

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、シアノピリジンなどの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 $\text{CO}(\text{OH})_2$ 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。

[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る。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、本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、本製造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。

[0005] 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、問題があった。

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。

[0006] 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の問題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できない、すなわち併用出来ないこと、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問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 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

[0008] 上記従来技術の問題点に鑑み、本発明の目的は、芳香族アミド化合物、例えば、ピリジンカルボアミドから、対応する芳香族ニトリル化合物であるシアノピリジンへの再生において、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である。また、当該脱水反応の工程数を削減し、かつ常圧に近い圧力下においても、反応速度を大幅に改善して反応時間を短縮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にある。

本発明のさらなる目的は、上記芳香族ニトリル化合物の製造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である。

課題を解決するための手段

[0009] 上述の課題を解決すべく、本発明者は、芳香族アミド化合物を脱水することによる、シアノピリジンなどの芳香族ニトリル化合物の製造方法について検討した。すなわち、本発明者は、芳香族アミド化合物を脱水する反応条件を検討した結果、所定の溶媒を使用することで、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て、目的化合物を高い収率で選択的に得られ、且つ芳香族ニトリル化合物の回収が容易な脱水反応のプロセスを可能にした。更に、本発明者の考案したこの脱水反応のプロセスでは、触媒を固液分離する必要がないことから、当該脱水反応の工程数を削減できることを見出した。なお、上記脱水反応は、溶媒を沸騰させる状態にて進行させることが好ましい。

[0010] 上述の本発明により、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、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。すなわち、本発明者は、アルコールと二酸化炭素から炭酸エステルを直接合成する炭酸エステルの製造方法において、例えば芳香族アミド化合物より沸点の高い溶媒を用いることで、触媒を固液分離することなく、当該反応の工程数を削減して簡素化できることを見出し、所定の溶媒を使用した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と組み合わせることにより、優れた効果が得られることを確認した。本発明の要旨は、下記の通りである。

[0011] (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、前記脱水反応において1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質を含む溶媒を用いる芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(2) 前記溶媒において、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質の合計量が5重量%以上である、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、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質のみからなる溶媒である上記(1)又は(2)に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(4) 前記溶媒が、前記芳香族ニトリル化合物の沸点および水の沸点より高く、且つ前記芳香族アミド化合物の沸点より低い化合物をさらに含む混合溶媒である、上記(1)又は(2)に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(5) 前記溶媒の使用量が、前記芳香族アミド化合物の等モル以上である、上記(1)～(4)のいずれかに記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(6) 前記溶媒の沸騰状態で前記脱水反応を行う上記(1)～(5)のいずれ

れかに記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(7) 常圧または減圧下の条件で前記脱水反応を行う上記(1)～(6)のいずれかに記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(8) 前記脱水反応の反応液温度が170℃以上、230℃未満である、上記(1)～(7)のいずれか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、ピリジンカルボアミドを含み、前記芳香族ニトリル化合物が、シアノピリジンを含む、上記(1)～(8)のいずれかに記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(10) 前記脱水反応において、セシウムを含む触媒を使用する、上記(1)～(9)のいずれかに記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(11) 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、前記脱水反応において、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質を含む溶媒と、セシウムを含む触媒とを使用する、芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(12) 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、該生成した水を該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、当該芳香族アミド化合物を、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質を含む溶媒中で脱水させる脱水反応により、芳香族ニトリル化合物に再生する第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ことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

(13) 前記溶媒において、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベン

ゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質の合計量が5重量%以上である、上記(12)に記載の炭酸エステルの製造方法。

(14) 前記溶媒が、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質のみからなる溶媒である上記(12)又は(13)に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

(15) 前記溶媒が、前記芳香族ニトリル化合物の沸点および水の沸点より高く、且つ前記芳香族アミド化合物の沸点より低い化合物をさらに含む混合溶媒である、上記(12)又は(13)に記載の炭酸エステルの製造方法。

(16) 前記溶媒の使用量が、前記芳香族アミド化合物の等モル以上である、上記(12)～(15)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

(17) 前記溶媒の沸騰状態で前記脱水反応を行う上記(12)～(16)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

(18) 常圧または減圧下の条件で前記脱水反応を行う上記(12)～(17)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

(19) 前記脱水反応の反応液温度が170℃以上、230℃未満である、上記(12)～(18)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

(20) 前記芳香族アミド化合物が、ピリジンカルボアミドを含み、前記芳香族ニトリル化合物が、シアノピリジンを含む、上記(12)～(19)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

(21) 前記脱水反応において、セシウムを含む触媒を使用する、上記(12)～(20)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

(22) 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(12)～(21)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

(23) 前記アルコールが、炭素数1～6のアルコールを含むことを特徴とする上記(12)～(22)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法。

(24) 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、該生成した水を該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、当該芳香族アミド化合物を、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質を含む溶媒中でセシウムを含む触媒を使用して脱水させる脱水反応により、芳香族ニトリル化合物に再生する第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ことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

(25) 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、該生成した水を該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、当該芳香族アミド化合物を、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質のみからなる溶媒中でセシウムを含む触媒を使用して脱水させる脱水反応により、芳香族ニトリル化合物に再生する第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ことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

発明の効果

[0012] 以上説明したように本発明によれば、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) および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、常圧に近い圧力などの穏やかな反応条件下においても、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。

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]図1の製造装置の各工程における各物質の状態を示すチャートである。

[図3]混合溶媒における溶媒組成と、ニトリル選択率(芳香族ニトリル化合物と不純物の合計量との比)を示すグラフである。

[図4]実施例および比較例におけるニトリルとピリジンの収率(生成率)を示すグラフである。

発明を実施するための形態

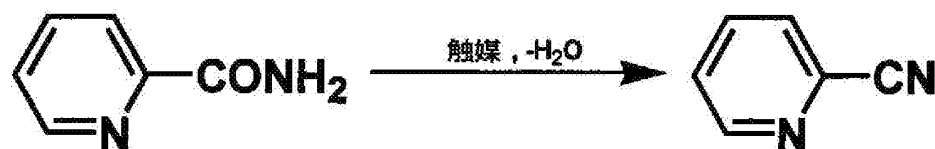
[0014] 以下に、添付図面を参照しながら、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。なお、本明細書及び図面において、実質的に同一の機能構成を有する構成要素については、同一の符号を付することにより重複説明を省略する。

