

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2024年12月12日(12.12.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/253046 A1

(51) 国際特許分類:

C07C 68/08 (2006.01) C07C 68/06 (2020.01)

C07B 61/00 (2006.01) C07C 69/96 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/020116

(22) 国際出願日: 2024年5月31日(31.05.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2023-094944 2023年6月8日(08.06.2023) JP

(71) 出願人: 旭化成株式会社 (ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 榎本 美弥子 (ENOMOTO, Miyako); 〒1000006 東京都千代田区有楽町一丁目1番2号 旭化成株式会社内 Tokyo (JP).

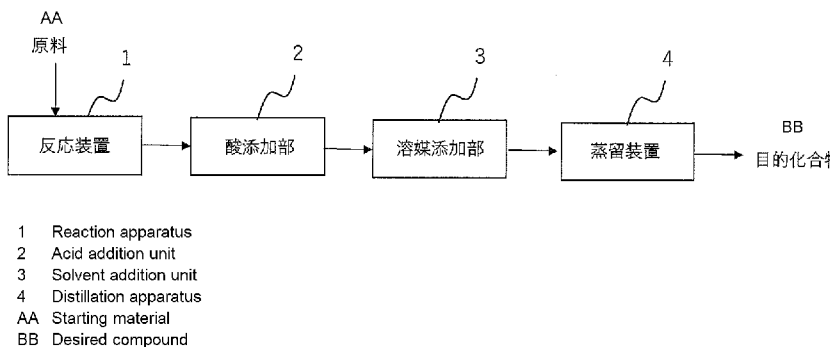
(74) 代理人: 稲葉 良幸, 外(INABA, Yoshiyuki et al.); 〒1066123 東京都港区六本木6-10-1 六本木ヒルズ森タワー23階 TMI 総合法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBONATE HAVING ETHYL GROUP AND APPARATUS FOR PRODUCING CARBONATE HAVING ETHYL GROUP

(54) 発明の名称: エチル基を有するカーボネートの製造方法及びエチル基を有するカーボネートの製造装置



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a carbonate having an ethyl group, the method comprising: a reaction step for obtaining a reaction composition by subjecting dimethyl carbonate and ethanol to a transesterification reaction in a reactor in the presence of a catalyst that contains an alkali metal compound; a solvent addition step for adding a solvent to the reaction composition; and a distillation step for distilling the reaction composition in a distillation column.

(57) 要約: エチル基を有するカーボネートを製造する方法であって、アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、前記反応組成物に溶媒を添加する溶媒添加工程と、前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程とを含む、エチル基を有するカーボネートの製造方法。

[続葉有]

ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：

エチル基を有するカーボネートの製造方法及びエチル基を有するカーボネートの製造装置

技術分野

[0001] 本発明は、エチル基を有するカーボネートの製造方法及びエチル基を有するカーボネートの製造装置に関する。

背景技術

[0002] エチルメチルカーボネート（E M C）、ジエチルカーボネート（D E C）等のエチル基を有するカーボネートは、バッテリー電解液有機溶媒として使用される。これらのカーボネート化合物は、ジメチルカーボネート（D M C）とエタノール（E t O H）のエステル交換反応により得られることが知られている。前述のエステル交換反応では、触媒として、活性に優れるため、アルカリ金属のアルコキシド化合物等のアルカリ金属化合物が使用される（例えば、特許文献 1 及び特許文献 2）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際公開WO 2 0 2 2 / 1 1 4 5 9 2 号

特許文献2：国際公開WO 2 0 2 2 / 1 1 4 5 7 6 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] エチル基を有するカーボネートを製造する際に、エステル交換反応の触媒として、アルカリ金属化合物が使用される。当該触媒としては、ナトリウムメトキシド又は水酸化ナトリウム（以下、「N a O H」ともいう）が用いられる。

[0005] しかしながら、アルカリ金属化合物は、有機溶剤に対する溶解度が低く、

例えばDMC、EMC、DECへの溶解性が低いという性質を有しており、アルカリ金属化合物の析出により、工程トラブルの原因となる。

[0006] これと関連して、特許文献1ではアルカリ金属化合物をジメチルスルホキシドに溶解させた状態で供給する方法を提案しているが、ジメチルスルホキシドは、アルカリ金属化合物に対する溶解度は1質量%未満と小さく、また原料・アルカリ金属化合物とジメチルスルホキシドを混合させて加熱すると不純物を生じる。

[0007] 特許文献2では反応工程の後工程に濾過装置を設けて不要物を除去する方法が開示されているが、濾過装置は清掃作業や整備作業が必要となる、濾過装置へ供給するまでの配管中の閉塞を引き起こす等の課題を有し、更には、触媒由来の固体廃棄物は強アルカリ・禁水性であり、危険性が高く廃棄し辛いという問題があった。

[0008] 本発明は、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法及びエチル基を有するカーボネートの製造装置を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、蒸留工程における蒸留塔に導入する直前における反応組成物が、反応組成物中の $10\mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度が所定の値以下であることで上述の課題を解決できることを見出した。

[0010] 本発明は、以下の実施形態を包含する。

<1>

エチル基を有するカーボネートを製造する方法であって、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、
前記反応組成物に溶媒を添加する溶媒添加工程と、
前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程とを含む、
エチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 2 >

エチル基を有するカーボネートを製造する方法であって、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、

前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程とを含む、
前記蒸留工程における蒸留塔に導入する直前における反応組成物中の $10\ \mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度が $50\ \text{質量 ppm}$ 以下である、
エチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 3 >

前記蒸留工程前に、前記反応組成物に溶媒を添加する溶媒添加工程を含む、

< 1 > に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 4 >

前記溶媒添加工程により、前記反応組成物における不溶物を溶解させる、
< 1 > 又は < 3 > に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 5 >

前記溶媒添加工程の前に、前記反応組成物に対して、 $\text{pKa} 6.0$ 以下の酸性物質を添加する酸添加工程を含む、

< 1 > 及び < 3 > ~ < 4 > のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 6 >

前記酸性物質が、カルボン酸、及びスルホン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、

< 5 > に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 7 >

前記酸性物質が、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、オレイン酸からなる群より選ばれ

る少なくとも1種である、

<6>に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

<8>

前記溶媒が、前記アルカリ金属化合物、及び、前記アルカリ金属化合物と前記酸性化合物との反応生成物に対し、30℃において10質量%以上の溶解度を有する、

<1>及び<3>～<7>のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

<9>

前記溶媒の沸点は、常圧下で、ジエチルカーボネートの沸点より、高い沸点を有する、

<1>及び<3>～<8>のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

<10>

前記溶媒が、少なくとも一つのヒドロキシル基を有する化合物を含む、<1>及び<3>～<9>のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

