

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6515097号  
(P6515097)

(45) 発行日 令和1年5月15日(2019.5.15)

(24) 登録日 平成31年4月19日(2019.4.19)

(51) Int.Cl.	F 1		
<b>CO7D 317/12</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7D 317/12	
<b>BO1F 5/00</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1F 5/00	G
<b>BO1F 3/08</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1F 3/08	Z
<b>BO1F 5/02</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1F 5/02	Z
<b>BO1F 15/02</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1F 15/02	A
請求項の数 10 (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願2016-523568 (P2016-523568)	(73) 特許権者	000157603
(86) (22) 出願日	平成27年5月29日(2015.5.29)		丸善石油化学株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/065492		東京都中央区入船二丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02015/182732	(74) 代理人	110000084
(87) 国際公開日	平成27年12月3日(2015.12.3)		特許業務法人アルガ特許事務所
審査請求日	平成30年2月19日(2018.2.19)	(74) 代理人	100077562
(31) 優先権主張番号	特願2014-112219 (P2014-112219)		弁理士 高野 登志雄
(32) 優先日	平成26年5月30日(2014.5.30)	(74) 代理人	100096736
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		弁理士 中嶋 俊夫
		(74) 代理人	100117156
			弁理士 村田 正樹
		(74) 代理人	100111028
			弁理士 山本 博人
		(72) 発明者	大崎 功三
			千葉県船橋市大穴北3丁目3番地3号
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 環状カーボネートの製造装置及び製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

エポキシドと二酸化炭素とを反応させるための不均一系触媒として、ハロゲン化物アニオンを対イオンとする第四級有機アンモニウム塩及びハロゲン化物アニオンを対イオンとする第四級有機ホスホニウム塩から選ばれる第四級有機オニウム塩が担体に固定化された固体触媒が充填される断熱型の反応器と、

前記反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を前記反応器に戻す循環経路と、

当該循環経路内に液状又は超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給する二酸化炭素供給手段と、

前記循環経路内に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給手段とを備え、

前記循環経路が、

循環流体を間接熱交換により除熱する熱交換手段と、

前記二酸化炭素供給手段により供給された二酸化炭素と前記循環流体とを経路内で混合する混合手段と、

当該混合手段により得られた二酸化炭素を含む循環流体を減圧し、気液分離処理する気液分離手段と、

気液分離処理後の循環流体を所定の圧力まで昇圧する昇圧手段と、

前記エポキシド供給手段により供給されたエポキシドと前記循環流体とを経路内で混合

する混合手段とを具備することを特徴とする、  
環状カーボネートの製造装置。

【請求項 2】

前記反応器が、2基以上の断熱型反応器が直列に接続された固定床多段反応器として構成されており、

前記循環経路が、最後段反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を第1段反応器に戻すようにして設けられている、

請求項 1 に記載の環状カーボネートの製造装置。

【請求項 3】

前記固定床多段反応器に含まれる各反応器間を接続する流路のうち少なくとも1つの流路に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給手段と、

当該エポキシド供給手段により供給されたエポキシドと流路に流入した液状混合流体を流路内で混合する混合手段とを更に備える、

請求項 2 に記載の環状カーボネートの製造装置。

【請求項 4】

前記固定床多段反応器に含まれる各反応器間を接続する流路のうち少なくとも1つの流路が、流路に流入した液状混合流体を間接熱交換により除熱する熱交換手段を具備する、

請求項 2 又は 3 に記載の環状カーボネートの製造装置。

【請求項 5】

前記各混合手段がインラインミキサーである、

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の環状カーボネートの製造装置。

【請求項 6】

エポキシドと二酸化炭素とを含む原料混合流体を、不均一系触媒として、ハロゲン化物アニオンを対イオンとする第四級有機アンモニウム塩及びハロゲン化物アニオンを対イオンとする第四級有機ホスホニウム塩から選ばれる第四級有機オニウム塩が担体に固定化された固体触媒が充填された断熱型反応器に連続的に供給し、前記反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を循環経路に導き前記反応器に戻す環状カーボネートの製造方法であって、

循環流体を間接熱交換により除熱する熱交換工程と、

前記循環経路内に液状又は超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給する二酸化炭素供給工程と、

前記二酸化炭素供給工程により供給された二酸化炭素と前記循環流体とを経路内で混合する混合工程と、

当該混合工程により得られた二酸化炭素を含む循環流体を減圧し、ガス化した余剰の二酸化炭素を気液分離処理する気液分離工程と、

気液分離後の循環流体を所定の圧力まで昇圧する昇圧工程と、

前記循環経路内に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給工程と、

前記エポキシド供給工程により供給されたエポキシドと前記循環流体とを経路内で混合する混合工程を含むことを特徴とする、

環状カーボネートの製造方法。

【請求項 7】

前記反応器が、2基以上の断熱型反応器が直列に接続された固定床多段反応器として構成されており、

前記循環経路が、最後段反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を第1段反応器に戻すものである、

請求項 6 に記載の環状カーボネートの製造方法。

【請求項 8】

前記固定床多段反応器に含まれる各反応器間を接続する流路のうち少なくとも1つの流路に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給工程と、

10

20

30

40

50

当該エポキシド供給工程により供給されたエポキシドと流路に流入した液状混合流体を流路内で混合する混合工程とを更に含む、

請求項 7 に記載の環状カーボネートの製造方法。

【請求項 9】

前記固定床多段反応器に含まれる各反応器間を接続する流路のうち少なくとも 1 つの流路に流入した液状混合流体を間接熱交換により除熱する熱交換工程を含む、

請求項 7 又は 8 に記載の環状カーボネートの製造方法。

【請求項 10】

前記各混合工程を、インラインミキサーを用いて行う、

請求項 6 ~ 9 のいずれか 1 項に記載の環状カーボネートの製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、環状カーボネートの製造装置及び製造方法に関する。より詳細には、エポキシドと二酸化炭素とを不均一系触媒の存在下で反応させる環状カーボネートの製造装置及び製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

環状カーボネートは、有機溶剤、合成繊維加工剤、医薬品原料、化粧品添加剤として、また最近ではリチウム電池用電解液溶媒として用いられており、更にはアルキレングリコールやジアルキルカーボネートの合成にも利用される等、広い用途に使用される重要な化合物の一つである。

20

【0003】

従来、この環状カーボネートは、エポキシドと二酸化炭素を均一系触媒の存在下、適当な加圧条件のもとで反応させることで合成されていた。このような均一系触媒としては、アルカリ金属等のハロゲン化物や第 4 級アンモニウム塩等のオニウム塩が古くから知られており（特許文献 1）、工業的にも用いられている。

しかしながら、このような均一系触媒を使用する場合、通常、反応混合物と触媒との蒸留等による分離操作が必要となり、製造工程が複雑となるばかりでなく、分離工程中の触媒の分解や副生成物の生成といった問題もある。

30

【0004】

そこで、触媒分離プロセスの簡素化を目的として、ハロゲン化物イオンを対イオンとする 4 級ホスホニウム基をシリカゲル等の担体に固定化した不均一系触媒が提案されており、当該固定化触媒を用いたプロピレンカーボネートの製造法として、プロピレンオキシドと超臨界二酸化炭素を混合して上記固定化触媒を充填した反応管に供給し、プロピレンカーボネートを連続的に製造する方法が開示されている（特許文献 2）。

【0005】

しかしながら、固定化触媒は均一系触媒と比較して活性が低いため、多量の触媒を用いる必要があり、特に、環状カーボネートの製造を工業的な規模で行おうとした場合には、反応器の大型化が問題となる。

40

また、触媒量に比して反応液の通液量が少ないため、（1）反応器内で反応液の偏流が生じる、（2）触媒と反応液との接触、すなわち触媒の濡れが不十分となり、触媒を十分に機能させることができない、という問題がある。更に、系内の偏流等は、ホットスポット（触媒の局所的な過熱）の要因ともなり、触媒劣化を著しく早める。

【0006】

一方、反応器内で二酸化炭素がガス化した場合も、上記と同様に、系内に偏流が生じたり、触媒の濡れが不十分となり、触媒効率及び触媒寿命を低下させる要因となる。

また、二酸化炭素がガス化しない条件下であっても、二酸化炭素の混合が不十分であると反応液は必ずしも均一相とはならない。例えば、特許文献 2 ではプロピレンオキシドと超臨界二酸化炭素とを混合して用いているが、非特許文献 1 に記載のように、生成物であ

50

るプロピレンカーボネートは超臨界二酸化炭素と相分離を起こす。そのため、二酸化炭素を反応液に十分溶解させ、反応器内での相分離を抑制するために、完全混合する必要があり、攪拌槽などの大型の付帯設備が必要となる。

