

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-77113

(P2010-77113A)

(43) 公開日 平成22年4月8日(2010.4.8)

(51) Int.Cl.		F I			テーマコード (参考)
C O 7 C 68/04 (2006.01)		C O 7 C	68/04	A	4 G 1 6 9
C O 7 C 69/96 (2006.01)		C O 7 C	69/96	Z	4 H 0 0 6
B O 1 J 31/26 (2006.01)		B O 1 J	31/26	Z	4 H 0 3 9
B O 1 J 31/38 (2006.01)		B O 1 J	31/38	Z	
C O 7 B 61/00 (2006.01)		C O 7 B	61/00	3 0 0	
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 16 頁)					

(21) 出願番号	特願2009-168448 (P2009-168448)	(71) 出願人	000006655
(22) 出願日	平成21年7月17日 (2009.7.17)		新日本製鐵株式会社
(31) 優先権主張番号	特願2008-217524 (P2008-217524)		東京都千代田区丸の内二丁目6番1号
(32) 優先日	平成20年8月27日 (2008.8.27)	(71) 出願人	504171134
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)		国立大学法人 筑波大学
			茨城県つくば市天王台一丁目1番1
		(74) 代理人	100082739
			弁理士 成瀬 勝夫
		(74) 代理人	100087343
			弁理士 中村 智廣
		(74) 代理人	100110733
			弁理士 鳥野 正司
		(74) 代理人	100132230
			弁理士 佐々木 一也

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭酸エステルの製造方法

(57) 【要約】

【課題】本発明は、圧力が比較的低い温和な反応条件下でも、一価アルコールと二酸化炭素を固体触媒存在下で反応させて高い反応率を可能にする炭酸エステルの製造方法を提供する。

【解決手段】固体触媒とベンゾニトリルの存在下で、一価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と共に、前記ベンゾニトリルと前記生成した水との水和反応によりベンズアミドを生成して前記生成した水を反応系から除去又は低減することで、前記炭酸エステルの生成を促進させる。

【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

固体触媒とベンゾニトリルの存在下で、一価アルコールと二酸化炭素とを反応させて炭酸エステルを製造することを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

【請求項 2】

固体触媒とベンゾニトリルの存在下で、一価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と共に、前記ベンゾニトリルと前記生成した水との水和反応によりベンズアミドを生成させて、前記生成した水を反応系から除去又は低減することで、前記炭酸エステルの生成を促進させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法。

【請求項 3】

前記固体触媒が、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、及び酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの化合物からなる群から選ばれた一種または二種以上からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の炭酸エステルの製造方法。

【請求項 4】

前記一価アルコールがメタノールであり、炭酸エステルとして炭酸ジメチルを製造することを特徴とする請求項 1 ~ 3 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 5】

前記反応時の圧力が 5 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 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 6】

前記反応時の圧力が 3 MPa 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 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 7】

前記反応時の圧力が 0 . 1 ~ 1 MPa であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の炭酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、一価アルコールと二酸化炭素を、固体触媒の存在下で反応させて炭酸エステルを製造する方法に関するものである。

【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、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

10

20

30

40

50

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、ホスゲンを用いない新たな製造方法が強く望まれている。

【 0 0 0 5 】

こうした中、非特許文献 1 に記載されているように、ホスゲンを用いない炭酸エステルの製造法として、二酸化炭素をエチレンオキシドなどと反応させて環状炭酸エステルを合成し、更にメタノールと反応させて炭酸ジメチルを得る方法が実用化されてきている。この方法は、塩酸などの腐食性物質を使用したり、発生することがほとんど無く、地球温暖化ガスとして削減を求められている二酸化炭素を骨格に入れることにより削減効果が期待できる環境にやさしい優れた方法であるが、特許文献 1 に記載されているように、副生するエチレングリコールなどの有効利用が大きな課題であり、またエチレンオキシドの原料であるエチレンや、エチレンオキシドの安全な輸送は困難であるため、これらエチレンとエチレンオキシドの製造工程用プラントに隣接して炭酸エステル製造工程用プラントを立地しなければならないといった制約もある。

10

【 0 0 0 6 】

また、特許文献 2 に記載されているように、メタノールと一酸化炭素を塩化第一銅触媒の存在下、液相で酸素酸化することで炭酸ジメチルを製造する方法も開示されている。しかし、本方法では人体に有害な一酸化炭素を取り扱うことや、ホスゲンを用いる製造法と同様、触媒中にハロゲンを含むことにより、得られる炭酸エステルからのハロゲンの精製工程が必須であること、CO₂が少なからず副生するなどの問題が指摘されている。

20

【 0 0 0 7 】

さらに、非特許文献 2 に記載されているように、メチルナイトライトと一酸化炭素から Pd-Cu 系触媒存在下、炭酸ジメチルを製造する方法も実用化されている。本方法では、原料となるメチルナイトライトを炭酸ジメチル製造時に副生する一酸化窒素にメタノールと酸素を反応させて生成するという方法で供給するものであり、プロセスが複雑であることや、人体に有害な一酸化炭素を取り扱うことなどの課題がある。