<11>

前記溶媒が、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ヘプタノール、及び2-ヘプタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、<1>及び<3>～<10>のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

<12>

溶媒添加工程における溶媒の添加量が、反応組成物100質量部に対して、0.1質量部～20質量部である、

<1>及び<3>～<10>のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 3 >

前記アルカリ金属化合物は、ナトリウム含有化合物である、

< 1 > ~ < 1 2 > のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 4 >

前記アルカリ金属化合物の濃度は、前記反応組成物の総量に対して 1 質量 ppm ~ 30,000 質量 ppm である、

< 1 > ~ < 1 3 > のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 5 >

前記反応器が、攪拌式反応器又は蒸留塔である、

< 1 > ~ < 1 4 > のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 6 >

前記蒸留工程は、エチル基を有するカーボネートを 99.9 質量%以上含む留分を分離する工程である、

< 1 > ~ < 1 5 > のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 7 >

前記エチル基を有するカーボネートが、エチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートである、

< 1 > ~ < 1 6 > のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

< 1 8 >

エチル基を有するカーボネートを製造する装置であって、

アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応装置と、

前記反応組成物に溶媒を添加する溶媒添加部と、
前記反応組成物を蒸留する蒸留装置と、
を含む、エチル基を有するカーボネートの製造装置。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法及びエチル基を有するカーボネートの製造装置を提供することが可能となる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]図1は、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置のブロック図である。

[図2]図2は、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置Aの概略構成図である。

[図3]図3は、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置Bの概略構成図である。

[図4]図4は、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置Cの概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の実施の形態（以下、「本実施形態」という。）について詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。なお、図面に示す実施の形態における、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。更に、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

[0014] 本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造方法は、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、
前記反応組成物に溶媒を添加する溶媒添加工程と、

前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程とを含む。

以上の構成によれば、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法を提供することが可能となる。

[0015] また、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造方法は、アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、

前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程とを含む、

前記蒸留工程における蒸留塔に導入する直前における反応組成物中の不溶物濃度が50質量ppm以下である。

以上の構成によれば、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法を提供することが可能となる。

[0016] <不溶物濃度>

蒸留塔に導入する直前における反応組成物中の10 μ m以上の大きさを有する不溶物濃度が50質量ppm以下であることで、蒸留工程を長期連続的に運転可能となる。アルカリ金属化合物を含有する触媒はジメチルカーボネート等の有機溶剤への溶解性が低いため、反応組成物内で不溶物が発生しやすい。反応組成物が不溶物を多量に含有する状態で蒸留すると、蒸留塔内で析出物が発生し、長期間の運転が難しかった。そこで、反応組成物中の析出物と、蒸留塔内での析出物の発生との関係性を調査すると、反応組成物中の10 μ m以上の大きさを有する不溶物濃度を50質量ppm以下とすることで、蒸留塔内でのアルカリ金属化合物の析出の発生を抑制することができることを見出した。

蒸留塔に導入する直前における反応組成物中の10 μ m以上の大きさを有する不溶物濃度は、好ましくは30質量ppm以下であり、より好ましくは10質量ppm以下であり、更に好ましくは5質量ppm以下であり、更に

好ましくは1質量ppm以下である。

反応組成物中不溶物濃度の測定方法は、実施例に記載の方法による。

[0017] また、反応組成物中の10 μ m以上の大きさを有する不溶物濃度を前述の範囲に調整する方法としては、後述の反応工程で、アルカリ金属化合物の溶解性が高い溶媒を添加することで、反応組成物中に溶解させて不溶物濃度を低く抑えることもできる。また、反応組成物中の10 μ m以上の大きさを有する不溶物濃度を前述の範囲に調整する方法としては、後述の溶媒を添加する工程が挙げられる。加えて、前記溶媒が反応組成物と反応性が高いものであっても有効に使用する方法としては、後述の酸添加工程で酸性物質を加えて、アルカリ金属化合物を失活させた状態で反応組成物中に溶解させてもよい。

[0018] 本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートを製造する方法は、反応工程の前に、ジメチルカーボネートとエタノールとを含む原料を前記反応器へ供給する、原料供給工程を有していてもよい。また、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートを製造する方法は、反応工程の後に、前記反応組成物を前記反応器から拔出す、反応組成物拔出工程を有していてもよい。

[0019] なお、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートを製造する方法は、ジメチルカーボネートとエタノールとを含む原料を前記反応器へ連続的に供給する原料供給工程と、前記反応組成物を前記反応器から連続的に拔出す反応組成物拔出工程とを含むことで、連続型の反応としてもよい。連続型の反応において反応器内での閉塞を発生させず、かつ原料の高い転化率を達成することができる。

[0020] <原料供給工程>

原料供給工程では、原料を前記反応器へ供給する。原料供給は連続的に行ってもよい。

原料は、ジメチルカーボネート（以下、単に「DMC」ともいう）とエタノール（以下、「EtOH」ともいう）とを含む。また、原料は、アルカリ金属化合物を含有する触媒を含有していてもよい。

[0021] 触媒として用いられるアルカリ金属化合物としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及びアルカリ金属のアルコキシドが挙げられる。アルカリ金属のアルコキシドとしては、例えば、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、カリウムメトキシド、カリウムエトキシドが挙げられる。これらの中でも、アルカリ金属化合物は、高活性であるため、低触媒濃度での経済的な運転が可能であるため、好ましくはナトリウム含有化合物であり、より好ましくはナトリウムメトキシド、又はナトリウムエトキシドであり、更に好ましくはナトリウムメトキシドである。

[0022] アルカリ金属化合物の濃度は、反応組成物の総量に対して、好ましくは1質量ppm～30,000質量ppmであり、より好ましくは10質量ppm～1,000質量ppmであり、更に好ましくは25質量ppm～500質量ppmである。

[0023] <反応工程>

反応工程では、アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得る。つまり、ジメチルカーボネートのメトキシ基がエタノールとエステル交換反応し、エチル基を有するカーボネートが得られる。エチル基を有するカーボネートとしては、例えば、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが挙げられる。

[0024] (反応器)

反応器としては、特に限定されないが、攪拌式反応器又は反応蒸留塔のいずれであってもよい。反応器として蒸留塔を用いる場合、反応工程における蒸留塔内での触媒の析出を抑制する観点から、反応器中の反応組成物中の10 μ m以上の大きさを有する不溶物濃度が50質量ppm以下であることが好ましい。