[0015] <1. 芳香族ニトリル化合物の製造方法>

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)などの芳香族アミド化合物を脱水することによる、シアノピリジンなどの芳香族ニトリル化合物の本発明の製造方法は、例えば塩基性金属酸化物を担持した触媒と所定の溶媒の存在下で、芳香族アミド化合物を脱水反応させて、芳香族ニトリル化合物を生成する

ものである。

[0016] [化1]



[0017] (触媒)

ここで、本発明の上記脱水反応で用いられる触媒は、塩基性となるアルカリ金属（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、SiO₂、ZrO₂のいずれか1種又は2種に担持した触媒を用いた場合に、特に高い性能を示すことが判明した。

[0018] 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、下記に例を挙げると、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、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、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以上の表面積が好ましい。ただし、調製後の触媒の表面積は、SiO₂と活性金属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。

[0019] 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。

[0020] また、触媒の担持量は適宜設定すれば良いが、例えば全触媒重量を基準にアルカリ金属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。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。

[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、1種あるいは2種以上のアルカリ金属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的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。

[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。

[0023] (反応形式および反応容器)

次に、触媒を用いた本発明の芳香族ニトリル化合物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。

[0024] 本発明の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く、例えば、還流や蒸留、ゼオライト等の脱水剤を系内に設置して、副生水を除去しながら反応を行うことが望ましい。本発明者が鋭意検討した結果、例えば減圧装置を取り付けた反応蒸留装置を用いて、反応管に触媒、芳香族アミド化合物、および溶媒を入れて、

減圧により反応液温度をコントロールし、溶媒を還流させて反応液から副生水を系外に留去しながら反応させることで、芳香族ニトリル化合物の生成量を向上させることが可能である。

[0025] (溶媒)

上述の脱水反応において用いられる溶媒として、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選択された1つないし複数の物質を含むものが使用される。さらに、上述の3つの化合物に加えて、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンを溶媒の選択肢としても良い。このように、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選択された1つないし複数の物質を含むものを溶媒として使用する脱水反応においては、セシウムを含む触媒を使用することが好ましい。

また、脱水反応の溶媒として、上述の物質、すなわち、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼン（以下、これらの4種類の物質を特定溶媒化合物という）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。

[0026] 脱水反応にて用いられる混合溶媒は、上述の4種類の特定溶媒化合物のいずれか、あるいは特定溶媒化合物から1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンを除いた3種類の化合物のいずれかに加え、他の化合物を含んでも良い。特に、混合溶媒が特定溶媒化合物以外の化合物も含む場合、製造（再生）される芳香族ニトリル化合物の沸点および水の沸点より高く、且つ、脱水される芳香族アミド化合物の沸点より低い化合物を含むことが好ましい。このように、混合溶媒に含まれる特定溶媒化合物以外の化合物として、例えば、ジフェニルエーテルが用いられる。ジフェニルエーテルは、約259℃という高い沸点を有する物質であり、上記脱水反応において、特定溶媒化合物を含む混合溶媒の蒸発量を抑えて効率的に反応を進行させられるため、好適に用いられる。

[0027] 脱水反応にて用いられる混合溶媒においては、4種類の特定制剤化合物（または特定制剤化合物から1,2,3,4-テトラヒドロナフタレンを除く3種類の化合物）の合計量が5重量%以上であることが好ましく、より好ましくは20重量%以上、特に好ましくは40重量%以上である。特定制剤化合物の合計量をこれらの範囲内に調整することにより、下記式（1）で示される芳香族ニトリル化合物の選択率（モル%）（反応した芳香族アミドの量に対する生成した芳香族ニトリル化合物の量の比率であって、以後、ニトリル選択率ともいう；詳細を後述する図3参照）を向上させつつ、例えば沸点などの好ましい性状を有する他の化合物を溶媒中に併用することができる。

[数1]

$$\frac{\text{芳香族ニトリル化合物の量（モル）}}{\left(\text{反応前の芳香族アミド化合物量（モル）} - \text{反応後の芳香族アミド化合物量（モル）} \right)} \times 100 \quad \text{式（1）}$$

[0028] 脱水反応において用いられる溶媒の使用量は、例えば、脱水反応の対象である芳香族アミド化合物の等モル以上である。溶媒の使用量が少ないと脱水速度が遅くなり副生物が増えるので、脱水反応における溶媒の使用量は、好ましくは芳香族アミド化合物の5倍モル以上、より好ましくは15倍モル以上、特に好ましくは25倍モル以上である。

[0029] （脱水反応の条件）

反応条件は、脱水反応速度と溶媒の沸点、並びに、反応の際に副生するピリジン等の副生成物、及び経済性等の観点で選択するのが望ましい。なお、脱水反応にて混合溶媒を用いると、当該溶媒の沸点の正確な定義および測定が困難となるが、概ね、混合溶媒の沸点が、芳香族ニトリル化合物の沸点および水の沸点より高く、且つ芳香族アミド化合物の沸点より低いことが好ましい。このような沸点範囲を有する混合溶媒を脱水反応に用いると、詳細を後述するように、溶媒の蒸発を抑制しつつ、副生物である水を効率的に系外に除外することができる。

[0030] 本発明の芳香族ニトリル化合物の製造方法における通常の反応条件としては、反応液温度は170～230℃、圧力は常圧（101.3（kPa）（

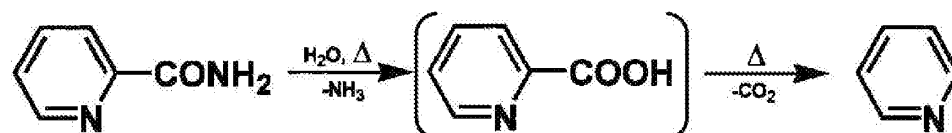
760 Torr)) ~減圧下 (13.3 (kPa) (100 Torr))、時間は数時間~100時間程度で行うことができるが、特にこれらに制限されるものではない。