【 0 0 0 8 】

それに対し、メタノールと二酸化炭素を固体触媒存在下で反応させて炭酸エステルを直接合成しようとする試みがなされている(非特許文献 3)。しかし、本反応は平衡反応であるが、平衡が原料系に大きく偏っているため、メタノール転化率が高々 1 % 程度に留まり、反応率、生産性が低いという克服すべき大きな課題があった。

30

【 0 0 0 9 】

その課題を解決すべく、炭酸エステル(炭酸ジメチル)と共に副生する水を系外へ除いて反応制約を解除しようとする試みがなされ、例えば触媒と共に水和剤としてアセタール(非特許文献 4)、2,2-ジメトキシプロパン(非特許文献 5)を用いた研究が報告されているが、反応圧力が高くなるに従って反応が進行する特性を有し、低圧では反応収率が非常に低く、極めて高圧でないと高い生産性が得られない。これは、アセタール、2,2-ジメトキシプロパンの水和反応は液相で触媒作用を受けずに進行すると予想されることから CO₂ 圧力には依存せず、炭酸ジメチル直接合成反応の反応速度が全体の反応速度を決定するためと推察されるが、反応圧力が各々 3 0 0 気圧(30MPa)、6 0 気圧(6MPa)という高圧でメタノール転化率が高くなるため、昇圧に必要な動力エネルギーが非常に大きくなりエネルギー効率が悪くなるなどの問題があった。

40

【 0 0 1 0 】

また、モレキュラーシーブ(固体脱水剤)を用いた研究(非特許文献 6)が報告されているが、反応部(高圧)と脱水部(常圧)を分離して循環させるプロセスになることからエネルギー消費が大きく、また大量の固体脱水剤を必要とする問題点があった。

【 0 0 1 1 】

尚、炭酸エステルの直接合成反応に用いられる固体触媒は、これまでにジメトキシジブチルスズ等のスズ化合物、タリウムメトキシド等のタリウム化合物、酢酸ニッケル等のニッケル化合物、五酸化バナジウム、炭酸カリウム等のアルカリ炭酸塩、及び、Cu/SiO₂ 等

50

種々の化合物が検討されている。

【 0 0 1 2 】

一方、水和剤としてアセトニトリルを用いた反応として、固体触媒存在下、二価アルコールであるプロピレングリコールと二酸化炭素から環状炭酸エステル(プロピレンカーボネート)を直接合成する反応系に関する研究が報告されている(非特許文献7)。しかし、本反応系でも反応圧力の影響が顕著で、反応圧力が高くなるにしたがって反応が進行する特性を有し、低圧では反応収率が極端に低い、環状炭酸エステルの直接合成反応が平衡的に有利な高圧で収率が上昇し、反応圧力は100気圧以上が望ましいことが確認され、上記と同様エネルギー効率が悪くなるなどの問題があった。

【 先行技術文献 】

10

【 特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 特許文献 1 】 WO2004/014840号公報

【 特許文献 2 】 EP365,083号公報

【 非特許文献 】

【 0 0 1 4 】

【 非特許文献 1 】 化学工学、第68巻、第1号、41頁(2004)

【 非特許文献 2 】 触媒、vol.36、p.127(1994)

【 非特許文献 3 】 Catal. Lett., vol.58(1999)

20

【 非特許文献 4 】 Polyhedron, vol.19、p.573(2000)

【 非特許文献 5 】 Appl. Catal. A Gen, vol.237、p.103(2002)

【 非特許文献 6 】 ECO INDUSTRY, vol.6、p.11(2001)

【 非特許文献 7 】 Catalysts Letters, vol.112、p.187 (2006)

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 5 】

本発明は、上記従来技術の問題点に鑑み、アルコールと二酸化炭素を固体触媒存在下で反応させて炭酸エステルを直接合成する際に、圧力が比較的低い温和な反応条件下でも、高い反応率を可能にする炭酸エステルの製造方法を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

30

【 0 0 1 6 】

本発明者らは、炭酸エステルの製造に際し、一価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方法に着目し、炭酸エステルと共に副生する水を系外へ除く水和剤として、アセトニトリルを用いることにより、非特許文献4、5に記載されているような300気圧や600気圧といった高圧は不要で、常圧に近い圧力下で反応が促進されるという効果を初めて見出し、特願2007-286439号で特許出願している。但し、水和剤としてアセトニトリルを用いた場合には、アセトアミド等の副生物が生成し、それらの用途も限定されることから、本発明者らは、更に水和剤の種類について鋭意検討を進めたところ、水和剤としてベンゾニトリルを採用することで、アセトニトリルの場合と同様に、反応系の圧力が常圧に近い圧力下で反応がより進行する現象が見られると共に、副生物の種類も少ないことを見出した。また、主な副生物であるベンズアミド自体も多く用途があることが判明して発明を為すに至った。