[0025] 反応工程における反応温度は、好ましくは40℃～150℃であり、より好ましくは50℃～130℃であり、更に好ましくは60℃～120℃であ

る。通常であれば連続運転で高原料転化率を達成するためには反応温度を上げることで反応速度を上げる、又は反応器の滞留時間を増やすことで反応時間を長くすることが考えられるが、本実施形態に係る反応系においては、触媒活性低下の影響を最小限に抑えるため、驚くべきことに反応温度を下げ、また反応器の滞留時間を減らすことで高原料転化率を達成できることが見出された。

[0026] 反応工程における圧力は、例えば、常圧～1000kPaであってもよい。

[0027] <抽出工程>

抽出工程では、反応器から反応組成物を抜き出す。反応組成物の抜き出しは、連続的に行ってもよい。反応組成物の抜き出し速度は、上述の反応器滞留時間となるように設定することが好ましい。

[0028] <酸添加工程>

本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造方法は、反応組成物に対して、 pK_a 6.0以下の酸性物質を添加する酸添加工程を含んでもよい。酸添加工程を設けることで、反応組成物中に残存するアルカリ金属化合物を失活させることができる。後述の溶媒添加工程の前に、酸添加工程を行うことで、エステル交換反応が起きうるヒドロキシ基を有する化合物を溶媒として用いても副生成物の生成が抑制される。

[0029] 酸性物質の pK_a は、好ましくは5.8以下であり、より好ましくは5.6以下であり、更に好ましくは5.4以下である。酸性物質の pK_a は、その上限は特に限定されないが、好ましくは0.1以上であり、より好ましくは1.0以上であり、更に好ましくは2.0以上である。

[0030] 酸性物質としては、例えば、有機酸が挙げられる。有機酸としては、カルボン酸、及びスルホン酸が挙げられる。カルボン酸としては、例えば、炭素数2～30のカルボン酸が挙げられ、より具体的には、酢酸、ジクロロ酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、ヘキサン酸、及びオレイン酸が挙げられる。

[0031] これらの酸性物質の中でも、カルボン酸からなる群より選ばれる少なくとも

も1種であることが好ましく、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、オレイン酸、からなる群より選ばれる少なくとも1種であることがより好ましい。

[0032] 酸添加工程における、酸性物質の添加量は、酸性物質／触媒のモル比で、好ましくは2.0～15.0であり、より好ましくは2.5～12.0であり、更に好ましくは3.0～10.0である。

[0033] なお、酸添加工程では、攪拌槽中で酸性物質を添加してもよいし、反応組成物と酸性物質を合流させた後スタティックミキサーを用いて混合してもよい。

[0034] <溶媒添加工程>

溶媒添加工程では、後述の蒸留工程前に、反応組成物に溶媒を添加する。溶媒の添加により、反応組成物中に含まれる触媒を溶解させることで、蒸留工程における析出物の生成をより顕著に抑制することができる。当該溶媒添加工程により、反応組成物における不溶物を溶解させることが好ましい。つまり、反応組成物中に含まれる不溶物が、溶解される量の溶媒を添加することが好ましい。

[0035] ここで、添加する溶媒は、アルカリ金属化合物、及び、アルカリ金属化合物と酸性化合物との反応生成物に対し、30℃において10質量%以上の溶解度を有することが好ましい。当該溶解度を有することで、反応組成物中に含まれる触媒を更に溶解させることができ、蒸留工程における析出物の生成をより顕著に抑制することができる。

溶媒の、アルカリ金属化合物、及び、アルカリ金属化合物と酸性化合物との反応生成物に対する溶解度は、30℃において、より好ましくは10質量%以上であり、更に好ましくは15質量%以上である。当該溶解度は、30℃において、例えば、50質量%以下であってもよい。

[0036] 後述する蒸留工程の終了時まで塔底液の溶解性能を維持しやすくする観点で、溶媒は（a）常圧下でジエチルカーボネートの沸点より高い沸点を有するか、（b）常圧下でジエチルカーボネートと共沸点をもつのが好ましい。

- [0037] 溶媒の沸点は、常圧下で、好ましくは136℃以上であり、より好ましくは140℃～400℃であり、更に好ましくは150℃～300℃である。
- [0038] ジエチルカーボネートの蒸留効率を高くする観点で、溶媒は、常圧下で、ジエチルカーボネートの沸点より高い沸点を有し、ジエチルカーボネートとは共沸しないことが好ましい。溶媒は、ジエチルカーボネートの沸点より10℃以上高い沸点を有することがより好ましく、ジエチルカーボネートの沸点より20℃以上高い沸点を有することが更に好ましく、30℃以上高い沸点を有することがより更に好ましい。なお、溶媒は、上記の沸点を有する場合、常圧下でジエチルカーボネートと共沸しないことが好ましい。
- [0039] 常圧下でジエチルカーボネートの沸点より高い沸点を有し、ジエチルカーボネートとは共沸しない溶媒を添加することで、添加した溶媒を蒸留工程終了時まで溶媒を蒸留塔内に残し、蒸留工程後に塔底から留出させることができるので、塔頂から留出させた目的化合物であるエチル基を有するカーボネートと溶媒とを分離する必要が生じない点で好ましい。
- [0040] 常圧下でジエチルカーボネートと共沸点をもつ溶媒の場合、常圧下でジエチルカーボネートの沸点より低い沸点を有し、ジエチルカーボネートと溶媒の組成が、高ジエチルカーボネート濃度且つ低溶媒濃度において共沸点をもつ溶媒であるのが好ましく、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートと共沸点を持たない、若しくは共沸点をもったとしても高カーボネート濃度、低溶媒濃度で共沸点を持つものであるのが好ましい。共沸する溶媒は、溶媒に溶解させて触媒を除去する常圧蒸留塔ではジエチルカーボネートと共に塔頂から留出するが、圧力変化によりジエチルカーボネートとの相対揮発度が大きく変わる溶媒を選択することで、常圧蒸留後に圧力を変動させることで蒸留分離が可能である。なお、常圧で共沸する溶媒の場合、蒸留工程後まで塔底に残存させるジエチルカーボネート量が多くなる傾向が有るため、ジエチルカーボネートの回収率の観点からは、常圧下でジエチルカーボネートの沸点より高い沸点を有する溶媒を選択するのが好ましい。上述の高ジエチルカーボネート濃度とは、50質量%以上を意味する。上述の高ジエチル

ルカーボネート濃度は、好ましくは60質量%以上であり、より好ましくは70質量%以上である。上述の低溶媒濃度とは、50質量%以下を意味する。上述の低溶媒濃度は、好ましくは40質量%以下であり、より好ましくは30質量%以下である。以上のような濃度範囲においてジエチルカーボネートと共沸点を有する溶媒を選択することが好ましい。