例えば、反応液温度は、好ましくは180~228℃であり、より好ましくは190~210℃である。反応圧力は、好ましくは1.33~60 (kPa) (10~450 Torr) であり、より好ましくは13.3~53.3 (kPa) (100~400 Torr) である。また、反応時間は、好ましくは4~24時間であり、より好ましくは8~24時間である。

[0031] また、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、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。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。

[0032] (脱水反応の例)

[化2]



[0033] 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、本発明の反応条件を用いた脱水反応後の反応液には、未反応の芳香族アミド化合物、生成物である芳香族ニトリル化合物、および溶媒が含まれ、上記式に示されるピリジン等の副生物はほとんど生成しない。

[0034] 上記脱水反応において、特定溶媒化合物を溶媒として用いると、詳細を後述するように、短時間で芳香族ニトリル化合物を選択的に生成することが可能である。従って、4種類の特定溶媒化合物は、いずれも、脱水反応に好適に用いられる。

[0035] さらに、上記脱水反応において、例えば、特定溶媒化合物のうち1,3,5-トリメトキシベンゼンを用いると、各物質の融点は、110℃（2-ピコリンアミド）、24℃（2-シアノピリジン）、19℃（シアノピラジン）、50～53℃（1,3,5-トリメトキシベンゼン）であり、また、沸点は275℃（2-ピコリンアミド）、232℃（2-シアノピリジン）、100℃（水）、255℃（1,3,5-トリメトキシベンゼン）であることから、反応相は、触媒が固体である以外は、すべて液体となっている。減圧装置を取り付けた反応蒸留装置を用い、蒸留塔の温度が反応圧力における水の沸点より高く且つ、1,3,5-トリメトキシベンゼンの沸点より低くなるように加熱し、反応液を反応圧力における1,3,5-トリメトキシベンゼンの沸点以上且つ、2-ピコリンアミドの沸点より低い温度となるように加熱することで、反応系中に一部気化した1,3,5-トリメトキシベンゼンは、冷却器で冷却され、反応管に戻り、副生水は、反応液から効率的に系外に留去される。このため、ニトリル再生反応が高速に進行し、脱水反応の時間を大幅に短縮することが可能となる。

このように、例えば、1,3,5-トリメトキシベンゼンを採用することにより、特に、脱水反応の効率化と芳香族ニトリル化合物の回収が容易に可能となる。すなわち、反応後の系内に存在する各物質の沸点が、上述のようにそれぞれ異なることから、蒸留により容易に各成分を分離することが可能である。

[0036] ただし、沸点の比較的低い特定溶媒化合物であっても、上述のように、短時間で芳香族ニトリル化合物を選択的に生成することが可能であるから、脱水反応における使用に適しているといえる。よって、沸点の比較的低い特定溶媒化合物を溶媒として使用する脱水反応においては、例えば、温度と圧力などの反応条件を適宜調整したり、あるいは、沸点の比較的高い化合物を特定溶媒化合物とともに含む混合溶媒を使用することにより、特に効率的に、芳香族アミド化合物を芳香族ニトリル化合物へと変換することができる。

[0037] <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>

上記の通り、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、及び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 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、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。

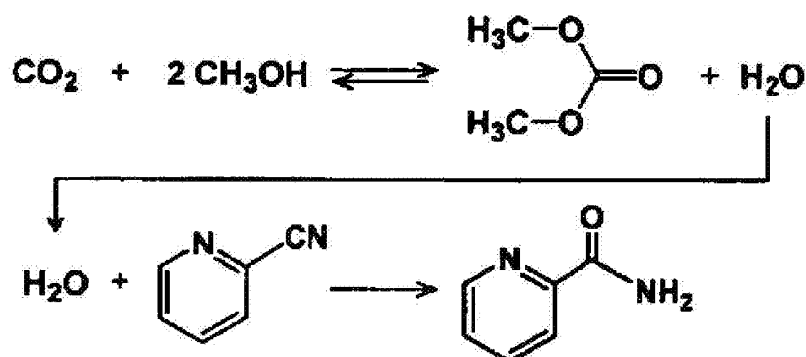
[0038] (第1の反応工程)

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 CeO_2 （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。

[0039] 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。

[0040]

[化3]



[0041] (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ー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。

[0042] (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、変更可能である。

[0043] 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。

[0044] (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を用いることができる。

[0045] (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。

[0046] (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。

[0047] (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ため、詳細については、省略する。

[0048] (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。

[0049] 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、特定溶媒化合物を含む溶媒を使用することにより、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、反応液温度を調整すること等により、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。また、炭酸エステル生成反応においても、芳香族カルボアミドより沸点が高い溶媒を使用することで、触媒を固液分離する工程が不要となる。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。

[0050] <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。また、図2は、図1における本設備での各工程における各物質の状態を概略的に示す図である。

[0051] (第1の反応工程)

第1の反応工程においては、炭酸エステル反応器1（第1の反応部）に、 CeO_2 及び ZrO_2 のいずれか一方又は双方の固体触媒（固相）、アルコール（1-ブタノール（ BuOH ）；液相）、2-シアノピリジン（2-CP；液相）、溶媒であるバーレルプロセス油（B28AN；液相）、および、昇圧ブロワー（図示せず）を介して供給される二酸化炭素（ CO_2 ；気相）を充填する。固体触媒は反応前に新規に充填、あるいは触媒分離塔2から回収し

た固体触媒 (CeO_2 ; 固相) を使用することができる。また、2-シアノピリジンは反応開始時には新品を使用するが、脱水剤分離塔3およびアミド分離塔4で分離・精製された未反応の2-シアノピリジン19 (気相) と、水分離塔7で精製された、2-ピコリンアミドから再生された2-シアノピリジン22 (液相: 溶媒回収塔24を介した2-シアノピリジン26) を再利用できる。

[0052] 本発明において用いられる炭酸エステルの直接合成装置では、 CeO_2 及び ZrO_2 のいずれか一方又は双方の固体触媒を用いており、合成装置として、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。

[0053] (反応液温度)

炭酸エステル反応器1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) をスチーム等で予備加熱することが望ましい。

[0054] (反応圧力)