【0007】

更に、固定化触媒は温度が高くなると触媒成分が脱離して活性が著しく低下するのに対し、エポキシドと二酸化炭素の反応は比較的大きな反応熱を伴う発熱反応であるので（例えば、エチレンオキシドと二酸化炭素の反応の反応熱は約100kJ/molである）、固定化触媒を用いる場合には環状カーボネート合成時の反応熱の除去が問題となる。

【0008】

上記反応熱の除去方法としては、ジャケット付反応器や多管式反応器などの熱交換型反応器を用いる方法が一般的である。

10

しかしながら、ジャケットに熱媒を循環させるジャケット付反応器による除熱は、反応器を大きくすると触媒量に比して除熱面積が小さくなり、また除熱面近傍の固定化触媒しか除熱できないという基本的な問題がある。

【0009】

一方、反応器シェル内に複数の反応管を内蔵する多管式反応器は、反応管内に触媒を充填して反応を行う一方、反応管シェル内に熱媒を循環させて生じた反応熱を除去するため、除熱面積を大きくすることができる。しかしながら、シリカゲル等の担体に固定化した触媒を使用する場合、この触媒量に比して極めて少ない液流量を流すことになるため、十分な除熱効率を得るためには反応管をきわめて細く長くする必要があり、装置が複雑かつ大型化する。また、メンテナンスも煩雑となる。さらに、複数の反応管に均一に触媒を充填することが難しいという問題もある。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】特公昭63-17072号公報

【特許文献2】国際公開第2005/084801号

【非特許文献】

【0011】

【非特許文献1】超臨界流体利用環境負荷低減技術研究開発成果報告書 平成14年3月、産業技術総合研究所

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

このように、固定化触媒を用いて工業的規模で環状カーボネートを製造しようとする場合、大型反応器、冷却設備、混合設備など生産量に比して過剰に大規模な装置が必要となる。また、このような大型の反応器や付帯設備を要するプロセスの場合、スケールアップが容易ではないという問題もある。

【0013】

したがって、本発明の課題は、固定化触媒を触媒として用いて且つ工業的規模で製造する場合であっても、大型反応器や過大な付帯設備を必要とせず、スケールアップが容易であり、期待される触媒効率及び触媒寿命を損なうことなく環状カーボネートを製造することが可能な、経済的かつ工業生産性に優れた環状カーボネートの連続的製造装置及び製造方法を提供することにある。

40

【課題を解決するための手段】

【0014】

本発明は、上記課題を解決するために、〔1〕エポキシドと二酸化炭素とを反応させるための不均一系触媒が充填される断熱型の反応器と、

上記反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を上記反応器に戻す循環経路と、

50

当該循環経路内に液状又は超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給する二酸化炭素供給手段と、

上記循環経路内に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給手段とを備え、

上記循環経路が、

循環流体（循環経路に流入した液状混合流体）を間接熱交換により除熱する熱交換手段と、

上記二酸化炭素供給手段により供給された二酸化炭素と上記循環流体とを経路内で混合する混合手段と、

当該混合手段により得られた二酸化炭素を含む循環流体を減圧し、気液分離処理する気液分離手段と、

気液分離処理後の循環流体を所定の圧力まで昇圧する昇圧手段と、

上記エポキシド供給手段により供給されたエポキシドと上記循環流体とを経路内で混合する混合手段とを具備することを特徴とする、

環状カーボネートの製造装置を提供する。

#### 【0015】

また、本発明は、上記課題を解決するために、〔2〕上記〔1〕の環状カーボネートの製造装置において、上記反応器が、2基以上の断熱型反応器が直列に接続された固定床多段反応器として構成されており、

上記循環経路が、最後段反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を第1段反応器に戻すようにして設けられている、製造装置を提供する。

#### 【0016】

本発明においては環状カーボネート生産量に対する触媒量が反応器数によらずほぼ一定となるため、上記〔2〕の製造装置は、反応器を増設して生産能力を増強するのが容易である。

#### 【0017】

更に、本発明は、上記課題を解決するために、〔3〕エポキシドと二酸化炭素とを含む原料混合流体を不均一系触媒が充填された断熱型反応器に連続的に供給し、上記反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を循環経路に導き上記反応器に戻す環状カーボネートの製造方法であって、

循環流体（循環経路に流入した液状混合流体）を間接熱交換により除熱する熱交換工程と、

上記循環経路内に液状又は超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給する二酸化炭素供給工程と、

上記二酸化炭素供給工程により供給された二酸化炭素と上記循環流体とを経路内で混合する混合工程と、

当該混合工程により得られた二酸化炭素を含む循環流体を減圧し、ガス化した余剰の二酸化炭素を気液分離処理する気液分離工程と、

気液分離後の循環流体を所定の圧力まで昇圧する昇圧工程と、

上記循環経路内に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給工程と、

上記エポキシド供給工程により供給されたエポキシドと上記循環流体とを経路内で混合する混合工程を含むことを特徴とする、

環状カーボネートの製造方法を提供する。

#### 【0018】

更にまた、本発明は、上記課題を解決するために、〔4〕上記〔3〕の環状カーボネートの製造方法において、上記反応器が、2基以上の断熱型反応器が直列に接続された固定床多段反応器として構成されており、

上記循環経路が、最後段反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を第1段反応器に戻すものである、製造方法を提供する。

10

20

30

40

50

## 【0019】

本発明においては環状カーボネート生産量に対する触媒量が反応器数によらずほぼ一定となるため、上記〔4〕の製造方法は、反応器を増設による生産能力の増強が容易である。

## 【発明の効果】

## 【0020】

本発明によれば、大型反応器や過大な付帯設備を必要とせず、反応器を増設することにより容易にスケールアップが可能であり、反応液の偏流や相分離を抑制し、反応熱を効率的に除去して、期待される触媒効率及び触媒寿命を損なうことなく環状カーボネートを製造することができる、経済的かつ工業生産性に優れた環状カーボネートの製造装置及び製造方法を提供することができる。

10

## 【図面の簡単な説明】

## 【0021】

【図1】本発明の環状カーボネートの製造装置の第1実施形態の一例を模式的に示す図である。

【図2】本発明の環状カーボネートの製造装置の第2実施形態の一例を模式的に示す図である。

【図3】触媒の熱重量測定結果を示す図である。

【図4】エチレンカーボネート収率に対する反応圧力の影響を示す図である。

## 【発明を実施するための形態】

20

## 【0022】

以下、必要に応じて添付図面を参照しつつ、本発明について説明する。なお、図面の説明において同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明は省略する。

## 【0023】

まず、本発明で用いる原料エポキシド、不均一系触媒、本発明で得られる環状カーボネートについて説明する。

## (エポキシド)

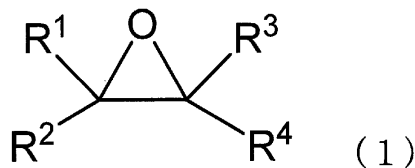
本発明で用いるエポキシドとしては、エポキシ環（炭素原子2つと酸素原子1つからなる3員環）を構造式中に少なくとも1つ含む化合物であれば特に限定されないが、例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、ビニルエチレンオキシド、トリフルオロメチルエチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、スチレンオキシド、ブタジエンモノオキシド、ブタジエンジオキシド、2-メチル-3-フェニルブテンオキシド、ピネンオキシド、テトラシアノエチレンオキシド等が挙げられる。

30

斯様なエポキシドの中でも、下記式(1)で表されるものが好ましく、エチレンオキシド、プロピレンオキシドがより好ましい。

## 【0024】

## 【化1】



40

## 【0025】

〔式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のハロアルケニル基、炭素数6～12のアリール基又はシアノ基を示し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、シアノ基又は炭素数6～12のアリール基を示す。但し、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>のうちいずれか一方は、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>のうちいずれか一方とともにシクロアルキル基を

50

形成していてもよい。]

【0026】

上記 $R^1$ 及び $R^2$ で示されるアルキル基、ハロアルキル基の炭素数は、好ましくは1～4である。該アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、好ましくはメチル基、エチル基であり、より好ましくはメチル基である。

また、上記 $R^1$ 及び $R^2$ で示されるアルケニル基、ハロアルケニル基の炭素数は、好ましくは2～4であり、具体的には、ビニル基等が挙げられる。

また、ハロアルキル基及びハロアルケニル基におけるハロゲン原子としては、塩素、臭素、ヨウ素等が挙げられる。

また、上記 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 及び $R^4$ で示されるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

10

【0027】

また、上記 $R^1$ 及び $R^2$ の中では、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のハロアルキル基が好ましい。