[0041] 溶媒添加工程で添加する溶媒は、好ましくは、少なくとも一つのヒドロキシル基を有する化合物を含み、より好ましくは少なくとも二つのヒドロキシル基を有する化合物を含む。溶媒としては、例えば、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、及び1-ブタノールが挙げられる。これらの中でもモノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコールが好ましい。

[0042] 上述の少なくとも一つのヒドロキシル基を有する化合物の含有量は、溶媒全量に対して、好ましくは50質量%～100質量%であり、より好ましくは70質量%～100質量%であり、更に好ましくは90質量%～100質量%である。

[0043] 溶媒添加工程における溶媒の添加量は、蒸留工程における析出物の生成をより顕著に抑制する観点及び蒸留塔の運転負荷を軽減する観点から、反応組成物100質量部に対して、好ましくは0.1質量部～20質量部であり、より好ましくは0.5質量部～15質量部であり、更に好ましくは1.0質量部～10質量部である。

[0044] なお、溶媒加工程では、攪拌槽中で溶媒を添加してもよいし、反応組成物と溶媒を合流させた後スタティックミキサーを用いて混合してもよい。

[0045] <蒸留工程>

本実施形態に係る蒸留工程では、反応組成物を蒸留塔で蒸留する。

蒸留工程における蒸留塔に導入する直前における反応組成物中の析出物の量は、好ましくは50mg/L以下であり、より好ましくは30mg/L以下であり、更に好ましくは10mg/L以下である。当該範囲の析出物の量

とすることで、蒸留工程における析出物の生成をより顕著に抑制することができる。

[0046] 蒸留工程では、エチル基を有するカーボネートを 99.9 質量%以上含む留分を分離することが好ましい。

[0047] なお、本実施形態に係る製造方法における目的化合物である、エチル基を有するカーボネートは、エチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートであり、好ましくはエチルメチルカーボネートである。これらのエチル基を有するカーボネートは、例えば、リチウムイオン二次電池の電解液として用いられる。

[0048] 以上、本実施形態に係る製造方法によれば、蒸留工程において析出物の生成を抑え、蒸留工程を長期連続的に運転可能なエチル基を有するカーボネートの製造方法を提供することが可能となる。

[0049] [エチル基を有するカーボネートの製造装置]

以下、本実施形態に係る製造方法を実施するエチル基を有するカーボネートの製造装置について説明する。

図 1 は、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置のブロック図である。本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置は、反応装置 1 と、酸添加部 2 と、溶媒添加部 3 と、蒸留装置 4 とを有する。当該製造装置により、反応装置 1 に原料が供給され、順次処理が行われることで、反応工程、酸添加工程、溶媒添加工程、及び蒸留工程がこの順に行われる。

[0050] 図 2 は、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置 A の概略構成図である。エチル基を有するカーボネートの製造装置 A は、攪拌槽型反応器 1 a と、酸性物質供給ライン 2 1 a と、スタティックミキサー 2 a と、溶媒供給ライン 3 1 a と、攪拌混合槽 3 a と、蒸留塔 4 a を有する。

[0051] 攪拌槽型反応器 1 a には、原料供給部 1 1 が設けられ、原料が供給される。ここで原料は、上述の原料であり、ジメチルカーボネートとエタノールとを含み、アルカリ金属化合物を含有する触媒を含有していてもよい。攪拌槽

型反応器 1 a は、攪拌装置 1 2 を有する。攪拌槽型反応器 1 a の下部には、
抜出部 1 3 が設けられ、ここから反応組成物が抜き出される。

[0052] 抜出部 1 3 から抜き出された反応組成物は、酸性物質供給ライン 2 1 a から供給される酸性物質と合流し、反応組成物中のアルカリ金属化合物が失活する。酸性物質と合流した後に、反応組成物は、スタティックミキサー 2 a に導入され、反応組成物が混合される。

[0053] その後、反応組成物は、攪拌混合槽 3 a 内に導入され、溶媒供給ライン 3 1 a から供給される溶媒と混合され、反応組成物中の析出物が溶媒により溶解される。

[0054] 反応組成物は、更に蒸留塔 4 a へと送られ、蒸留精製により、エチル基を有するカーボネートが得られる。溶媒供給ライン 3 1 a から添加した溶媒が、常圧下でジエチルカーボネートより高沸点、且つ共沸組成を持たない溶媒であれば、蒸留塔 4 a を常圧運転し、溶媒を塔底から分離できるので、熱量の観点でも、エチル基を有するカーボネートの回収率の点でも好ましい。

[0055] 以上、製造装置 A によれば、原料供給工程、反応工程、抜出工程、酸添加工程、溶媒添加工程、及び蒸留工程がこの順に行われる。

[0056] 図 3 は、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置 B の概略構成図である。エチル基を有するカーボネートの製造装置 B は、攪拌槽型反応器 1 a と、酸性物質供給ライン 2 1 b と、攪拌混合槽 2 b と、溶媒供給ライン 3 1 b と、スタティックミキサー 3 b と、蒸留塔 4 a とを有する。
なお、製造装置 A と共通する箇所については、同一の符号を付して説明を省略する。

[0057] 攪拌槽型反応器 1 a の抜出部 1 3 から抜き出された反応組成物は、攪拌混合槽 2 b 内に導入され、酸性物質供給ライン 2 1 b から供給される酸物質と混合され、反応組成物中のアルカリ金属化合物が失活する。

[0058] その後、反応組成物は、溶媒供給ライン 3 1 b から共有される溶媒と合流し、反応組成物は、スタティックミキサー 3 b に導入され、反応組成物が混合され、反応組成物中の析出物が溶媒により溶解される。

- [0059] 製造装置Bには、クッションタンク5が備えられていてもよい。クッションタンク5をスタティックミキサー3bの下流に配置することで、蒸留塔4aへと送液する反応組成物の量を調製することができる。
- [0060] 反応組成物は、更に蒸留塔4aへと送られ、蒸留精製により、エチル基を有するカーボネートが得られる。
- [0061] 以上、製造装置Bによれば、原料供給工程、反応工程、抽出工程、酸添加工程、溶媒添加工程、及び蒸留工程がこの順に行われる。
- [0062] 図4は、本実施形態に係るエチル基を有するカーボネートの製造装置Cの概略構成図である。エチル基を有するカーボネートの製造装置Cは、反応型蒸留塔1bと、酸性物質供給ライン21aと、スタティックミキサー2aと、溶媒供給ライン31bと、スタティックミキサー3bと、蒸留塔4aとを有する。なお、製造装置A又は製造装置Bと共通する箇所については、同一の符号を付して説明を省略する。
- [0063] 反応型蒸留塔1bの上部から触媒溶液が導入される。触媒溶液としては、上述の触媒をアルコールなどの溶媒に溶解させたものが用いられる。また、反応型蒸留塔1bの中間部からは、ジメチルカーボネート及びエタノールが導入される。これにより、反応型蒸留塔1b内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させることができ、塔底から反応組成物が抜き出される。
- [0064] 以上、製造装置Cによれば、反応工程、酸添加工程、溶媒添加工程、及び蒸留工程がこの順に行われる。

