和剤を含む液体とが分離される。そして反応液循環用ポンプ84の作用により、炭酸エステルを含む液体は抜液用ポンプ86に送られ、一価アルコールなどを含む液体はバッファータンク74に戻される。抜液用ポンプ86において、炭酸エステル以外の液体が除去され、純度の高い炭酸エステルが製造される。

実施例

[0086] 以下、実施例及び比較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及び比較例に限定されない。

[0087] <製造例1：酸化セリウムの触媒構造体の製造例>

触媒としての酸化セリウム（ソルベイ・スペシャルケム・ジャパン製、HSA-20SP、 CeO_2 粉末、平均粒径約 $10\mu\text{m}$ ）700g、バインダー原料としての酢酸セリウム水和物（ $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ ）70g、イオン交換水700gをボールミルに投入し、30分間、粉碎した。得られた粉碎物に、イオン交換水500gを加え、スラリー（s）を得た。

前述のスラリー（s）に、コーージェライト質ハニカム（セラミックハニカム）を浸漬し、全体が浸かったことを確認した後、引き上げ、エアブローし、 100°C で乾燥後、 600°C で焼成して、触媒構造体（a）を得た。

尚、ここで用いたセラミックハニカムは、コーージェライト質ハニカムであり、日本ガイシ株式会社製の触媒用セラミック担体「ハニセラム」（登録商標）である。セラミックハニカムのセル密度は 400cps i （ $400\text{セル}/\text{inch}^2=62\text{セル}/\text{cm}^2$ ）、壁厚は4.5ミルコア（ $114\mu\text{m}=0.114\text{mm}$ ）であり、抜きドリルと切断機を用いて直径 $40\text{mm}\times$ 長さ 50mm のサイズとなるように購入品を切り出して得たセラミックハニカムを使用した。

[0088] 前述の触媒構造体（a）を再度、前述のスラリー（s）に浸漬し、全体が浸かったことを確認した後、引き上げ、エアブローし、 100°C で乾燥後、 600°C で焼成して、触媒構造体（b1）を得た。

得られた触媒構造体（b1）には、触媒としての粒子状の酸化セリウムが

、5. 1 g／ハニカム構造1個、即ち、81 g／L（体積当たりの担持質量）、28 g／m²（幾何学表面積当たり（触媒層の単位面積当たり）の担持質量）、担持していた。

また、触媒構造体（b1）に含まれるバインダーは、原料の酢酸セリウム水和物（Ce（CH₃CO₂）₃・1H₂O）に由来する酸化セリウム（CeO₂）のみで形成されていた。

また、触媒構造体（b1）と同様の製法で触媒構造体を作成したところ、触媒としての粒子状の酸化セリウムが、5. 4 g／ハニカム構造1個、即ち、85 g／L（体積当たりの担持質量）、30 g／m²（幾何学表面積当たりの担持質量）、担持した触媒構造体（b2）も得られた。

[0089] <製造例2>

セラミックハニカムのセル密度を、600 c p s i（600セル／i n c h²=93セル／c m²））のものに替えた他は、実施例1と同様にして触媒構造体（c）を得た。

得られた触媒構造体（c）には、触媒としての粒子状の酸化セリウムが、5. 0 g／ハニカム構造1個、即ち、80 g／L（体積当たりの担持量）、27 g／m²（幾何学表面積当たりの担持量）、担持していた。

[0090] <製造例3>

前述の触媒構造体（c）を再度、前述のスラリー（s）に浸漬し、全体が浸かったことを確認した後、引き上げ、エアブローし、100℃で乾燥後、600℃で焼成して、触媒構造体（d）を得た。

得られた触媒構造体（d）には、触媒としての粒子状の酸化セリウムが、8. 6 g／ハニカム構造1個、即ち、137 g／L（体積当たりの担持量）、39 g／m²（幾何学表面積当たりの担持量）、担持していた。

[0091] <製造例4>

前述の触媒構造体（d）を再度、前述のスラリー（s）に浸漬し、全体が浸かったことを確認した後、引き上げ、エアブローし、100℃で乾燥後、600℃で焼成して、触媒構造体（d）を得た。