炭酸エステル反応器1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。

[0055] （2-シアノピリジンの用量）

水和反応に用いる2-シアノピリジンは、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-シアノピリジンのモル量は、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-シアノピリジン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-シアノピリジンを導入した場合は、2-シアノピリジン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。

[0056] （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1での反応後の反応液10は、触媒分離塔2に送られ、触媒分離塔2の塔底から触媒と溶媒、ここではバーレルプロセス油（B28AN）（液相；11）を回収し、塔頂からはCO₂（12）と、BuOH、炭酸ジブチル（DBC）、2-シアノピリジン、2-ピコリンアミドの混合物（13）を回収する。回収した触媒と溶媒およびCO₂は、炭酸エステル反応器1にリサイクル

する。

[0057] 触媒分離塔 2 から回収した混合物 (13) は、脱水剤分離塔 3 に送られ、脱水剤分離塔 3 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 (14) を回収し、塔頂からは BuOH、および DBC (15) を回収する。

[0058] 脱水剤分離塔 3 で塔底から回収された混合物 (14) はアミド分離塔 4 に送られ、アミド分離塔の塔底から 2-ピコリンアミド (18) を回収し、塔頂からは 2-シアノピリジン (19) を回収する。回収された 2-シアノピリジンは炭酸エステル反応器 1 にリサイクルする。塔底から回収された 2-ピコリンアミド (18) はニトリル再生反応器 6 に送られる。

[0059] 脱水剤分離塔 3 で塔頂から回収された BuOH、および DBC (15) は、炭酸エステル回収塔 5 に送られ、炭酸エステル回収塔の塔底から DBC (16) を回収し、塔頂からは BuOH (17) を回収する。回収された BuOH は炭酸エステル反応器 1 にリサイクルする。

[0060] アミド分離塔 4 で回収された 2-ピコリンアミド (2-PA; 18) は、2-シアノピリジンへの再生のため、ニトリル再生反応器 6 (第 2 の反応部) へ移送する。

[0061] (第 2 の反応工程)

第 2 の反応工程においては、ニトリル再生反応器 6 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 (2-CP) が生成される。本発明において用いられる製造装置 (ニトリル再生反応器 6) は、塩基性金属酸化物を担持した触媒と、特定溶媒化合物を含む溶媒の存在下で、2-ピコリンアミドを脱水反応させて、2-シアノピリジンを生成する装置である。反応形式としては特に制限されず、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。ニトリル再生反応器 6 の温度は、反応形式に応じて変更可能であるが、減圧装置を取り付けた反応蒸留装置を用い、蒸留塔の温度が、反応圧力における水の沸点

より高く且つ、溶媒の沸点より低くなるように加熱することが好ましい。このように、反応液の温度を、反応圧力における溶媒の沸点以上且つ、2-ピコリンアミドの沸点より低い温度となるように調整すると、反応系中に一部気化した溶媒は、冷却器で冷却され、反応管に戻り、副生水は、反応液から効率的に系外に留去される。このため、ニトリル再生反応が高速に進行する。

[0062] さらに、特定溶媒化合物である1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンのうち、1,3,5-トリメトキシベンゼンを除く比較的沸点の低い3つの化合物のいずれかを主成分とする溶媒を用いる場合等においては、溶媒回収塔24を設けることにより、溶媒を効率的に回収できる。すなわち、図1に示された溶媒回収塔24を設けることにより、水分離塔7から回収される第1の回収溶媒(21)のみならず、溶媒回収塔24にて2-シアノピリジン(22)から分離した第2の回収溶媒(25)を再利用することも可能である。

[0063] 2-シアノピリジン(22)は反応中に水分離塔7から回収しても良いし、反応終了後にそのまま蒸留し回収しても良い。回収した2-シアノピリジン22は、炭酸エステル反応器1に送液され、炭酸エステルの製造に再利用される。

[0064] 上述のように、本発明においては、固液分離を必要とせずに、蒸留分離のみで反応生成物、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

[0065] 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。

[0066] (実施例1～6)

実施例1～6においては、溶媒として、特定溶媒化合物のみを用いて脱水

反応を行った。

[0067] (実施例 1)

担体となる SiO_2 (富士シリシア製、CARiACT、G-6、表面積： $535\text{ m}^2/\text{g}$) を 100 mesh 以下に整粒し、 700°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 mmol/g となるように Cs_2CO_3 (和光純薬工業製) を用いて水溶液を調製し、 SiO_2 に含浸させた。その後、 110°C で約 6 時間乾燥、 500°C で約 3 時間焼成して、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒を得た。なお、後述する一部の比較例で用いた $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒は、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒と同様の製造方法により製造した。

[0068] 次に、反応器として 3 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 (1.0 g (Cs : 0.5 mmol))、2-ピコリンアミド (2-PA、 6.1 g (50 mmol))、東京化成工業製)、1,3-ジメトキシベンゼン (51.8 g (375 mmol))、東京化成工業製) を導入した。

さらに反応器に、温度計と、モレキュラーシーブ 4A を 10 g 入れた空冷管とを取り付け、空冷管上端にはリービッヒ冷却管を取り付け、反応装置とした。

引き続き反応液を常圧で加熱し、沸騰状態に維持し、副生水は反応器に戻すことなくモレキュラーシーブに吸着し、反応を行った。

反応開始は、反応液が沸騰し始めた時間とし、24 時間反応させた。

反応後室温まで冷却し、反応液をサンプリングし、エタノールで 2 倍に希釈し、内部標準物質として 1-ヘキサノールを加え、GC-MS (ガスクロマトグラフ質量分析計) で定性分析、FID-GC で定量分析した。その結果、表 1 に示すように、2-シアノピリジンが生成した。2-シアノピリジンの収率は $69.1\text{ mol}\%$ であり、副生物のピリジンの生成率は $0.88\text{ mol}\%$ に抑えられた (表 1 参照)。

[0069] (実施例 2, 3)

実施例 2 と 3 については、特定溶媒の種類を変え、実施例 1 と同様に反応

を行った。結果を表1に示す。

[0070] (実施例4)