また、 $R^3$ 及び $R^4$ としては、水素原子が好ましい。

【0028】

(不均一系触媒)

本発明で用いる不均一系触媒としては、エポキシドと二酸化炭素からの環状カーボネート合成に活性を有する固定化触媒が好ましく、イオン性有機化合物が担体に固定化された固体触媒がより好ましい。

20

このようなイオン性有機化合物としては、ハロゲン化物アニオンを対イオンとする第四級有機アンモニウム塩及びハロゲン化物アニオンを対イオンとする第四級有機ホスホニウム塩から選ばれる第四級有機オニウム塩が挙げられる。ハロゲン化物アニオンとしては、フッ素アニオン、塩素アニオン、臭素アニオン、ヨウ素アニオンが挙げられる。

第四級有機オニウム塩の好適な具体例としては、テトラアルキルアンモニウムクロリド、テトラアルキルアンモニウムブロミド等のテトラアルキルアンモニウム塩；テトラアルキルホスホニウムクロリド、テトラアルキルホスホニウムブロミド等のテトラアルキルホスホニウム塩が挙げられ、なかでも、テトラアルキルホスホニウム塩が好ましい。

また、上記テトラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルホスホニウム塩中のアルキル基の炭素数は、好ましくは1～8、より好ましくは1～6、更に好ましくは2～4である。例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。

30

【0029】

また、上記担体としては、無機酸化物担体、有機ポリマー担体が挙げられる。また、その形状は好ましくは粒子状であり、また、多孔質のものが好ましい。無機酸化物担体の好適な具体例としては、シリカゲル(ゲル化したシリカ)、メソポーラスシリカ、セラミックス、ゼオライト、多孔質ガラスが挙げられ、なかでも、シリカゲル、メソポーラスシリカが好ましい。また、上記有機ポリマー担体としては、ポリスチレン、ポリスチレンコポリマー、ポリ(メタ)アクリレート、ポリ(メタ)アクリルアミド、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾキサゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、又はこれらポリマーを主要な成分として含む共重合体、ポリマーブレンド等が挙げられる。

40

【0030】

(環状カーボネート)

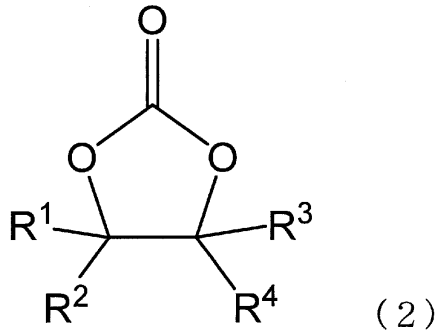
また、本発明で得られる環状カーボネートは、上記エポキシドのエポキシ環がカーボネート環(O-CO-O結合を有する5員環)に変換された構造を有するものであり、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、イソブチレンカーボネート、トリフルオロメチルエチレンカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、シクロヘキセンカーボネート、スチレンカーボネート、ブタジエンモノカーボネート

50

ト、ブタジエンジカーボネート、クロロメチルカーボネート、ピネンカーボネート、テトラシアノエチレンカーボネート等が挙げられる。好適な環状カーボネートは、下記式(2)で表されるものである。

【0031】

【化2】



10

【0032】

〔式(2)中、R<sup>1</sup>~R<sup>4</sup>は前記と同義である。〕

【0033】

〔(1)環状カーボネートの製造装置〕

<第1実施形態>

20

本発明の第1の実施形態に係る環状カーボネートの製造装置(第1の製造装置)について説明する。

図1は、本発明の第1実施形態に係る環状カーボネートの製造装置の一例を模式的に示す図である。

図1に示すように、本実施形態の製造装置は、エポキシドと二酸化炭素とを反応させるための不均一系触媒が充填される断熱型の反応器1と、反応器出口1aから流出した液状混合流体の一部を反応器1に戻す循環経路2と、液状混合流体の残部を排出し必要に応じて次工程に送るための排出経路3とを備える。反応器出口1aからの液状混合流体は主として反応器1内で生成した環状カーボネートと未反応の二酸化炭素を含んでおり、反応条件によっては未反応のエポキシドも含まれる。

30

【0034】

反応器1は、エポキシドと二酸化炭素とを反応させるための不均一系触媒が充填可能なように構成されている断熱型反応器であればよいが、管型反応器が好ましい。また、反応器1を構成する材料は特に限定されないが、耐食性に優れる点から、SUSが好ましい。また、反応器1として、安価な断熱型反応器を使用することにより、設備コストを大きく低減させることが可能である。

また、不均一系触媒を反応器1に充填する際は、触媒の前後にガラスビーズ等を充填してもよい。

【0035】

また、反応器1には、反応器入口1bが設けられている。反応器入口1bは、循環経路2から反応器1内へと循環流体が流入するようにして構成されており、循環経路2内で二酸化炭素及びエポキシドが供給及び混合された循環流体は、原料混合流体として反応器入口1bより反応器1内に供給される。

40

【0036】

また、本実施形態の製造装置は、循環経路2内に液状又は超臨界状態の二酸化炭素を連続的に供給する二酸化炭素供給手段6と、循環経路2内に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給手段8とを備える。

二酸化炭素供給手段6によって、反応原料である二酸化炭素が液状又は超臨界状態で循環流体に連続的に供給され、エポキシド供給手段8によって、反応原料であるエポキシドが液状又は溶液状の状態循環流体に連続的に供給される。また、これら構成によって、

50

二酸化炭素とエポキシドの供給量は制御される。

二酸化炭素供給手段 6 及びエポキシド供給手段 8 としては、例えば、ポンプが挙げられる。これら手段としてポンプを採用することにより、二酸化炭素やエポキシドの供給量を簡単に制御することができる。また、設備コストを大きく低減させることも可能である。

なお、エポキシド供給手段 8 において、エポキシドを溶媒に溶解して溶液状で供給する場合、そのエポキシドから合成される環状カーボネートを溶媒とするのが好ましい。具体的には、エチレンオキシドを溶媒に溶解して溶液状で供給する場合、溶媒はエチレンカーボネートが好ましい。

#### 【 0 0 3 7 】

また、本実施形態の製造装置は、循環経路 2 内に反応原料以外の添加剤等を供給する添加剤供給手段 7 を備えていてもよい。添加剤供給手段 7 によって、供給量が制御されながら循環経路 2 内に添加剤が供給される。

添加剤は連続的に供給してもよく非連続的に供給してもよい。また、添加剤は、ニートで供給してもよいし、溶媒に溶解して溶液状で供給してもよい。溶媒に溶解して供給する場合、溶媒は環状カーボネートが好ましい。

添加剤供給手段 7 としては、ポンプが挙げられる。

また、添加剤としては、プロモエタノール、プロモプロパノールなどのハロゲン化アルコールが挙げられる。ハロゲン化アルコールは、触媒成分の脱離を抑制し、触媒劣化抑制剤として作用する。

#### 【 0 0 3 8 】

また、本実施形態の製造装置は、循環経路 2 を備える。循環経路 2 において、熱交換手段 4、第 1 の混合手段 9、気液分離手段 1 1、昇圧手段 1 2、第 2 の混合手段 1 0 は、反応器出口 1 a から反応器入口 1 b の方向に向かって、熱交換手段 4、第 1 の混合手段 9、気液分離手段 1 1、昇圧手段 1 2、第 2 の混合手段 1 0 の順番で設けられている。

循環経路 2 により、反応器出口 1 a から流出した液状混合流体の一部が反応器 1 に循環され、その結果、反応器 1 内の通液量が大きくなり反応器 1 内の温度上昇が適正な範囲に抑えられやすくなり、また、反応液の偏流や反応器 1 内における触媒の濡れ不足を解消することができるため、触媒効率や触媒寿命の低下を抑えることができる。更に、滞留時間を長くすることができるため、触媒量を減らすことができ、反応器 1 の大きさをコンパクトにすることもできる。

循環経路 2 は、任意の適切な配管として構成される。配管を構成する材料は特に限定されないが、耐食性に優れる点から、SUS が好ましい。

#### 【 0 0 3 9 】

また、循環経路 2 は、循環流体を間接熱交換により除熱する熱交換手段 4 を備える。

循環経路 2 に熱交換手段 4 を設けることにより、反応熱を容易に除去することができるため、反応器 1 内の温度を所望の範囲（実質的に反応温度）に容易に制御することができる。熱交換手段 4 を設けない場合は、反応熱を十分に除去することができないため、反応器 1 内の温度が上昇し、触媒寿命が極端に短くなることがある。