得られた触媒構造体 (e) には、触媒としての粒子状の酸化セリウムが、
15.6 g / ハニカム構造 1 個、即ち、248 g / L (体積当たりの担持量)
)、71 g / m² (幾何学表面積当たりの担持量)、担持していた。

[0092] <比較製造例 1 : アルミナの触媒構造体の製造例>

触媒としての酸化セリウム (ソルベイ・スペシャルケム・ジャパン製、H
SA-20SP、CeO₂粉末) 700 g、バインダー原料としてのアルミナ
粉末 21 g、イオン交換水 700 g をボールミルに投入し、30 分間、粉碎
してスラリー (n) を得た。

前述のスラリー (n) に、コーージェライト質ハニカム (セラミックハニカ
ム) を浸漬し、全体が浸かったことを確認した後、引き上げ、エアブローし
、100℃で乾燥後、600℃で焼成して、触媒構造体 (e) を得た。

尚、ここで用いたセラミックハニカムは、製造例 1 にて用いたものと同様
である。

前述の触媒構造体 (e) を再度、前述のスラリー (n) に浸漬し、全体が
浸かったことを確認した後、引き上げ、エアブローし、100℃で乾燥後、
600℃で焼成して、触媒構造体 (f 1) を得た。

得られた触媒構造体 (f 1) には、触媒としての粒子状の酸化セリウムが
、4.2 g / ハニカム構造 1 個、即ち、67 g / L (体積当たりの担持量)
、23 g / m² (幾何学表面積当たりの担持量)、担持していた。

[0093] <比較製造例 2>

前述の触媒構造体 (f 1) を再度、前述のスラリー (n) に浸漬し、全体
が浸かったことを確認した後、引き上げ、エアブローし、100℃で乾燥後
、600℃で焼成して、触媒構造体 (f 2) を得た。

得られた触媒構造体 (f 2) には、触媒としての粒子状の酸化セリウムが
、8.3 g / ハニカム構造 1 個、即ち、132 g / L (体積当たりの担持量)
)、46 g / m² (幾何学表面積当たりの担持量)、担持していた。

[0094] <実施例 1>

製造例 1 で得られた触媒構造体 (b 1) 及び (b 2) を用いて、以下の条

件で炭酸エステルを製造した。結果を表 1 に示す。

・ 装置：流通連続反応装置（図 1 参照）

・ 仕込みモル比：

（1-プロパノール（PrOH））／（2-シアノピリジン（2-CP））
／（触媒（CeO₂））＝600／100／1

・ 循環流量：720 mL／分

・ 滞留時間：4 h

・ 反応圧力：2.0 MPa

・ 反応温度：132℃

・ 触媒構造体：合計 2 個使用（合計触媒担持量；10.5 g）

[0095] <実施例 2～6、比較例 1 及び 2>

表 1 に示すように反応条件を変更した他は、実施例 1 と同様にして炭酸エステルを製造した。結果を表 1 に示す。

[0096]

[表1]

	実施例 1 (b.1) 及び (b.2)	実施例 2 (b.1) 及び (b.2)		実施例 3 (c)		実施例 4 (d)		実施例 5 (e)		実施例 6 (f.1) 及び (f.2)	
		製造例 1/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 1/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 2/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 2/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 3/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 3/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 4/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 4/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 5/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック	製造例 6/ 酸化セリウム (酢酸セリウム由来) セラミック
触媒構造体	触媒担持体	ハニカム/400cpsl	ハニカム/400cpsl	ハニカム/600cpsl	ハニカム/600cpsl	ハニカム/600cpsl	ハニカム/600cpsl	ハニカム/600cpsl	ハニカム/600cpsl	ハニカム/400cpsl	ハニカム/400cpsl
	触媒担持体の成分	5.1	5.4	5.1	5.4	5.1	5.4	5.1	5.4	5.1	5.4
	触媒担持体の材料	81	85	81	85	81	85	81	85	81	85
触媒担持量	幾何学表面積当りの担持質量 (g/m ²)	28	30	28	30	28	30	28	30	28	30
	合計触媒担持質量 (g)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)	10.5 g (2個)
	一箱アルコール	1-プロパノール	1-プロパノール	1-プロパノール	1-プロパノール	1-プロパノール	1-プロパノール	1-プロパノール	1-プロパノール	1-プロパノール	1-プロパノール
炭酸エステル 生成反応の条件	水和剤	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン	2-シアノピリジン
	Co ₂ /2-シアノピリジン/1-プロパノール (mol比)	1/100/600	1/100/600	1/100/600	1/100/600	1/100/600	1/100/600	1/100/600	1/100/600	1/100/600	1/100/600
	反応圧力 (MPa)	2.0	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
	反応7時間目の触媒エステルの収率 (mol %)	43.2	35.2	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6	36.6
炭酸エステル 生成反応の条件	反応7時間目の副生成物/炭酸エステル (mol %)	0.74	1.39	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07	1.07