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3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(1.0g ($\text{Cs}:0.5\text{mmol}$))、2-ピコリンアミド(2-PA、6.1g (50mmol))、東京化成工業製)、1,3,5-トリメトキシベンゼン(176.6g (1.05mol))、東京化成工業製)を導入した。

さらに反応器に、温度計を取り付け、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、真空ポンプを接続し、反応蒸留装置とした。なお、第一の空冷管にはリボンヒーターを巻き温度調整可能にした。また、冷却トラップは液体窒素で冷却し、気化したピリジンの回収を可能とした。

引き続き上記反応蒸留装置の圧力を、真空ポンプで52.3kPa(392Torr)に減圧し、第一の空冷管の温度が、反応圧力における水の沸点より高く、且つ、1,3,5-トリメトキシベンゼンの沸点より低い87℃となるように第一の空冷管を加熱し、反応液を、反応圧力における1,3,5-トリメトキシベンゼンの沸点以上、且つ、2-ピコリンアミドの沸点より低い229℃で沸騰状態に維持した。このように温度を調整することで、反応系中に一部気化した1,3,5-トリメトキシベンゼンを第一の空冷管で冷却して反器に戻し、副生水は反応器に戻ることなく系外に留去させて、反応を行った。

反応開始は、反応液が沸騰し始めた時間とし、4時間反応させた。

反応後、反応液を室温まで冷却し、反応液をサンプリングし、エタノールで2倍に希釈し、内部標準物質として1-ヘキサノールを加え、GC-MS(ガスクロマトグラフ-質量分析計)で定性分析、FID-GCで定量分析した。その結果、表1に示すように、2-シアノピリジンが生成した。2-シアノピリジンの収率は53.1mol%であり、副生物のピリジンの生成率は1.67mol%に抑えられた(表1参照)。

[0071] (実施例5, 6)

実施例 5 と 6 については、特定溶媒を混合して使用し、実施例 1 と同様に反応を行った。結果を表 2 に示す。

[0072] 実施例 1 ～ 6 においては、詳細を後述するように、高い収率で芳香族ニトリル化合物（2-シアノピリジン）を生成させつつ、主な副生成物であるピリジンの発生を抑えることができた。

[0073] （実施例 7 ～ 12）

実施例 7 ～ 9 および 11 においては、特定溶媒化合物のみならず、他の成分としてジフェニルエーテルを含む溶媒を用いて、実施例 4 と同様に脱水反応を行った。これらの実施例の結果、4 種類の特定溶媒化合物の合計量が 20 ～ 60 重量%である混合溶媒を用いても、6 時間又は 12 時間という比較的短い反応時間の脱水反応において、高いニトリル選択率（モル%）（芳香族ニトリル化合物の量（モル）／（反応前の芳香族アミド化合物量（モル）－反応後の芳香族アミド化合物量（モル））× 100）が実現されることが確認された（表 3 参照）。すなわち、実施例 7 ～ 9、11、および図 3 のグラフに示されるように、特定溶媒化合物の一つである 1, 3-ジメトキシベンゼンを 20 重量%以上含む混合溶媒を用いることにより、80 モル%以上の高いニトリル選択率を実現することができた。

[0074] なお、反応時間の短い実施例 7 ～ 9 および 11 においては、芳香族ニトリル化合物の収率（ニトリル収率）が実施例 1 ～ 6 ほど高くないといえる。しかしながら、特定溶媒化合物である 1, 3-ジメトキシベンゼンのみを溶媒に用いた実施例 10 および 12 において、混合溶媒を用いた実施例 7 ～ 9 と同様に、6 時間又は 12 時間という反応時間で脱水反応を行った結果、これらの実施例において、芳香族ニトリル化合物の収率は概ね同等であった（表 3 参照）。そして、1, 3-ジメトキシベンゼンのみを溶媒に用いてより長い時間、24 時間に渡って行った脱水反応において、約 70%という高いニトリル収率が実現されている実施例 1 の結果を併せて参照すれば、実施例 7 以下の混合溶媒を用いた脱水反応においても、反応時間に応じて高いニトリル収率が実現されるものといえる。

[0075] (比較例 1 ～ 17)

一方、比較例 1 ～ 17 においては、4 種類の特定溶媒化合物をいずれも含まない溶媒を用いて、比較例 10, 14, 16 は実施例 4 と同様の方法で、それ以外の比較例は実施例 1 と同様の方法で脱水反応を行い、2-ピコリンアミドから 2-シアノピリジンを製造した(表 4 参照)。

反応時間が 400 時間と大幅に長い比較例 1 においては、高い収率で芳香族ニトリル化合物を生成させ、副生成物であるピリジンの発生を抑えることができたものの、このように長い反応時間を必要とする脱水反応は、実用化に適していない。そして、反応時間を 24 時間とした比較例 2 以下(比較例 10 のみ反応時間は 12 時間)においては、反応時間が 24 時間と等しい、あるいは 24 時間よりも大幅に短い実施例 1 ～ 6 と比べて、ニトリル収率が大幅に低く、またニトリル化合物(2-シアノピリジン)に対するピリジンの相対的な生成量が多くなった。

[0076] 上述の実施例 1 ～ 12、及び比較例 1 ～ 17 の結果を以下の表 1 ～ 4 に示す。

[表1]

実施例	モノマー	重合度 [unit]	触媒種	触媒濃 mol%	溶媒	溶媒の量 [g]	重合温度 [°C]	重合時間 [h]	重合温度 [°C]	重合時間 [h]	重合率 mol%	重合率 mol%	重合率 mol%
実施例1	2-PA	15	$C_{60}O/SiO_2$	1.6	1,3-Dimethoxybenzene	217	215	24	780	24	0.88	0.88	0.88
実施例2	2-PA	15	$C_{60}O/SiO_2$	1.6	1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	207	210	74	780	74	0.86	0.86	0.86
実施例3	2-PA	15	$C_{60}O/SiO_2$	1.0	1,2-Dimethoxybenzene	207	210	24	780	24	0.48	0.48	0.48
実施例4	2-PA	30	$C_{60}O/SiO_2$	1.0	1,2,3,4-tetrahydronaphthalene	205	210	4	382	4	1.67	1.67	1.67

[表2]