実施例

- [0065] 以下、実施例により本実施形態をさらに具体的に説明するが、本実施形態は以下の実施例に限定されるものではない。
- [0066] [反応組成物中の $10\mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度]
- 反応組成物を $10,000\text{g}$ のサンプルを採取し、サンプリング後90分以内に、孔径 $10\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレン（PTFE）製のフィルターで 0.069MPaG の減圧下で濾過を行った。濾過完了後の濾過

物質の質量を測定し、下記を反応組成物中の不溶物濃度とした。

(反応組成物中の $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度 [質量 ppm]) = (濾過物質の質量 [g]) $\div$ (濾過サンプル質量 [g]) $\times 1,000,000$

[0067] [実施例 1]

図 2 に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置 A を用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMC を 75 kg/h 、EtOH を 25 kg/h 及び 28 質量%のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を 71 g/h の流速で、容量 0.1 m^3 の攪拌槽型反応器 1 a に供給し、 70°C 、 103 kPa の条件で反応させ、 100 kg/h の反応合成物を攪拌槽型反応器 1 a から抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 13 kg/h 、EtOH 7 kg/h 、DMC 43 kg/h 、EMC 33 kg/h 、DEC 4 kg/h であった。攪拌槽型反応器 1 a から抜き出した反応組成物中の $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度は、 112 質量 ppm であった。

反応により得られた反応組成物にブタン酸 ($\text{pKa} = 4.8$) 162 g/h を加えてスタティックミキサー 2 a を通過させ、攪拌混合槽 3 a に供給した。同時に、攪拌混合槽 3 a 内に、モノエチレングリコール (MEG, 30°C におけるブタン酸ナトリウムの溶解度が 15 質量%以上である。) 1.1 kg/h を攪拌槽に供給した。攪拌後、 101.3 kg/h の合成物を攪拌混合槽 3 a から抜き出して蒸留塔 4 a に供給して蒸留した。蒸留塔に導入する前の反応組成物中の $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度は、 0.3 質量 ppm であった。なお、本運転において攪拌混合槽 3 a からの抜き出し液、及び蒸留後の塔底液中での析出物は存在しなかった。

[0068] [実施例 2]

図 3 に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置 B を用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMCを300kg/h、EtOHを300kg/h及び28質量%のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を0.5kg/hの流速で、容量3m³の攪拌槽型反応器1aに供給し、50℃、103kPaGの条件で反応させ、601kg/hの反応組成物を攪拌槽型反応器1aから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 99kg/h、EtOH 157kg/h、DMC 82kg/h、EMC 186kg/h、DEC 77kg/hであった。攪拌槽型反応器1aから抜き出した反応組成物中の10μm以上の大きさを有する不溶物濃度は、388質量ppmであった。

反応により得られた反応組成物と、プロパン酸(pKa=4.9)2.6kg/hとを攪拌混合槽2bに供給した後、603.7kg/hの反応組成物にトリエチレングリコール(TEG)11kg/hを加えてスタティックミキサー3bを通過させた後、クッションタンク5に供給した。その後、反応組成物をクッションタンク5から蒸留塔4aに供給して蒸留した。蒸留塔4aに導入する前の反応組成物中の10μm以上の大きさを有する不溶物濃度は、0.4質量ppmであった。なお、本運転においてクッションタンク5からの抜き出し液、及び蒸留後の塔底液中での析出物は存在しなかった。

[0069] [実施例3]

図4に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Cを用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMCを97kg/h、EtOHを13kg/h及び28質量%のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を0.16kg/hの流速で、塔径500mm、塔高さ60段の棚段を有する反応蒸留塔1bに供給した。塔底拔出流速は32kg/hで抜き出し、還流比1.0、塔頂圧力103kPaAで運転し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。反応組成物における各種成分の量は、DMC 2kg/h、EMC 28kg/h、DEC 2kg/hであった。蒸留塔型反応器から抜き出した反応組成物中の10μm以上の大きさを有する不溶物濃度は、513質量ppmであった。

反応により得られた反応組成物にジクロロ酢酸 ($pK_a = 1.3$) 6.6 kg/h を加えてスタティックミキサー 2 a を通過させた後、反応組成物にジエチレングリコール 8.8 kg/h を加えてスタティックミキサー 3 b を通過させた後、クッションタンク 5 に供給した。その後、反応組成物をクッションタンク 5 から蒸留塔 4 a に供給して蒸留した。蒸留塔に導入する前の反応組成物中の $10 \mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度は、 1.2 質量 ppm であった。なお、本運転においてクッションタンク 5 からの抜き出し液、及び蒸留後の塔底液中での析出物は存在しなかった。蒸留塔における DEC の回収率は 99% 以上であった。

[0070] [実施例 4]

図 2 に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置 A を用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMC を 75 kg 、EtOH を 25 kg 及び $28 \text{ 質量\%}$ のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を 10 g を、容量 0.23 m^3 の攪拌槽型反応器 1 a に供給し、 70°C 、 103 kPaG の条件で、 5 h 攪拌後、攪拌槽型反応器 1 a の下部より 100 kg/h の流速で反応組成物を抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 13 kg/h 、EtOH 6 kg/h 、DMC 44 kg/h 、EMC 33 kg/h 、DEC 4 kg/h であった。

反応により得られた反応組成物にブタン酸 41 g/h を加えてスタティックミキサー 2 a を通過させた後、反応組成物とモノエチレングリコール 7.3 kg/h を攪拌混合槽 3 a に供給した後、 107.4 kg/h の反応組成物を攪拌槽から抜き出し、蒸留塔 4 a に供給して蒸留した。蒸留塔 4 a に導入する前の反応組成物中の $10 \mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度は、 0.1 質量 ppm 以下であり、析出物は、確認できなかった。なお、本運転において攪拌混合槽 3 a からの抜き出し液、及び蒸留後の塔底液中の不溶物濃度は 0 質量 ppm であった。

[0071] [実施例 5]