熱交換手段 4 としては、当該手段を通過する循環流体の温度を下げた反応熱を除去できる限り、任意の熱交換器を使用できる。具体的には、多管円筒型熱交換器、二重管式熱交換器、プレート式熱交換器、エアクーラー、イリゲーションクーラー、コイル式熱交換器、渦巻き式熱交換器等が挙げられるが、循環流量が比較的の小流量であり且つ高圧力操作であるため、二重管式熱交換器、エアクーラー、イリゲーションクーラーが特に適切であり好ましい。また、これらの熱交換器の総括伝熱係数としては好ましくは約  $200 \text{ kcal} / (\text{m}^2 \text{ hr K})$  以上である。

また、反応器出口 1 a と熱交換手段 4 との間は循環経路 2 のみから構成されているのが好ましい。斯かる構成により、反応器出口 1 a から流出した循環流体は速やかに除熱されるようになる。

#### 【 0 0 4 0 】

また、循環経路 2 において、二酸化炭素供給手段 6 により供給される二酸化炭素が流入

10

20

30

40

50

する二酸化炭素流入部は、循環経路内のいずれにあってもよく特に限定されないが、二酸化炭素は熱伝導性が低く、また、温度が低い方が溶解性が増すため、除熱後の循環流体に供給し、速やかに混合することが好ましく、従って、熱交換手段4と混合手段9の間に設けられているのが好ましい。

【0041】

また、循環経路2は、二酸化炭素供給手段6により供給された二酸化炭素と循環経路2に流入し熱交換手段4により除熱された循環流体とを経路内で混合する混合手段9（第1の混合手段）を備える。

混合手段9によって、供給された二酸化炭素は他の成分と均一に混合される。

混合手段9としては、スタティックミキサー等のインラインミキサーを用いるのが、装置が簡単であり好ましい。循環経路2にインラインミキサーを設けることにより、二酸化炭素と他の成分とを流路内で効率的に混合することができ、均一な循環流体が得られる。

【0042】

また、循環経路2としては、混合手段9と気液分離手段11との間に、循環経路2の開度を制御する圧力制御手段13が設けられているものが好ましい。

圧力制御手段13としては、背圧弁が挙げられる。

【0043】

また、循環経路2は、混合手段9により得られた二酸化炭素を含む循環流体を減圧し、気液分離処理する気液分離手段11を備える。

気液分離手段11によって、ガス化した余剰の二酸化炭素が分離され、その結果として、循環流体のガス化による偏流が抑えられ、反応器1内における不均一系触媒の濡れ不足を解消することができるため、効率的に触媒を活用することができる。

気液分離手段11としては、供給された気液二相流を気体と液体とに分離するとともに、液体の貯留が可能な気液分離槽が挙げられる。気液分離槽を用いることにより、装置の運転開始にあたり、循環流体を気液分離槽に張り込み、これを循環させて反応器1と循環経路2との間の循環を確立することができる。また、運転終了後も循環流体を貯留することができる。

【0044】

また、気液分離手段11には、循環経路2が接続された部分よりも上方に、分離されたガスを排出するガス排出経路が設けられている。また、そのガス排出経路には気液分離手段11の内圧を制御する圧力制御手段14が設けられている。

圧力制御手段14としては、背圧弁が挙げられる。

圧力制御手段13及び14を調節することによって、気液分離手段11と混合手段9との間に、所定の圧力差を付与することができ、余剰の二酸化炭素をガス化させ、分離することができる。

【0045】

また、循環経路2は、気液分離手段11により気液分離処理された循環流体を所定の圧力まで昇圧する昇圧手段12を備える。

昇圧手段12により循環流量を適正に制御でき、所定の圧力（実質的に反応圧力）まで昇圧される。これにより、循環流体は実質的に気相を含まない状態となり、反応器1内の二酸化炭素のガス化を抑制することができる。

昇圧手段12としては循環ポンプ等が挙げられる。

【0046】

また、循環経路2において、エポキシド供給手段8により供給されるエポキシドが流入するエポキシド流入部は、気液分離処理によりガス化した二酸化炭素にエポキシドが同伴されるのを防止するため、気液分離手段11より下流に設けられるのが好ましく、副反応を抑制するため反応器入口に近い位置に設けられているのがより好ましく、従って、昇圧手段12と混合手段10の間に設けられているのが特に好ましい。

【0047】

また、循環経路2としては、熱交換手段5が設けられているものが好ましい。

反応器入口 1 b の温度は、反応器入口 1 b における環状カーボネート / エポキシドの循環比により調節できるが、熱交換手段 5 によって、反応器入口 1 b を通過する原料混合流体が予熱され、反応器入口 1 b の温度をより簡便に調整できる。また、熱交換手段 5 は、反応開始前（エポキシド導入前）に系内を予熱する場合に使用することができる。

熱交換手段 5 としては、間接熱交換により温度調節できるものであればよいが、高圧力操作であるため構造が単純で、相応の熱交換効率を有する二重管式熱交換器が好ましい。

また、熱交換手段 5 は、循環経路内のいずれにあってもよく特に限定されないが、加熱による二酸化炭素の気化を抑制するため、気液分離槽 1 1 より下流に設けられているのが好ましい。

【 0 0 4 8 】

また、循環経路 2 において、添加剤供給手段 7 により供給される添加剤等が流入する添加剤流入部は、循環経路内のいずれにあってもよく特に限定されない。添加剤の供給量は通常少量であるため、混合手段 1 0 より上流で供給されれば別途混合手段を用意する必要はない。

【 0 0 4 9 】

また、循環経路 2 は、エポキシド供給手段 8 により供給されたエポキシドと循環経路 2 に流入し昇圧手段 1 2 により昇圧された循環流体とを経路内で混合する混合手段 1 0 （第 2 の混合手段）を備える。

混合手段 1 0 によって、供給されたエポキシドは他の成分と均一に混合される。

混合手段 1 0 としては、スタティックミキサー等のインラインミキサーを用いるのが、装置が簡単であり好ましい。循環経路 2 にインラインミキサーを設けることにより、エポキシドと他の成分とを流路内で効率的に混合することができ、均一な循環流体が得られる。

混合手段 1 0 により均一に混合された循環流体は、原料混合流体として反応器入口 1 b から触媒が充填された断熱型反応器 1 に供給され、その結果として、反応器 1 内で二酸化炭素とエポキシドが反応して環状カーボネートが生成する。

【 0 0 5 0 】

反応器 1 に導入されるエポキシドの供給量（流通速度）としては、触媒 1 k g に対し、0 . 0 0 1 ~ 1 0 k g / h r が好ましく、0 . 0 1 ~ 1 . 0 k g / h r がより好ましく、0 . 0 5 ~ 0 . 5 k g / h r がさらに好ましい。

反応器 1 に導入される原料混合流体の二酸化炭素含有量は、二酸化炭素 / エポキシド比（モル比）が、1 ~ 2 0 が好ましく、1 . 1 ~ 1 0 がより好ましく、1 . 2 ~ 5 が特に好ましい。

また、反応器 1 に充填される触媒量は、必要とする環状カーボネートの生産量に応じて、上記流通速度を満たす範囲で任意の量を使用することができる。

また、反応器 1 へ循環される環状カーボネート / エポキシド比（質量比）は、好ましくは 1 以上、より好ましくは 1 0 以上、さらに好ましくは 1 2 . 5 以上、特に好ましくは 1 5 以上であり、また、好ましくは 1 0 0 以下、より好ましくは 8 0 以下、さらに好ましくは 6 0 以下、さらに好ましくは 5 0 以下、さらに好ましくは 4 0 以下、特に好ましくは 3 0 以下である。斯かる比率を調整することにより、反応器入口 1 b の温度を調整することができる。

【 0 0 5 1 】

また、原料混合流体は実質的に気相を含まないため、反応器 1 の上部から下部に流してもよいし（ダウンフロー方式）、反応器 1 の下部から上部に流しても（アップフロー方式）よいが、アップフロー方式であれば、万一気泡が発生した場合においても気泡が抜けやすいため、好ましい。

【 0 0 5 2 】

反応器出口 1 a からの液状混合流体は主として反応器 1 内で生成した環状カーボネートと未反応の二酸化炭素を含み、反応条件によっては未反応のエポキシドを含む。その一部は上記の通り循環経路 2 に導かれ、排出流路 3 から排出された残部は、例えば、分離・精

10

20

30

40

50

製手段（図示しない）等に送ってもよい。

【0053】

排出経路3は、任意の適切な配管として構成される。配管を構成する材料は特に限定されないが、耐食性に優れる点から、SUSが好ましい。

また、排出経路3には、制御弁15が設けられている。斯かる制御弁15により、上記の循環経路2に導かれ系内を循環する液量と、排出経路3から排出される液量とを調節できる。