試料名	基質	試料量 mmol	触媒量 mmol	触媒量 mol%	溶媒	溶媒の組成 ℃	溶媒の量 g	溶媒の量 モル当量	反応液 温度 ℃	反応液の 粘度	反応圧力 kPa Torr	反応時間 h	脱水方法	脱水率 mol%	脱水率 mol%	脱水率 mol%
試料S	2-PA	50	C ₆₀ O/SiO ₂	1.0	1,2,3,4-tetrahydroisoquinoline /1,3-Dioxolane : :80/80wt%	211	183	27	714	濃液	101.3	24	モレキュラーシーブ	82.8	6.77	92
試料S	2-PA	50	C ₆₀ O/SiO ₂	1.0	1,3-Dioxolane /1,2,3-Trichloroethane : :80/80wt%	230	183	24	233	濃液	101.3	4	モレキュラーシーブ	66.1	1.10	59

[表3]

実施例	基質	溶媒量 mmol	触媒量 mol%	触媒	触媒濃度 mol%	溶媒	溶解の温度 ℃	溶解の量 g	溶解の量 mol%	反応の温度 ℃	反応の時間 h	溶出方法	ニトリル 収率 mol%	ニトリル 生成率 mol%	2-メチル ニトリル mol%	ニトリル/ 2-メチル ニトリル mol/mol
実施例7	2-PA	50	1.0	C ₆ H ₆ /SiO ₂	1.0	1,3-Dimethoxybenzene (100/40 wt%)	227	183	24	185	9	減圧蒸出	13.4	触媒濃度以下	100.0	-
実施例8	2-PA	50	1.0	D ₂ O/SiO ₂	1.0	1,3-Dimethoxybenzene (40/60 wt%)	234	183	24	195	8	減圧蒸出	14.4	触媒濃度以下	95.8	-
実施例9	2-PA	50	1.0	C ₆ H ₆ /SiO ₂	1.0	1,3-Dimethoxybenzene (100/40 wt%)	244	183	25	200	8	減圧蒸出	8.2	0.050	80.4	184
実施例10	2-PA	50	1.0	C ₆ H ₆ /SiO ₂	1.0	1,3-Dimethoxybenzene (100/40 wt%)	217	182	28	194	8	減圧蒸出	14.4	0.079	98.9	183
実施例11	2-PA	50	1.0	C ₆ H ₆ /SiO ₂	1.0	1,3-Dimethoxybenzene (100/40 wt%)	227	183	25	195	12	減圧蒸出	22.6	0.29	90.5	78
実施例12	2-PA	50	1.0	C ₆ H ₆ /SiO ₂	1.0	1,3-Dimethoxybenzene	217	182	26	184	12	減圧蒸出	25.8	0.25	98.8	104

[表4]

比較例	基質	高圧度 mmol	触媒量 mol%	触媒種	溶媒	反応温度 °C	溶媒の量 モル当り g	反応温度 °C	反応液の 収量	反応圧力 MPa	第一の反応温度 °C	反応時間 h	脱水方法	ニトリル 収量 mol%	ニトリル 生成量 (*1) mol%	2-0-脱酸素 mol%	ニトリル/ ピリジン (*2) mol%/mol%
比較例1	2-PA	5	1.0	Na ₂ O/SiO ₂	メシチレン	165	25	165	沸騰	101.3	760	400	モレキュラーシーブ	79.2	0.34	-	232
比較例2	2-PA	5	1.0	Na ₂ O/SiO ₂	メシチレン	165	25	165	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	8.9	抽出限界以下	-	-
比較例3	ピラジンアミド	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	メシチレン	165	25	165	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	2.70	抽出限界以下	-	-
比較例4	2-PA	15	1.0	Na ₂ O/SiO ₂	3,4-ジメチルキシルベン ジメチルベンゼン	218	25	223	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	13.3	1.88	-	7
比較例5	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	1-tert-ブチル-3- ジメチルベンゼン	202	25	204	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	20.0	3.60	-	6
比較例6	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	シクロヘキシルベンゼン	238	25	202	沸騰をせず	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	4.02	1.52	-	3
比較例7	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	3,4-ジメチルアニソール	193	25	195	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	0.40	0.12	-	4
比較例8	2-PA	15	1.0	Na ₂ O/SiO ₂	3-Methylindole	177	23	180	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	2.54	抽出限界以下	-	-
比較例9	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	4-tert-Butylindole	222	25	202	沸騰をせず	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	16.0	0.49	-	32
比較例10	2-PA	50	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	Dhenyl Sulfide	266	25	182	沸騰	6.13	46	45	凝縮器	18.3	0.55	-	53
比較例11	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	Dhenyl Sulfide	266	25	202	沸騰をせず	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	17.4	1.28	-	14
比較例12	2-PA	7.5	1.0	Na ₂ O/SiO ₂	Amylbenzene	205	25	207	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	抽出限界以下	抽出不能	-	-
比較例13	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	1-Methylnaphthalene	241	25	203	沸騰をせず	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	抽出限界以下	抽出不能	-	-
比較例14	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	1-Methylnaphthalene	271	25	202	沸騰をせず	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	抽出限界以下	抽出不能	-	-
比較例15	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	Dhenyl Ether	188	25	189	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	抽出限界以下	抽出不能	-	-
比較例16	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	Dhenyl Ether	288	25	201	沸騰をせず	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	抽出限界以下	抽出不能	-	-
比較例17	2-PA	15	1.0	Os ₂ O ₃ /SiO ₂	Diethyle Glycol Diethyl Ether	188	25	191	沸騰	101.3	760	24	モレキュラーシーブ	抽出限界以下	抽出不能	-	-

(*1) 比較例3においてはピラジン生成量 (mol %)

(*2) 比較例3においてはニトリル/ピラジン生成量 (mol %/mol %)

[0077] 以上のように、溶媒として特定溶媒化合物を用いた実施例1～12の脱水

反応においては、目的の化合物である芳香族ニトリル化合物が高い収率で得られており、ピリジンを始めとする副生成物の発生も抑えられた。特に、反応液温度を 170～230℃の範囲に調整した実施例 1～5 および 7～12 においては、ニトリル化合物の高い収率と副生成物の低減とを両立できることが確認された。