[0097] 表 1 の結果から明らかであるように、酢酸セリウムに由来する酸化セリウムをバインダーとして用いた実施例においては、目的化合物である炭酸エス

テルの収率が高く、また、副反応が抑制されることが確認された。このような実施例では、触媒成分とバインダーとで共通する酸化セリウムを用いることで副反応が生じず、触媒による主反応のみが進行したものと考えられる。

これに対し、アルミナをバインダーとして用いた比較例においては、目的とした炭酸エステルの収率が非常に低く、また、副生物が実施例よりも多く生成してしまうという結果が示された。比較例においては、バインダーに含まれるアルミナも二次的な触媒として作用してしまい、目的外の副反応を生じさせてしまった可能性がある。

[0098] 以上、本発明の好適な実施形態について詳細に説明したが、本発明はかかる具体例に限定されない。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

[0099] 60 炭酸エステル製造用装置
100 炭酸エステル製造設備

請求の範囲

- [請求項1] 炭酸エステルの製造方法であって、
触媒構造体の存在下、一価アルコールおよび二酸化炭素を反応させて炭酸エステルを製造する工程を有し、
前記触媒構造体は、基材と、前記基材の表面の少なくとも一部に形成されていて、少なくとも固体触媒およびバインダーを含む触媒層とを含み、
前記固体触媒が、粒子状の酸化セリウムを含み、
前記バインダーが、均一な成分としての酸化セリウムを含む、炭酸エステルの製造方法。
- [請求項2] 前記バインダーに含まれる酸化セリウムが、酢酸セリウム、硫酸セリウム及び硝酸セリウムの少なくともいずれかのセリウム化合物に由来する、請求項1に記載の炭酸エステルの製造方法。
- [請求項3] 前記バインダーを生成するバインダー生成工程をさらに含み、
前記バインダー生成工程において、前記セリウム化合物を焼成させて酸化セリウムを得る、請求項2に記載の炭酸エステルの製造方法。
- [請求項4] 前記触媒層における前記セリウム化合物に由来の前記酸化セリウムの含有量が、前記触媒層の全重量を基準として1.0～10重量%である、請求項2に記載の炭酸エステルの製造方法。
- [請求項5] 前記基材が、セラミックである、請求項1に記載の炭酸エステルの製造方法。
- [請求項6] 前記触媒層における前記固体触媒の担持質量が15 g/m²以上200 g/m²以下である、請求項1に記載の炭酸エステルの製造方法。
- [請求項7] 炭酸エステルを生成させる反応において、副生する水を除去するための水和剤を用いる、請求項1に記載の炭酸エステルの製造方法。
- [請求項8] 基材と、
前記基材の表面の少なくとも一部に形成されていて、少なくとも固

体触媒およびバインダーを含む触媒層とを含み、

前記固体触媒は、粒子状の酸化セリウムを含み、

前記バインダーが、均一な成分としての酸化セリウムを含む、炭酸エステル製造用触媒構造体。

[請求項9] 前記触媒層における均一な成分としての前記酸化セリウムの含有量が、前記触媒層の全重量を基準として1.0～10重量%である、請求項8に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。

[請求項10] 前記基材が、セラミックである、請求項8に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。

[請求項11] 前記触媒層における前記固体触媒の担持質量が 15 g/m^2 以上 200 g/m^2 以下である、請求項8に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。

[請求項12] 前記基材がハニカム構造を有し、前記基材のセル密度が $15\sim 200\text{ (cell/cm}^2\text{)}$ であり、または、前記基材の壁厚が $0.01\sim 2.0\text{ mm}$ である、請求項8に記載の炭酸エステル製造用触媒構造体。