【0054】

<第2実施形態>

次に、本発明の第2の実施形態に係る環状カーボネートの製造装置（第2の製造装置）について説明する。第2の製造装置における上記第1の製造装置と同一の部分についての説明は省略する。

【0055】

本実施形態の製造装置は、反応器1と同様の断熱型反応器が2基以上直列に接続された固定床多段反応器を備えており、当該製造装置において、循環経路は、固定床多段反応器に含まれる最後段反応器の出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部を、固定床多段反応器に含まれる第1段反応器に戻すようにして設けられている。

本発明においては、後述する実施例に示すように、環状カーボネート生産量に対する触媒量が、反応器数によらずほぼ一定となる。このため、本実施形態の製造装置は、反応器を増設することにより、容易に生産能力を増強することができる。

【0056】

本実施形態の製造装置としては、固定床多段反応器に含まれる各反応器間を接続する流路のうち少なくとも1つの流路に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給手段と、当該エポキシド供給手段により供給されたエポキシドと流路に流入した液状混合流体を流路内で混合する混合手段とを更に備えるものが好ましい。

斯様な構成を採用することにより、複数の反応器にエポキシドを分けて供給することができ、第1段反応器に供給されるエポキシドの量を減らして、当該反応器における発熱を低減し、触媒劣化を抑制することができる。また、各反応器間を接続する全ての流路において液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給し、各反応器間を接続する全ての流路内で混合して次段の反応器入口に導入することによって、反応による発熱を全ての反応器に分散させることができるため、斯様な構成を採用するのがより好ましい。

【0057】

また、本実施形態の製造装置としては、固定床多段反応器に含まれる各反応器間を接続する流路のうち少なくとも1つの流路が、流路に流入した液状混合流体を間接熱交換により除熱する熱交換手段を具備するものが好ましい。

斯様な構成を採用することにより、前段の反応器で発生した反応熱を容易に除去することができ、次段の反応器内の温度を所望の範囲（実質的に反応温度）に容易に制御することができる。また、各反応器間を接続する全ての流路において間接熱交換により冷却して反応熱を除去することによって、さらに効率的に除熱を行うことができるため、斯様な構成を採用するのがより好ましい。

【0058】

図2は、本発明の第2実施形態に係る、固定床多段反応器を用いた環状カーボネートの製造装置の一例を模式的に示す図である。

【0059】

図2に示す環状カーボネートの製造装置は、3基の断熱型反応器（反応器1、反応器21、反応器31）が直列に接続された固定床多段反応器を備え、当該固定床多段反応器には、第1段反応器（反応器1）の出口1aから第2段反応器（反応器21）の入口21bへの流路22と、第2段反応器出口21aから第3段反応器（反応器31）の入口31bへの流路32とが設けられている。第3段反応器出口31aから流出した液状混合流体の一部は、図1に示されたプロセスと同様に、循環経路2を経て第1段反応器入口1bに導

10

20

30

40

50

かれる。

流路 2 2、流路 3 2 は、循環経路 2 と同様に、任意の適切な配管として構成される。配管を構成する材料は特に限定されないが、耐食性に優れる点から S U S が好ましい。

【 0 0 6 0 】

反応器 2 1、反応器 3 1 は、反応器 1 と同様に、エポキシドと二酸化炭素とを反応させるための不均一系触媒が充填可能なように構成されているものであればよいが、管型反応器が好ましい。また、反応器 2 1、反応器 3 1 を構成する材料は特に限定されないが、耐食性に優れる点から S U S が好ましい。また、反応器 2 1、反応器 3 1 として、安価な断熱型反応器を使用することにより、設備コストを大きく低減させることが可能である。

また、反応器 2 1、反応器 3 1 に不均一系触媒を充填する際は、触媒の前後にガラスビーズ等を充填してもよい。

10

【 0 0 6 1 】

また、図 2 に示す環状カーボネートの製造装置は、第 1 実施形態の製造装置と同様に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給手段 8 とを備える。さらに、当該製造装置においては、循環経路 2 に加え、流路 2 2 と流路 3 2 それぞれにも、エポキシドが流路内に供給されるように制御弁 1 6、2 6、3 6 が配置されている。

斯かる構成によって、反応原料であるエポキシドが液状又は溶液状の状態、循環経路 2、流路 2 2、流路 3 2 を流れる液状混合流体に供給される。

また、制御弁 1 6、2 6、3 6 により、反応器 1、2 1、3 1 に供給されるエポキシドの供給量を各々制御することができる。

20

なお、制御弁 1 6、2 6、3 6 を配置する代わりに、各流路に個別にエポキシド供給手段を配置してもよい。この場合、各反応器に供給されるエポキシドの供給量は、個別のエポキシド供給手段により各々制御することができる。

【 0 0 6 2 】

また、流路 2 2、3 2 は、それぞれ、流路内に流入した液状混合流体を間接熱交換により除熱する熱交換手段 2 4、3 4 を備える。

流路 2 2、3 2 に熱交換手段 2 4、3 4 を設けることにより、前段の反応器で発生した反応熱を容易に除去することができ、次段の反応器内の温度を所望の範囲（実質的に反応温度）に容易に制御することができる。

熱交換手段 2 4、3 4 としては、熱交換手段 4 と同様に、当該手段を通過する液状混合流体の温度を下げて反応熱を除去できる限り、任意の熱交換器を使用できる。具体的には、多管円筒型熱交換器、二重管式熱交換器、プレート式熱交換器、エアクーラー、イリゲーションクーラー、コイル式熱交換器、渦巻き式熱交換器等が挙げられるが、循環液量が比較的の小流量であり且つ高圧力操作であるため、二重管式熱交換器、エアクーラー、イリゲーションクーラーが特に適切であり好ましい。また、これらの熱交換器の総括伝熱係数としては好ましくは約  $200 \text{ kcal} / (\text{m}^2 \text{ hr K})$  以上である。

30

【 0 0 6 3 】

また、流路 2 2、3 2 は、それぞれ、混合手段 2 0、3 0 を備える。混合手段 2 0、3 0 によって、供給されたエポキシドと流路に流入した液状混合流体とが流路内で混合される。

40

混合手段 2 0、3 0 としては、スタティックミキサー等のインラインミキサーを用いるのが、装置が簡単であり好ましい。

【 0 0 6 4 】

また、図 2 に示す環状カーボネートの製造装置においては、流路 2 2 における熱交換手段 2 4、エポキシド流入部、混合手段 2 0 は、第 1 段反応器の出口 1 a から第 2 段反応器の入口 2 1 b に向かって、熱交換手段 2 4、エポキシド流入部、混合手段 2 0 の順で設けられている。また、流路 3 2 における熱交換手段 3 4、エポキシド流入部、混合手段 3 0 は、第 2 段反応器の出口 2 1 a から第 3 段反応器の入口 3 1 b に向かって、熱交換手段 3 4、エポキシド流入部、混合手段 3 0 の順で設けられている。

このような順番で設けられていることによって、液状混合流体を効率的に除熱し、エポ

50

キシドと均一かつ効率的に混合して、次の反応器に供給することができる。

また、このような構成によって、各反応器の出口温度と入口温度との温度差を触媒劣化が起こらない範囲内で大きくすることができ、全ての反応器において高い反応速度で効率的に反応を行うことが可能となる。

【0065】

また、本実施形態の製造装置は、図2に示した製造装置に限定されるものではない。図2では、断熱型反応器1、21、31を3基直列に接続した固定床多段反応器を用いた製造装置を図示しているが、断熱型反応器の数は2基以上であればよい。固定床多段反応器に含まれる断熱型反応器の数は、好ましくは2～10基であり、より好ましくは2～6基であり、さらに好ましくは2～4基である。

10

また、多段断熱型反応器には各反応器をバイパスする流路を設けることが可能であり、これにより、生産量を適宜調整することが可能であり、更に、生産を継続しながら触媒の入れ替えが可能となる。

更にまた、各反応器間の流路を適宜変更することにより、反応器の接続順序を入れ替えることも可能であり、触媒の劣化状況に応じて最適化された順序で反応させることが可能である。

なお、各断熱性反応器に導入されるエポキシドの供給量、原料混合流体の二酸化炭素含有量、各断熱性反応器に充填される触媒量、各断熱性反応器へ循環される環状カーボネート/エポキシドの比(質量比)は、第1実施形態と同様である。