これに対し、特定溶媒化合物を含まない溶媒を使用した各比較例においては、芳香族ニトリル化合物の収率が低い結果が示された（実施例と、比較的高い収率の比較例との結果を示す図 4 参照）。また、一部の比較例ではピリジンの発生が抑制されているものの、これらの比較例においてもニトリル収率が低い値にとどまった。比較例 1 においては、ニトリル収率が高いものの、必要な反応時間が長すぎる点で実施例に劣る結果となった。

[0078] なお、触媒の評価のために、上述の脱水反応において用いられ得る触媒の種類のみを変更した比較対象実験を行った。この比較対象実験においては、溶媒の種類が実施例 1 等とは異なり、溶媒の沸点に応じた反応条件下で実験を行った。その結果を表 5 に示す。

[表5]

参考例	基質	基質量 mmol	触媒種	触媒量 mol%	溶媒	溶液 の沸点 °C	溶液の濃度 モル比率	反応温度 °C	反応液の 状態	反応圧力 kPa Torr	反応時間 h	脱水方法	ニトリル 収率 mol%	ニトリル 生成率 mol%
参考例1	2-PA	5	Li ₂ O/SiO ₂	1.0	メシチレン	165	25	165	濃液	101.3 760	24	モレキュラーシーブ	2.21	検出限界以下
参考例2	2-PA	5	Na ₂ O/SiO ₂	1.0	メシチレン	165	25	165	濃液	101.3 760	24	モレキュラーシーブ	9.9	検出限界以下
参考例3	2-PA	5	K ₂ O/SiO ₂	1.0	メシチレン	165	25	165	濃液	101.3 760	24	モレキュラーシーブ	18.0	検出限界以下
参考例4	2-PA	5	Rb ₂ O/SiO ₂	1.0	メシチレン	165	25	165	濃液	101.3 760	24	モレキュラーシーブ	17.8	検出限界以下
参考例5	2-PA	5	CaO/SiO ₂	1.0	メシチレン	165	25	165	濃液	101.3 760	24	モレキュラーシーブ	18.2	検出限界以下
参考例6	2-PA	5	CaO/SiO ₂	1.0	メシチレン	165	25	165	濃液	101.3 760	24	モレキュラーシーブ	1.17	検出限界以下
参考例7	2-PA	5	CeO ₂	1.0	メシチレン	165	25	165	濃液	101.3 760	24	モレキュラーシーブ	11.0	副生成物で多量
参考例8	2-PA	5	MnO ₂ /SiO ₂	1.0	メシチレン	165	25	165	濃液	101.3 760	24	モレキュラーシーブ	1.54	検出限界以下

[0079] 以上のように、本発明の脱水反応の触媒として、Cs₂O、Rb₂O、K₂O、Na₂Oを用いた場合、特に、芳香族ニトリル化合物が高い収率で、かつ選択的に得られることが確認された。

[0080] (実施例13) 反応器として5Lの3つ口丸底フラスコを用い、磁気攪拌子、 $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 触媒(10g、 Cs :5mmol)、2-ピコリンアミド(61g(0.5mol)、東京化成工業製)、1,3-ジメトキシベンゼン(1727g(12.5mol)、東京化成工業製)を導入し、さらに実施例1と同様の装置を組み、反応蒸留装置とした。

引き続き実施例2と同じ反応条件で反応を行い、2-シアノピリジンが38.5g含まれる反応液を得た。

反応蒸留装置をそのまま使用し、反応液を圧力1.3kPaで蒸留し、2-シアノピリジンを33.5g得た。FID-GCで分析したところ、純度は99.9%であった。

[0081] 以上のように、1,3-ジメトキシベンゼンを使用し、圧力コントロールにより反応液温度を調整することで、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、目的化合物が高い収率で、選択的に得られ、かつ容易に芳香族ニトリル化合物を回収できることが確認された。

[0082] (実施例14)

次に、シアノピリジンを用いた炭酸エステルの製造(炭酸エステル生成反応)の実施例について説明する。2-シアノピリジンは、実施例13の方法で得られたものを使用した。まず、市販の CeO_2 (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。

そこで、190mlのオートクレーブ(反応器)に磁気攪拌子、上記固体触媒(0.17g(1mmol))、ブタノール(7.4g(100mmol))和光純薬工業製)、溶媒であるバーレルプロセス油B-28AN(5g)、及び2-シアノピリジン(5.2g(50mmol))を導入し、 CO_2 でオートクレーブ内の空気を3回パージした後、5MPaになるよう CO_2 を導入した。そのオートクレーブをバンドヒーター、ホットスターラーにより132℃まで攪拌しながら昇温し、目的の温度に達した時間を反応開始時間とした。反応中に圧力は8MPaに達した。このように、反応液温度を132℃として24時間反応させた後、オートクレーブを水冷し、室温まで冷え

たら減圧して、アセトンで2倍に希釈し、内部標準物質の1-ヘキサノールを加え、FID-GCで分析した。このようにして、炭酸ジブチルを得た。

[0083] (実施例15～47)

実施例15～47では、溶媒の有無、種類、および量、反応時間、アルコール（基質）の種類と濃度、触媒の種類と量の少なくともいずれかが実施例14とは異なる条件下で、2-シアノピリジンを用いて、アルコールとCO₂から炭酸エステルを得た。具体的には、実施例15～18、41、および45～47においては溶媒の種類および量が実施例14と異なり（溶媒欄の「-」は溶媒を使用していないことを示す）、実施例18～21、23～30、33～39、43、および45～47においては反応時間、実施例23～28、35、37、42、および45～47においては原料のアルコール／2-シアノピリジンの値、実施例25～30、35、37、および45～47においては触媒量、実施例31～34においては触媒の種類、実施例37～47においては反応液温度、実施例43および44においては反応圧力、実施例35～47においては原料のアルコール種類と量などが、実施例14と異なる。

[0084] 上述の炭酸エステルの製造の実施例の結果を以下の表6に示す。

得ることが確認された。

[0086] (実施例48)

次に、炭酸エステル反応液からの触媒回収の実施例について説明する。図1に示した製造装置を用いて、炭酸エステルの製造を行った。まず、市販の CeO_2 （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。