図3に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Bを用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMCを300kg/h、EtOHを300kg/h及び28質量%のナトリウムメトキシドのメタノール溶液を0.5kg/hの流速で、容量3m³の攪拌槽型反応器1aに供給し、50℃、103kPaGの条件で反応させ、601kg/hの反応組成物を攪拌槽型反応器1aから抜き出し、エチル基を有するカーボネートを含む反応組成物を得た。反応組成物における各種成分の量は、MeOH 99kg/h、EtOH 157kg/h、DMC 82kg/h、EMC 186kg/h、DEC 77kg/hであった。攪拌槽型反応器1aから抜き出した反応組成物中の10μm以上の大きさを有する不溶物濃度は、388質量ppmであった。

反応により得られた反応組成物と、プロパン酸(pKa=4.9)2.6kg/hとを攪拌混合槽2bに供給した後、603.7kg/hの反応組成物に1-ブタノール(1-butanol)を100kg/hを加えてスタティックミキサー3bを通過させた後、クッションタンク5に供給した。その後、反応組成物をクッションタンク5から蒸留塔4aに供給して蒸留した。蒸留塔4aに導入する前の反応組成物中の10μm以上の大きさを有する不溶物濃度は、0.1質量ppm未満であった。なお、本運転においてクッションタンク5からの抜き出し液、及び蒸留後の塔底液中での析出物は存在しなかった。DECの回収率は40%であった。

[0072] [比較例1]

図2に示す構成を有するエチル基を有するカーボネートの製造装置Aから、酸性物質供給ライン21aと、スタティックミキサー2aと、溶媒供給ライン31aと、攪拌混合槽3aと、を除いた製造装置を用いて、下記のようにしてエチル基を有するカーボネートの製造を行った。

DMCを75kg/h、EtOHを25kg/h及び28質量%のナトリウムメトキシド溶液を71g/hの流速で、容量0.1m³の攪拌槽型反応器1aに供給し、70℃、103kPaGで反応させ、100kg/hの反応

組成物を攪拌槽型反応器 1 a から抜き出し、エチル基を有するカーボネートを得た。この攪拌槽型反応器 1 a から抜き出し後の液を蒸留したところ、攪拌槽型反応器 1 a からの抜き出し液中、また蒸留後の塔底液中に析出物が 1 1 2 質量 p p m 存在し、蒸留塔の閉塞により長時間の連続運転は不可能であった。

[0073] [表1-1]

表1(1/2)

		実施例 1	実施例2	実施例3
反応工程	供給流量	DMC 75kg/h EtOH 25kg/h NaOMe溶液 71g/h	DMC 300kg/h EtOH 300kg/h NaOMe溶液 0.5kg/h	DMC 97kg/h EtOH 13kg/h NaOMe溶液 0.16kg/h
	反応器	攪拌槽型反応器 (容量0.1m ³)	攪拌槽型反応器 (容量3.0m ³)	棚段塔 (塔径500mm/高さ60 段)
	反応条件	70°C / 103kPaA	50°C / 103kPaA	103kPaA / 還流比1.0
	拔出流量	101.3kg/h	603.7kg/h	BTM拔出：32kg/h
酸添加 工程	酸	ブタン酸	プロパン酸	ジクロロ酢酸
	酸流量	162g/h	2.6kg/h	6.6kg/h
	酸/NaOMeモル比	1.2	1.5	1.5
	混合手段	スタティックミキサー	攪拌槽	スタティックミキサー
溶媒添加 工程	溶媒	MEG	TEG	DEG
	溶媒流量	1.1kg/h	11.0kg/h	8.8kg/h
	溶媒との混合工程	攪拌槽	スタティックミキサー	スタティックミキサー
蒸留工程		蒸留	蒸留	蒸留
蒸留塔塔底液析出		なし	なし	なし

[0074]

[表1-2]

表1(2/2)

		実施例 4	実施例 5	比較例 1
反応工程	供給流量	DMC 75kg EtOH 25kg NaOMe溶液 10g	DMC 300kg/h EtOH 300kg/h NaOMe溶液 0.5kg/h	DMC 75kg/h EtOH 25kg/h NaOMe溶液 71g/h
	反応器	攪拌槽型反応器 (容量0.2m ³)	攪拌槽型反応器 (容量3.0m ³)	攪拌槽型反応器 (容量0.1m ³)
	反応条件	70°C / 103kPaA	50°C / 103kPaA	70°C / 103kPaA
	拔出流量	107.4kg/h	603.7kg/h	100kg/h
酸添加工程	酸	ブタン酸	プロパン酸	なし
	酸流量	41g/h	2.6kg/h	-
	酸/NaOMeモル比	1.2	1.5	-
	混合手段	スタティックミキサー	攪拌槽	-
溶媒添加工程	溶媒	MEG	1-butanol	なし
	溶媒流量	7.3kg/h	100kg/h	
	溶媒との混合工程	攪拌槽	スタティックミキサー	-
蒸留工程		蒸留	蒸留	蒸留
蒸留塔塔底液析出		なし	なし	あり

産業上の利用可能性

[0075] 本発明のエチル基を有するカーボネートの製造方法によれば、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のリチウム二次電池の電解液などの用いられる物質を効率よく製造することができる。

符号の説明

- [0076] 1：反応装置
- 1 a：攪拌槽型反応器
- 1 1：原料供給部
- 1 2：攪拌装置
- 1 3：拔出部
- 1 b：応型蒸留塔
- 2：酸添加部
- 2 a：スタティックミキサー

2 1 a : 酸性物質供給ライン

3 : 溶媒添加部

3 a : 攪拌混合槽

3 1 a : 溶媒供給ライン

4 : 蒸留装置

4 a : 蒸留塔

請求の範囲

- [請求項1] エチル基を有するカーボネートを製造する方法であって、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、
前記反応組成物に溶媒を添加する溶媒添加工程と、
前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程とを含む、
エチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項2] エチル基を有するカーボネートを製造する方法であって、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応工程と、
前記反応組成物を蒸留塔で蒸留する蒸留工程とを含む、
前記蒸留工程における蒸留塔に導入する直前における反応組成物中の $10\ \mu\text{m}$ 以上の大きさを有する不溶物濃度が、 50 質量 ppm 以下である、
エチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項3] 前記蒸留工程前に、前記反応組成物に溶媒を添加する溶媒添加工程を含む、
請求項 1 に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項4] 前記溶媒添加工程により、前記反応組成物における不溶物を溶解させる、
請求項 1 又は 3 に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項5] 前記溶媒添加工程の前に、前記反応組成物に対して、 pKa 6.0 以下の酸性物質を添加する酸添加工程を含む、
請求項 1 又は 3 に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。
- [請求項6] 前記酸性物質が、カルボン酸、及びスルホン酸からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、