【0066】

20

〔(2)環状カーボネートの製造方法〕

次に、本発明の環状カーボネートの製造方法について説明する。

本発明の環状カーボネートの製造方法は、上記第1の製造装置や第2の製造装置のような本発明の製造装置を用いて行うことが可能である。また、エポキシドと二酸化炭素とを含む原料混合流体を、不均一系触媒が充填された断熱型反応器に連続的に供給し、反応器出口(固定床多段反応器の場合は、最終段反応器出口)から流出した液状混合流体の少なくとも一部を反応器に戻る循環経路に循環させ、循環経路内で反応熱を除去し、循環流体にエポキシド及び二酸化炭素を連続的に供給し流路内で混合しながら行うものである。

【0067】

断熱型反応器(固定床多段反応器を用いた場合は、該多段反応器に含まれる各断熱型反応器をいう。温度の説明について以下同じ)の入口温度(反応温度)は、反応速度、反応効率の観点から、好ましくは60以上、より好ましくは70以上、さらに好ましくは80以上、さらに好ましくは90以上、さらに好ましくは100以上、特に好ましくは110以上であり、また、熱分解を抑え、触媒寿命の失活を防ぐ観点から、好ましくは160以下、より好ましくは150以下、さらに好ましくは140以下、さらに好ましくは130以下、特に好ましくは120以下である。

30

【0068】

また、断熱型反応器の出口の温度は、好ましくは80以上、より好ましくは90以上、さらに好ましくは100以上であり、また、好ましくは180以下、より好ましくは160以下、さらに好ましくは140以下である。

40

【0069】

上記反応器出口温度と入口温度との温度差は、好ましくは10以上、より好ましくは20以上、さらに好ましくは30以上であり、また、好ましくは80以下、より好ましくは70以下、さらに好ましくは60以下、特に好ましくは50以下である。また、出口温度>入口温度とするのが好ましい。

なお、生産量当たりの発熱量は一定(例えば、エチレンオキサイドと二酸化炭素からのエチレンカーボネート合成の場合は、反応熱約100kJ/mol)であるため、断熱型反応器の入口温度と上記温度差はエポキシドと循環させる環状カーボネートとの流量比で調整することができる。

【0070】

50

また、反応圧力としては、二酸化炭素及びエポキシドのガス化を防ぐとともに、設備を経済的なものとする点から、1～15 MPaが好ましい。さらに、環状カーボネート収率の点から二酸化炭素の臨界圧力(7.38 MPa)近傍で反応させることが好ましく、二酸化炭素のガス化による反応器内の偏流を抑制するために、臨界圧力を超える圧力で反応させることがより好ましい。具体的には、7～10 MPaで反応させることが好ましく、7.4～9 MPaで反応させることがより好ましい。

【0071】

以下、図1を参照しつつ、本発明の第1実施形態に係る環状カーボネートの製造装置を用いた場合を例に挙げて、本発明の環状カーボネートの製造方法を具体的に説明する。

【0072】

本発明の製造方法としては、二酸化炭素やエポキシドの供給に先立ち、まず、上記で説明した本発明の製造装置に環状カーボネートを循環させて、反応器1と循環経路2との間の循環を確立させる方法が好ましい。環状カーボネートとしては、前ロットの循環流体(例えば、気液分離後の循環流体)又は本発明の製法により製造された環状カーボネートを用いることができ、市販の環状カーボネートを用いてもよい。

上記の循環を確立させる方法としては、具体的には、予め加熱した環状カーボネートを気液分離手段11に張り込み、これを昇圧手段12により、熱交換手段5、反応器1、循環経路2、熱交換手段4へと送液循環させる方法が挙げられる。また、前ロットの循環流体を気液分離手段11に貯留しておき、これを用いてもよい。いずれの場合も、熱交換手段5にて、反応器入口温度の調整を行うことが好ましい。

【0073】

次いで、二酸化炭素供給手段6により供給量を制御しながら循環経路2内に二酸化炭素を供給する。二酸化炭素は混合手段9にて攪拌され、環状カーボネートに完全混合した状態すなわち完全溶解した状態で、プロセス内を循環する。

環状カーボネートに溶解しない余剰な二酸化炭素は、気液分離手段11にて分離される。

余剰の二酸化炭素は気液分離手段11上部から排気されるが、この余剰ガス及び圧力制御手段14により、気液分離手段11の圧力は反応器1の圧力(したがって、混合手段9の圧力)より低い圧力に制御される。気液分離手段11と反応器1との差圧は、好ましくは0.1 MPa以上、より好ましくは0.3 MPa以上、さらに好ましくは0.5 MPa以上であり、好ましくは1.0 MPa以下である。

反応器1の圧力より低い圧力で余剰のガスを分離することにより、ガス化の起こりにくい環状カーボネート溶解二酸化炭素を反応器1へ供給することができ、反応器1内における偏流が防止される。

【0074】

次いで、気液分離後の循環液を所望の圧力(実質的に反応圧力)に昇圧し、エポキシド及び必要に応じて添加剤を供給する。エポキシドはエポキシド供給手段8により供給量を制御しながら循環経路内に供給され、混合手段10にて攪拌され、これにより均一な原料混合流体が形成される。

【0075】

添加剤は、添加剤供給手段7により供給量を制御しながら循環経路内に供給される。添加剤の供給箇所は特に制限されないが、添加剤の供給量は通常少量であるため、前記混合手段10より上流で供給すれば別途混合手段を用意する必要はない。

【0076】

エポキシドを含む原料混合流体が反応器1に供給され、反応器1に充填された触媒と接触することで、連続製造が開始される。

【0077】

なお、第2実施形態で説明したとおり、複数の断熱型反応器が直列に接続された固定床多段反応器を反応器として用いてもよい。断熱型反応器を増設する場合、最後段反応器出口から流出した液状混合流体の少なくとも一部が、第1段反応器入口に戻る循環経路2に

10

20

30

40

50

導かれる。

この際、固定床多段反応器に含まれる各反応器間を接続する流路のうち少なくとも1つの流路に液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給するエポキシド供給し、当該エポキシド供給工程により供給されたエポキシドと流路に流入した液状混合流体を流路内で混合するのが好ましい。さらに、各反応器間を接続する全ての流路において液状又は溶液状のエポキシドを連続的に供給し、各反応器間を接続する全ての接続流路内で混合して次段の反応器入口に導入するのがより好ましい。

また、固定床多段反応器に含まれる各反応器間を接続する流路のうち少なくとも1つの流路に流入した液状混合流体を間接熱交換により除熱するのが好ましく、各反応器間を接続する全ての流路において間接熱交換により冷却して反応熱を除去するのがより好ましい

10

#### 【0078】

反応器出口1a（多段反応器の場合は、最終段反応器出口）からの液状混合流体は主として反応器内で生成した環状カーボネートと未反応の二酸化炭素を含み、反応条件によっては未反応のエポキシドを含む。その一部は前記の通り循環経路2に導かれ、熱交換手段4により冷却され反応熱が除熱される。

残部は、排出経路3から必要に応じて次工程（分離・精製工程）に送られる。排出経路3からの排出量は、系内の滞油量が一定になるように、制御弁15により調整される。

#### 【0079】

分離・精製工程としては、液状混合流体を脱圧して二酸化炭素及びエポキシドを分離し、排出されたガスを圧縮して二酸化炭素をリサイクルする工程、二酸化炭素及びエポキシドを除去した後の粗環状カーボネートを、蒸留、晶析、吸着等の手法により精製する工程などを適用することができる。

20

#### 【実施例】

#### 【0080】

以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、実施例において用いた分析方法は以下のとおりである。

#### 【0081】

##### （1）蛍光X線分析

触媒の臭素及びリン修飾量の測定には、蛍光X線分析を用いた。分析条件は以下のとおりである。

30

装置：製品名「System 3270」（理学電機工業社製）

測定条件：Rh管球、管電圧50kV、管電流50mV、真空雰囲気、検出器：SC、F-PC

#### 【0082】

##### （2）熱重量測定

触媒の熱重量の測定には、示差熱熱重量同時測定装置を用いた。分析条件は以下のとおりである。

装置：機器名「TG-DTA 6200」（エスアイアイ・ナノテクノロジー社製）

試料量：14mg（乳鉢ですりつぶした試料をアルミニウムパンに量り取った）

40

測定範囲、昇温温度：室温（25） 5 /分で昇温 50 で3時間保持 0.5 /分で昇温 250 で3時間保持

雰囲気：窒素気流下50mL /分

#### 【0083】

##### （3）ガスクロマトグラフィー

反応液の組成分析には、ガスクロマトグラフィーを用いた。分析条件は以下のとおりである。

装置：製品名「GC-2010 Plus」（島津製作所社製）

検出器：FID

INJ温度：150

50

DET温度：260

サンプル量：0.3 μL

スプリット比：5

カラム：DB-624 (60 m、0.32 mm ID、1.8 μm、Agilent 社製)