そこで、攪拌器付きの1.9Lのオートクレーブ（反応器）に上記固体触媒（1.72g（10mmol））、ブタノール（74.1g（1mol））和光純薬工業製）、溶媒であるバーレルプロセス油B-28AN（50g）及び2-シアノピリジン（52.1g（0.5mol））を導入し、 CO_2 でオートクレーブ内の空気を3回パージした後、5MPaになるよう CO_2 を導入した。そのオートクレーブをセラミックヒーターにより132℃まで攪拌しながら昇温し、目的の温度に達した時間を反応開始時間とした。反応中に圧力は8MPaに達した。

このように、反応液温度を132℃として24時間反応させた後、復圧し、2.7kPaに減圧した蒸留塔の中間部に反応液を導入し、単蒸留により、蒸留塔の塔頂からBuOH、炭酸ジブチル、2-シアノピリジン、および2-ピコリンアミドの混合物を、蒸留塔の下部から触媒とバーレルプロセス油を回収した。

攪拌器付きの1.9Lのオートクレーブ（反応器）に上記で回収した触媒と溶媒、ブタノール（74.1g（1mol））和光純薬工業製）、及び2-シアノピリジン（52.1g（0.5mol））を導入し、 CO_2 でオートクレーブ内の空気を3回パージした後、5MPaになるよう CO_2 を導入した。そのオートクレーブをセラミックヒーターにより132℃まで攪拌しながら昇温し、目的の温度に達した時間を反応開始時間とした。反応中に圧力は8MPaに達した。24時間の反応後、オートクレーブを水冷し、室温まで冷えたら減圧して反応液の一部を取り、アセトンで2倍に希釈し、内部標準物質の1-ヘキサノールを加え、FID-GCで分析した。その結果、炭酸

ジブチルの収率は54mol%であった。

更に図1に示した順番に沿って反応液の蒸留を行い、炭酸ジブチル40gを得た。FID-GCで分析したところ、純度は99.9%であった。

このように、使用済みの触媒を回収して再度、炭酸エステル生成反応に用いても、高い収率で炭酸エステルが生成されることが確認された。

[0087] 以上のように、炭酸エステル生成反応においても、芳香族カルボアミドより沸点が高い溶媒を使用することで、触媒を固液分離する工程が不要となり、蒸留分離のみにより各成分を分離させることが可能であり、効率的なプロセスを実現できることを確認できた。

[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] 1 炭酸エステル反応器
2 触媒分離塔
3 脱水剤分離塔
4 アミド分離塔
5 炭酸エステル回収塔
6 ニトリル再生反応器
7 水分離塔
8 減圧ポンプ

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、前記脱水反応において1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質を含む溶媒を用いる芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項2] 前記溶媒において、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質の合計量が5重量%以上である、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3] 前記溶媒が、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質のみからなる溶媒である請求項1又は2に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項4] 前記溶媒が、前記芳香族ニトリル化合物の沸点および水の沸点より高く、且つ前記芳香族アミド化合物の沸点より低い化合物をさらに含む混合溶媒である、請求項1又は2に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項5] 前記溶媒の使用量が、前記芳香族アミド化合物の等モル以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項6] 前記溶媒の沸騰状態で前記脱水反応を行う請求項1～5のいずれか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項7] 常圧または減圧下の条件で前記脱水反応を行う請求項1～6のいずれか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項8] 前記脱水反応の反応液温度が170℃以上、230℃未満である、請求項1～7のいずれか1項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、ピリジンカルボアミドを含み、前記芳香族ニトリル化合物が、シアノピリジンを含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項10] 前記脱水反応において、セシウムを含む触媒を使用する、請求項1～9のいずれか1項に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項11] 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、前記脱水反応において、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質を含む溶媒と、セシウムを含む触媒とを使用する、芳香族ニトリル化合物の製造方法。
- [請求項12] 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、該生成した水を該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、当該芳香族アミド化合物を、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質を含む溶媒中で脱水させる脱水反応により、芳香族ニトリル化合物に再生する第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ことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。
- [請求項13] 前記溶媒において、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質の合計量が5重量%以上である、請求項12に記載の炭酸エステルの製造方法。
- [請求項14] 前記溶媒が、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、

および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質のみからなる溶媒である請求項12又は13に記載の芳香族ニトリル化合物の製造方法。

[請求項15] 前記溶媒が、前記芳香族ニトリル化合物の沸点および水の沸点より高く、且つ前記芳香族アミド化合物の沸点より低い化合物をさらに含む混合溶媒である、請求項12又は13に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項16] 前記溶媒の使用量が、前記芳香族アミド化合物の等モル以上である、請求項12～15のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項17] 前記溶媒の沸騰状態で前記脱水反応を行う請求項12～16のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項18] 常圧または減圧下の条件で前記脱水反応を行う請求項12～17のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項19] 前記脱水反応の反応液温度が170℃以上、230℃未満である、請求項12～18のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項20] 前記芳香族アミド化合物が、ピリジンカルボアミドを含み、前記芳香族ニトリル化合物が、シアノピリジンを含む、請求項12～19のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項21] 前記脱水反応において、セシウムを含む触媒を使用する、請求項12～20のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項22] 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12～21のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項23] 前記アルコールが、炭素数1～6のアルコールを含むことを特徴とする請求項12～22のいずれか1項に記載の炭酸エステルの製造方法。

[請求項24] 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、該生成した水を該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、当該芳香族アミド化合物を、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質を含む溶媒中でセシウムを含む触媒を使用して脱水させる脱水反応により、芳香族ニトリル化合物に再生する第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ことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

[請求項25]

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、該生成した水を該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、当該芳香族アミド化合物を、1,2,3,4-テトラヒドロナフタレン、1,2-ジメトキシベンゼン、1,3-ジメトキシベンゼン、および1,3,5-トリメトキシベンゼンから選ばれた1つないし複数の物質のみからなる溶媒中でセシウムを含む触媒を使用して脱水させる脱水反応により、芳香族ニトリル化合物に再生する第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ことを特徴とする炭酸エステルの製造方法。