請求項5に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項7] 前記酸性物質が、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸、クロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、オレイン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種である、

請求項6に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項8] 前記溶媒が、前記アルカリ金属化合物、及び、前記アルカリ金属化合物と前記酸性化合物との反応生成物に対し、30℃において10質量%以上の溶解度を有する、

請求項5に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項9] 前記溶媒の沸点は、常圧下で、ジエチルカーボネートの沸点より、高い沸点を有する、請求項1又は3に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項10] 前記溶媒が、少なくとも一つのヒドロキシル基を有する化合物を含む、

請求項1又は3に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項11] 前記溶媒が、モノエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、1-ヘプタノール、及び2-ヘプタノールからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む、

請求項1又は3に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項12] 溶媒添加工程における溶媒の添加量が、反応組成物100質量部に対して、0.1質量部～20質量部である、

請求項1又は3に記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項13] 前記アルカリ金属化合物は、ナトリウム含有化合物である、
請求項1～3のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項14] 前記アルカリ金属化合物の濃度は、前記反応組成物の総量に対して1質量ppm～30,000質量ppmである、

請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

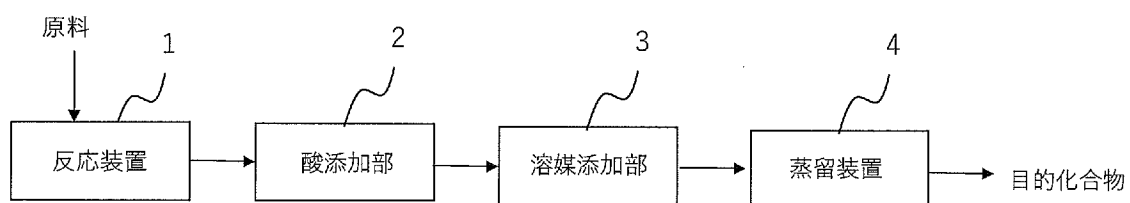
[請求項15] 前記反応器が、攪拌式反応器又は蒸留塔である、
請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項16] 前記蒸留工程は、エチル基を有するカーボネートを 99.9 質量%以上含む留分を分離する工程である、
請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

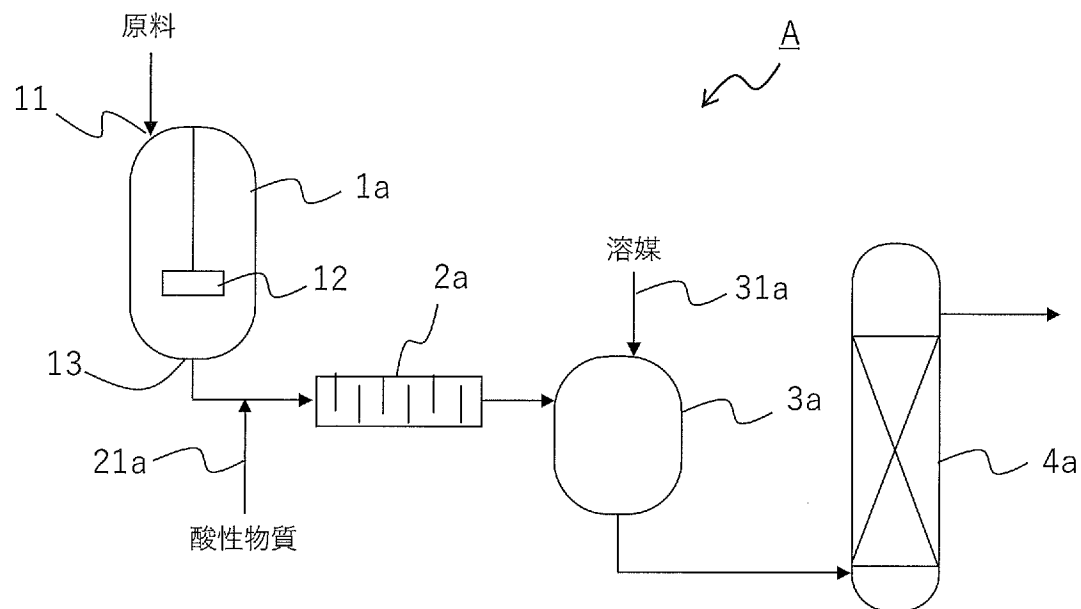
[請求項17] 前記エチル基を有するカーボネートが、エチルメチルカーボネート又はジメチルカーボネートである、
請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載のエチル基を有するカーボネートの製造方法。

[請求項18] エチル基を有するカーボネートを製造する装置であって、
アルカリ金属化合物を含有する触媒の存在下で、反応器内で、ジメチルカーボネートとエタノールとをエステル交換反応させ、反応組成物を得る反応装置と、
前記反応組成物に溶媒を添加する溶媒添加部と、
前記反応組成物を蒸留する蒸留装置と、
を含む、エチル基を有するカーボネートの製造装置。

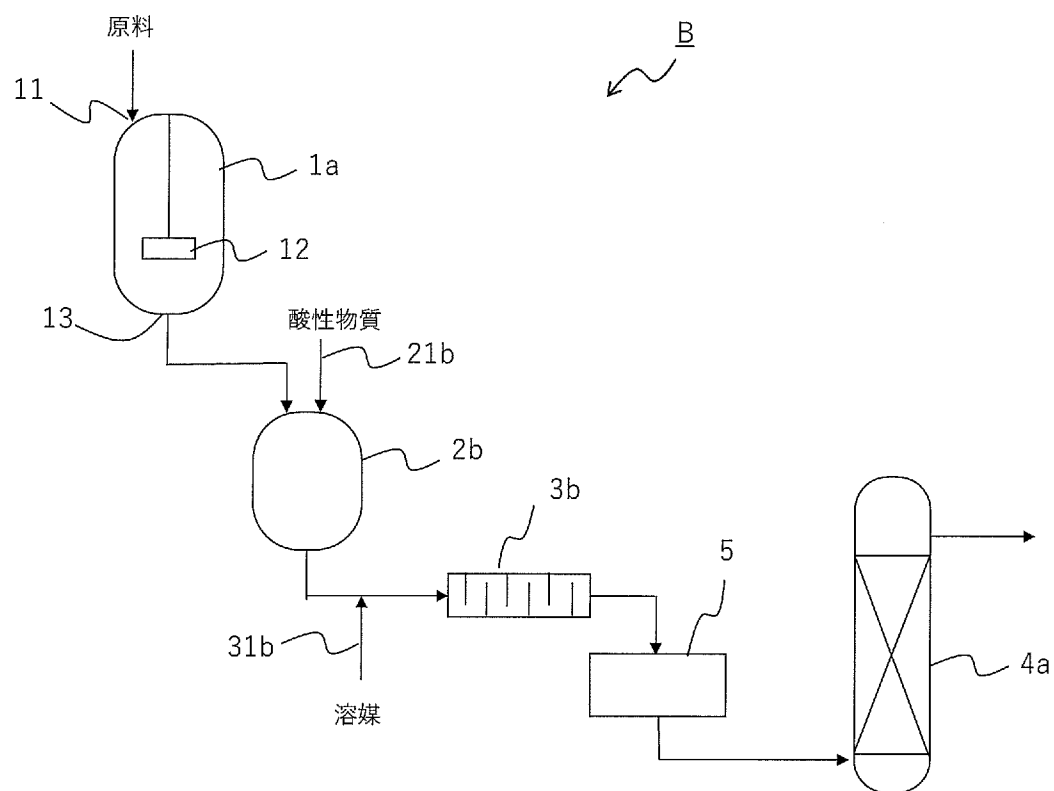
[図1]