カラム温度条件：70 で3分間保持 5 /分で昇温 120 10 /分で昇温 250 で5分間保持 (計31分間)

#### 【0084】

触媒合成例1：トリブチルホスホニウムプロミド表面修飾シリカゲル触媒の合成

ビーズ状シリカゲル (富士シリシア化学製CARIACT Q-10 (平均細孔径10 nm、粒子径1.2~2.4 mm、比表面積300 m<sup>2</sup>/g)) 40 kgとキシレン100 Lとを、200 LのSUS製反応槽に仕込んだ。140 還流下、2時間キシレン-水の共沸脱水を行い、シリカゲル中の水分を除去した。次いで、反応槽内を窒素置換した後、3-プロモプロピルトリメトキシシラン4.4 kgを滴下した。これをそのまま135 で9時間加熱還流することにより、シラン化反応を行った。得られた反応物を反応槽から抜き出し、反応物中の触媒前駆体 (プロモプロピル化シリカゲル) をろ過により分離したのち、40 Lのキシレンで洗浄を行った。ここで得られた触媒前駆体中の臭素修飾量は0.39 mmol/gであった。

次いで、得られた触媒前駆体とキシレン100 Lを反応槽に仕込み、反応槽内を窒素置換した後、トリ-n-ブチルホスフィン9.1 kgを滴下した。これをそのまま還流下、24時間加熱することにより、4級ホスホニウム化反応を行った。

反応後、ろ過により反応物を分離し、40 Lのアセトンで6回洗浄を行った。その後反応物を、窒素気流下、120 で1晩減圧乾燥を行い、目的とするトリブチルホスホニウムプロミド表面修飾シリカゲル46 kgを得た。触媒中の臭素修飾量は0.32 mmol/gであり、リン修飾量は0.33 mmol/gであった。

#### 【0085】

参考例1：触媒の熱重量測定

触媒合成例1にて得られた触媒の熱重量測定を実施した。結果を図3に示す。

図3に示されるように、146 以上の温度から触媒の熱分解が観察され、分解物として1-プロモブタンが検出された。この結果から、下記実施例における反応器上限温度を140 に設定した。

#### 【0086】

参考例2：エチレンカーボネート収率に対する反応圧力の影響の検討

攪拌子を入れた50 mLのオートクレーブに、触媒合成例1にて得られた触媒を400 mg仕込み、120 で1時間減圧乾燥を行った。オートクレーブ内を窒素にて大気圧、室温に戻したのち、エチレンオキシド4 mL (60 mmol) を仕込んだ。次いで、二酸化炭素を1.5 MPa Gまで仮充填し、その後、オートクレーブ内を攪拌子により800 rpmで攪拌しつつ100 まで加熱し、二酸化炭素をさらに充填することにより、内圧を3.0~18.3 MPaの範囲で調整し、1時間反応させた。反応終了後に冷却した後、残存する二酸化炭素を放出し、オートクレーブ内を脱圧した。得られた反応液をガスクロマトグラフにより分析し、エチレンカーボネートの収率を求めた。結果を図4に示す。

図4に示されるように、反応圧力とエチレンカーボネート収率の関係は、二酸化炭素の臨界圧力近傍をピークとした上に凸の関係であることが示された。この結果及び二酸化炭素のガス化抑制の観点から、下記実施例における反応圧力を8 MPaに設定した。

#### 【0087】

実施例1：連続製造装置を用いたエチレンカーボネートの製造

図1に示される装置において、熱交換手段4、5として二重管式熱交換器を、原料等供給手段6、7、8及び昇圧手段12としてポンプを、混合手段9、10としてスタティックミキサーを、気液分離手段11として気液分離槽を、圧力制御手段13、14として背圧弁を、それぞれ備えた装置を用いて、エチレンカーボネートの製造を行った。

内径50mm、長さ100cm、容積2000mLの反応器1に、触媒合成例1で得た触媒を530g(1000mL)充填し、更に触媒の前後に粒子径4mmのガラスビーズを合計1560g(1000mL)充填した。

次いで、予め加熱し溶解されたエチレンカーボネート5.0kgを気液分離槽11に初期張りし、これをポンプ12により、熱交換器5、スタティックミキサー10、反応器1、循環経路2、熱交換器4、スタティックミキサー9へと2050g/hrの流量で送液循環させた。その際、熱交換器5にて、反応器入口温度を100に調整した。

【0088】

次いで、二酸化炭素をポンプ6により53g/hrの流量で供給した。その際、二酸化炭素はスタティックミキサー9にて攪拌され、エチレンカーボネートに完全混合した状態すなわち完全溶解した状態で循環させた。エチレンカーボネートに溶解しない余剰な二酸化炭素は、気液分離槽11にて分離されるため、反応器1内における偏流が防止される。余剰の二酸化炭素は気液分離槽11上部から排気されるが、この余剰ガス及び背圧弁14にて、気液分離槽11の圧力を7.5MPaGに保った。

続いて、反応器1の圧力を背圧弁13によって8.0MPaGに調整した。このようにして、スタティックミキサー9及び反応器1と気液分離槽11との圧力差を0.5MPaとした。また、気液分離後の液をポンプ12にて8.0MPaGまで昇圧し、反応器1に供給した。この操作により、エチレンカーボネートに完全溶解した、ガス化の起こりにくい二酸化炭素が反応器1に供給されるようにした。

なお、反応器入口1b条件(8MPa、100)における二酸化炭素のエチレンカーボネートへの飽和溶解度はおよそ12質量%であるところ、気液分離後の循環流体への二酸化炭素溶解度はおよそ11質量%であった。

【0089】

次いで、触媒の性能維持のための添加剤として2-プロモエタノールをポンプ7より0.035g/hrの流量で供給した後、エチレンオキシドをポンプ8より反応器1へ44g/hrの流量で供給することで、連続製造を開始した(反応器1へ循環される環状カーボネート/エポキシド比(質量比)=40)。なお、2-プロモエタノール及びエチレンオキシドは、スタティックミキサー10にて、エチレンカーボネートに混合され、反応器1へ供給された。

【0090】

気液分離槽11の液面、すなわち系内の滞油量が一定になるように、制御弁15の開度を調整し、排出経路3から、生産されたエチレンカーボネートを抜き出した。抜き出されたエチレンカーボネート流量はおよそ88g/hrであった。

また、気液分離槽11上部から排気されるガス中からエチレンオキシドは検出されなかったことから、以下の式によりエチレンオキシドの転化率を算出した。

転化率X = { (供給エチレンオキシド流量) - (抜出エチレンオキシド流量) } / (供給エチレンオキシド流量) × 100

抜き出されたエチレンカーボネート中のエチレンオキシドの濃度は0.29%であり、エチレンオキシドの転化率は、99.4%と算出された。

【0091】

また、260時間反応を継続したが、反応器出口温度は115~118の範囲に維持され、触媒失活による転化率の低下も見られなかった。すなわち、間接熱交換により反応器の温度が適切に制御されており、長期のオペレーションにおいても触媒性能を維持することが可能であることが実証された。

【0092】

実施例2：1基での反応器シミュレーション

図1に示した実施形態において、以下の条件にて、反応器温度と、エチレンカーボネート循環量と、触媒量との関係をシミュレーションした。結果を表1に示す。

【0093】

シミュレーションソフト：PRO II(インベンシスプロセスシステムズ社製)物性推

10

20

30

40

50

算法 S R K - M

装置：図 1 に示される装置において、熱交換手段 4、5 として二重管式熱交換器を、原料等供給手段 6、7、8 及び昇圧手段 12 としてポンプを、混合手段 9、10 としてスタティックミキサーを、気液分離手段 11 として気液分離槽を、圧力制御手段 13、14 として背圧弁を、それぞれ備えた装置

エチレンカーボネート年間（8000時間）生産量：1000トン

エチレンオキシド供給量（ポンプ8）：63kg/hr

2-プロモエタノール供給量（ポンプ7）：0.05kg/hr

二酸化炭素供給量（ポンプ6）：63kg/hr

エチレンオキシド転化率：99%

反応器数：1基

反応器圧力：8MPa

断熱型反応器入口温度：60、70、80、90、100、110、120、130、及び135

断熱型反応器上限温度（断熱型反応器出口温度）：140

T：反応器出口1aと反応器入口1bとの温度差

EC/EO循環希釈比：反応器入口1bでのエチレンカーボネート流量をエチレンオキシド供給量（63kg/hr）で除したもの

【0094】

実施例3：3基での反応器シミュレーション

図2に示した実施形態において、以下の条件にて、反応器温度と、エチレンカーボネート循環量と、触媒量との関係をシミュレーションした。結果を表1に示す。

【0095】

シミュレーションソフト：PRO II（インベンスプロセスシステムズ社製）物性推算法 S R K - M

装置：図2に示される装置において、熱交換手段4、5、24、34として二重管式熱交換器を、原料等供給手段6、7、8及び昇圧手段12としてポンプを、混合手段9、10、20、30としてスタティックミキサーを、気液分離手段11として気液分離槽を、圧力制御手段13、14として背圧弁を、それぞれ備えた装置

エチレンカーボネート年間（8000時間）生産量：1000トン

エチレンオキシド供給量（制御弁16）：21kg/hr

（制御弁26）：21kg/hr

（制御弁36）：21kg/hr

2-プロモエタノール供給量（ポンプ7）：0.05kg/hr

二酸化炭素供給量（ポンプ6）：64kg/hr

エチレンオキシド転化率：99%

反応器数：3基

反応器圧力：8MPa

断熱型反応器入口温度：110、120、130及び135

断熱型反応器上限温度（断熱型反応器出口温度）：140

T：反応器出口1aと反応器入口1bとの温度差

EC/EO循環希釈比：反応器入口1bでのエチレンカーボネート流量をエチレンオキシド供給量の総和（63kg/hr）で除したもの

【0096】

実施例4：2基での反応器シミュレーション

反応器数を2つにした場合、すなわち図2に示す実施形態において、制御弁36、流路32、反応器31、熱交換手段34及び混合手段30を除いた実施形態での反応器シミュレーションを行った。

具体的には以下の条件にて、反応器温度と、エチレンカーボネート循環量と、触媒量との関係をシミュレーションした。結果を表1に示す。

10

20

30

40

50

## 【0097】

シミュレーションソフト：PRO II（インベンスプロセスシステムズ社製）物性推算法SRK-M

装置：実施例2の装置において、制御弁36、流路32、反応器31、二重管式熱交換器34及びスタティックミキサー30を除いた装置

エチレンカーボネート年間（8000時間）生産量：1000トン

エチレンオキシド供給量（制御弁16）：31.5kg/hr

（制御弁26）：31.5kg/hr

2-プロモエタノール供給量（ポンプ7）：0.05kg/hr

二酸化炭素供給量（ポンプ6）：64kg/hr

エチレンオキシド転化率：99%

反応器数：2基

反応器圧力：8MPa

断熱型反応器入口温度：90、100、110、120、130、及び135

5

断熱型反応器上限温度（断熱型反応器出口温度）：140

T：反応器出口1aと反応器入口1bとの温度差

EC/EO循環希釈比：反応器入口1bでのエチレンカーボネート流量をエチレンオキシド供給量の総和（63kg/hr）で除したもの

## 【0098】

## 【表1】

	反応器数	反応器温度			必要循環希釈比	必要触媒量	
		入口(°C)	出口(°C)	ΔT(°C)	EC/EO <sup>(*1)</sup> (wt/wt)	1基当(L)	総量(L)
実施例2	1	60	140	80	10	590	590
	1	70	140	70	11	486	486
	1	80	140	60	13	442	442
	1	90	140	50	16	417	417
	1	100	140	40	20	401	401
	1	110	140	30	26	404	404
	1	120	140	20	39	449	449
	1	130	140	10	77	551	551
実施例3	3	110	140	30	9	138	415
	3	120	140	20	13	152	457
	3	130	140	10	26	185	555
	3	135	140	5	51	226	679
実施例4	2	90	140	50	8	217	433
	2	100	140	40	10	206	411
	2	110	140	30	13	212	424
	2	120	140	20	20	231	461
	2	130	140	10	40	286	572
	2	135	140	5	78	344	688

\*1:エチレンカーボネート/エチレンオキシド

## 【0099】

表1に示されるように、入口温度は、反応器入口におけるエチレンカーボネート/エチレンオキシドの循環比によりコントロールすることができ、これらを最適化することにより、エチレンカーボネート生産量1000トン/年に対し400~500L程度の比較的少ない量の触媒で反応を行うことができる。したがって、コンパクトな反応器で反応を行うことが可能であり、設備コストを低減することができる。

また、本発明においては、環状カーボネート生産量に対する触媒量が、反応器数によら

10

20

30

40

50

ずばば一定となるので、生産能力を増強する場合は、反応器、熱交換器、スタティックミキサーを順次増加させるだけでよく、経済的に優れた能力増強が可能である。したがって、設備廃棄の必要がなく、設備への二重投資が不要となる。

【符号の説明】

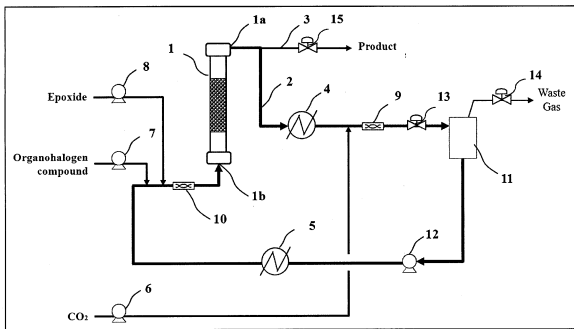
【0100】

- 1、21、31：反応器
- 1a、21a、31a：反応器出口
- 1b、21b、31b：反応器入口
- 2：循環経路
- 3：排出経路
- 4、5、24、34：熱交換手段
- 6：二酸化炭素供給手段
- 7：添加剤供給手段
- 8：エポキシド供給手段
- 9、10、20、30：混合手段
- 11：気液分離手段
- 12：昇圧手段
- 13、14：圧力制御手段
- 15、16、26、36：制御弁
- 22、32：反応器間の流路

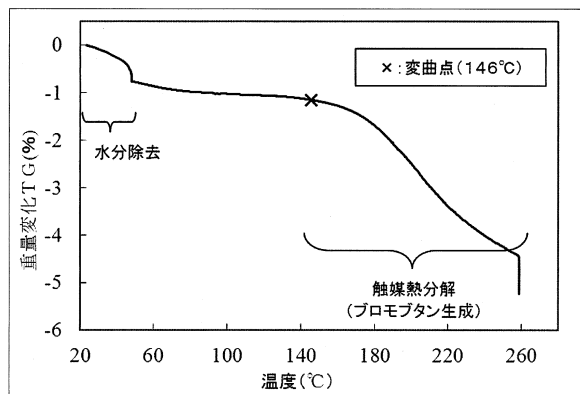
10

20

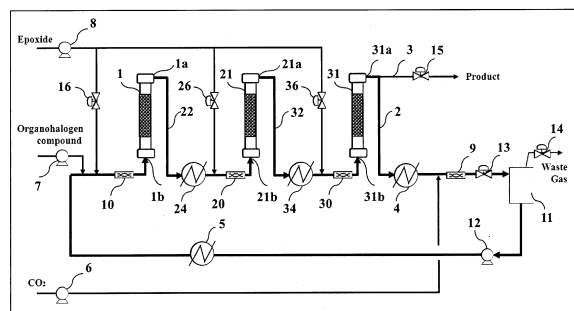
【図1】



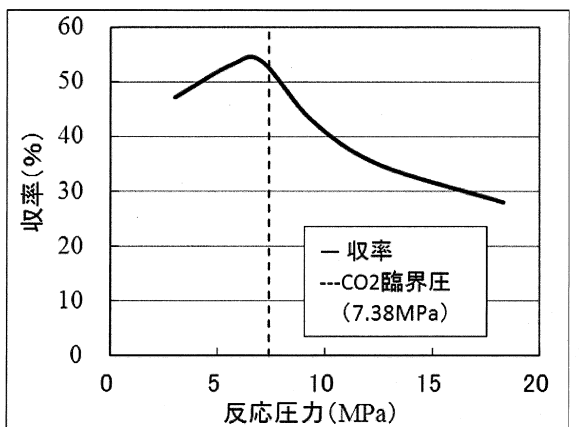
【図3】



【図2】



【図4】



## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

- (72)発明者 何木 隆史  
千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石油化学株式会社研究所内
- (72)発明者 林 泰憲  
千葉県市原市五井南海岸3番地 丸善石油化学株式会社研究所内
- (72)発明者 春名 健志  
東京都中央区入船二丁目1-1 丸善石油化学株式会社内

審査官 神谷 昌克

- (56)参考文献 国際公開第2013/130147(WO,A1)  
国際公開第2004/108696(WO,A1)  
特開平11-335372(JP,A)  
特開昭62-117623(JP,A)  
特開2008-229505(JP,A)  
国際公開第2015/008853(WO,A1)  
国際公開第2015/008854(WO,A1)  
特公昭63-017072(JP,B1)  
国際公開第2005/084801(WO,A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)  
C 0 7 D