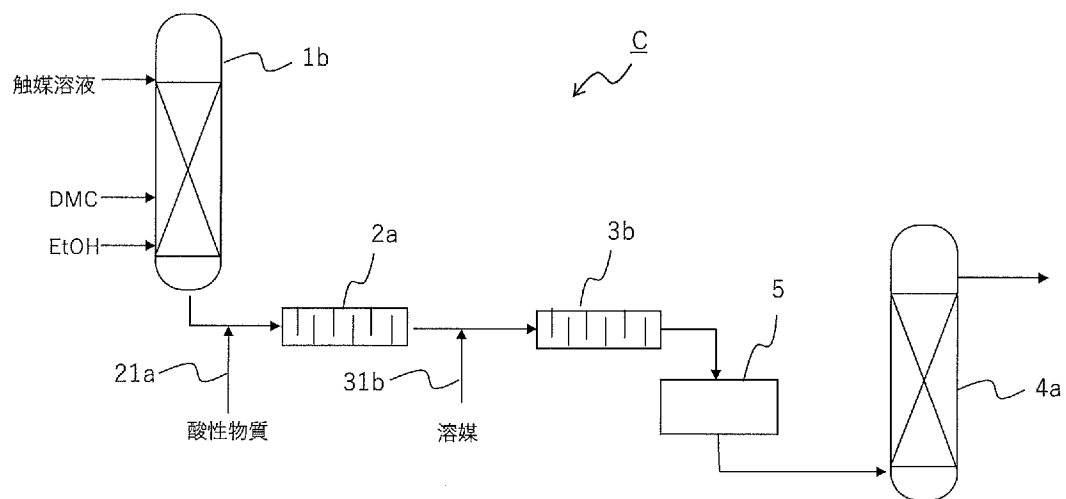
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/020116

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C07C 68/08</i> (2006.01)i; <i>C07B 61/00</i> (2006.01)i; <i>C07C 68/06</i> (2020.01)i; <i>C07C 69/96</i> (2006.01)i FI: C07C68/08; C07C68/06; C07C69/96 Z; C07B61/00 300 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C68/08; C07B61/00; C07C68/06; C07C69/96 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024 Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022/114576 A1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 02 June 2022 (2022-06-02) claims, paragraphs [0039]-[0041], examples 1-2	2, 13-15, 17
Y		16
Y	WO 2014/061678 A1 (UBE INDUSTRIES, LTD.) 24 April 2014 (2014-04-24) claims, paragraph [0158]	16
A	JP 9-118652 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 06 May 1997 (1997-05-06) claims, examples 1-5	1-18
A	JP 2010-168365 A (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 05 August 2010 (2010-08-05) claims, examples 1-4	1-18
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 05 August 2024		Date of mailing of the international search report 20 August 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/020116

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
WO	2022/114576	A1	02 June 2022	US	2024/0002330	A1
				claims, paragraphs [0037]- [0039], examples 1-2		
				EP	4253364	A1
				KR	10-2022-0073559	A
				CN	116745259	A
				JP	2023-552122	A

WO	2014/061678	A1	24 April 2014	US	2015/0291504	A1
				claims, paragraph [0112]		
				CN	104718183	A
				KR	10-2015-0055022	A

JP	9-118652	A	06 May 1997	US	5760273	A
				KR	10-1998-0002000	A

JP	2010-168365	A	05 August 2010	US	2011/0313185	A1
				WO	2010/074256	A1
				EP	2380868	A1
				KR	10-2011-0105379	A
				CN	102264687	A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
C07C 68/08(2006.01)i; C07B 61/00(2006.01)i; C07C 68/06(2020.01)i; C07C 69/96(2006.01)i
FI: C07C68/08; C07C68/06; C07C69/96 Z; C07B61/00 300

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））
C07C68/08; C07B61/00; C07C68/06; C07C69/96

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2024年
日本国実用新案登録公報 1996-2024年
日本国登録実用新案公報 1994-2024年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2022/114576 A1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 02.06.2022 (2022 - 06 - 02) 請求の範囲、段落 [3 9] - [4 1]、実施例 1 - 2	2,13-15,17
Y		16
Y	WO 2014/061678 A1 (宇部興産株式会社) 24.04.2014 (2014 - 04 - 24) 請求の範囲、段落 [0 1 5 8]	16
A	JP 9-118652 A (三菱化学株式会社) 06.05.1997 (1997 - 05 - 06) 特許請求の範囲、実施例 1 - 5	1-18
A	JP 2010-168365 A (三菱化学株式会社) 05.08.2010 (2010 - 08 - 05) 特許請求の範囲、実施例 1 - 4	1-18

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
05.08.2024

国際調査報告の発送日
20.08.2024

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

権限のある職員（特許庁審査官）
増永 淳司 4H 4511
電話番号 03-3581-1101 内線 3492

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/020116

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
WO	2022/114576	A1	02.06.2022	US	2024/0002330	A1	
				Claims, [0037]-[0039], Examples 1-2			
				EP	4253364	A1	
				KR	10-2022-0073559	A	
				CN	116745259	A	
				JP	2023-552122	A	

WO	2014/061678	A1	24.04.2014	US	2015/0291504	A1	
				Claims, [0112]			
				CN	104718183	A	
				KR	10-2015-0055022	A	

JP	9-118652	A	06.05.1997	US	5760273	A	
				KR	10-1998-0002000	A	

JP	2010-168365	A	05.08.2010	US	2011/0313185	A1	
				WO	2010/074256	A1	
				EP	2380868	A1	
				KR	10-2011-0105379	A	
				CN	102264687	A	