40

【 0 0 1 7 】

また、固体触媒として触媒を構成する元素、組成に着目して鋭意検討したところ、酸性度が比較的強く塩基性度が比較的高い酸塩基複合機能を有する固体触媒が、水和剤にベンゾニトリルを用いた場合、固体触媒存在下で水和反応によりベンズアミドを生成する反応が促進されて反応系からの脱水が効率よく進み、比較的低下の温和な条件下でも反応平衡制約を受けることなく炭酸エステルを高い収率で得られることを見出した。さらに、その中でも酸化セリウム、酸化ジルコニウム、及び酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの化合物からなる群から選ばれた一種または二種以上からなる酸化物が非常に有効であることを

50

見出し、本発明に至った。

【 0 0 1 8 】

本発明について、以下に、その特徴を示す。

(1) 固体触媒とベンゾニトリルの存在下で、一価アルコールと二酸化炭素とを反応させて炭酸エステルを製造することを特徴とする炭酸エステルの製造方法である。また、

(2) 固体触媒とベンゾニトリルの存在下で、一価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と共に、前記ベンゾニトリルと前記生成した水との水和反応によりベンズアミドを生成させて、前記生成した水を反応系から除去又は低減することで、前記炭酸エステルの生成を促進させることを特徴とする炭酸エステルの製造方法である。また、

(3) 前記固体触媒が、酸化セリウム、酸化ジルコニウム、及び酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの化合物からなる群から選ばれた一種または二種以上からなることを特徴とする(1)又は(2)に記載の炭酸エステルの製造方法である。また、

(4) 前記一価アルコールがメタノールであり、炭酸エステルとして炭酸ジメチルを製造することを特徴とする(1)～(3)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法である。また、

(5) 前記反応時の圧力が 5 MPa 以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法である。また、

(6) 前記反応時の圧力が 3 MPa 以下であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法である。また、

(7) 前記反応時の圧力が 0 . 1 ～ 1 MPa であることを特徴とする(1)～(4)のいずれかに記載の炭酸エステルの製造方法である。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 1 9 】

本発明によれば、一価アルコールと二酸化炭素とを比較的圧力の低い温和な条件下で反応させて、高い反応率で炭酸エステルを得ることができる。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

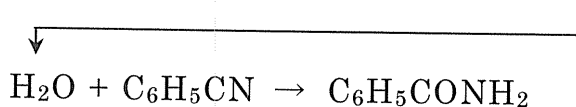
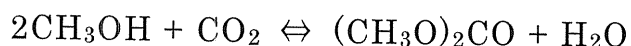
【 0 0 2 0 】

以下、具体例を示して、本発明を更に詳細に説明する。

本発明の炭酸エステルの製造方法は、固体触媒とベンゾニトリルの存在下、一価アルコールと二酸化炭素とを直接反応させて炭酸エステルを生成するものである。下記反応式 I に示すように(反応式 I では一価アルコールとしてメタノールの場合を例に説明する)、一価アルコールと二酸化炭素とを反応させると炭酸エステルの他に水も生成するが、ベンゾニトリルが存在することで、生成した水との水和反応によりベンズアミドを生成し、生成した水を反応系から除去又は低減することで、炭酸エステルの生成を促進させることが可能となる。

【 化 1 】

(反 応 式 I)



【 0 0 2 1 】

ここで、一価アルコールとしては、第一級アルコール、第二級アルコール、及び第三級アルコールからなる群から選ばれた一種又は二種以上のアルコールを用いることができる。

【 0 0 2 2 】

また、固体触媒としては、従来検討されているスズ化合物、タリウム化合物、ニッケル

化合物、バナジウム化合物、Cu/SiO₂、アルカリ炭酸塩などの触媒でもよいが、特に酸化セリウム、酸化ジルコニウム、及び酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの化合物からなる群から選ばれた一種または二種以上からなるものが好適である。

【0023】

本発明者らが鋭意検討した結果、炭酸エステル直接合成に用いる触媒は、酸塩基複合機能を有することが必要であり、特に酸性度が比較的 low かつ塩基性度が比較的高い性質を有することが好ましい。酸性度が高すぎると炭酸エステルよりもむしろエーテルを多量に合成することになり好ましくない。適度な酸塩基複合機能触媒においては、塩基性点上で R-O-M (M は触媒) の形でアルコールが解離吸着し、CO₂ との間で RO-C(=O)-O...M を形成し、他方酸性点上では HO-R...M の形でアルコールが吸着し、両吸着種の間で RO-C(=O)-OR が生成される機構が考えられる。

10

【0024】

次に、本反応系の触媒として望ましい比較的低い酸性度かつ比較的高い塩基性度の酸性度及び塩基性度に関する測定方法を以下に示す。酸性度は、一般に、対象とする化合物に室温又は前処理後の降温過程で NH₃ 雰囲気下に曝して NH₃ を吸着させた後、TPD (温度制御脱着) 法と呼ばれる温度を一定速度で昇温させた際に脱着した NH₃ 量を定量することで測定できる。一方、塩基性度は、一般に、上記酸性度測定法で用いた NH₃ の代わりに CO₂ を用い、TPD により脱着した CO₂ 量を定量することにより測定できる。このようにして測定可能な比較的低い酸性度かつ比較的高い塩基性度を有する化合物として、酸化スズや酸化チタン、酸化ニッケルなどの各種金属塩の固体触媒が好適であるが、上記の酸性度と塩基性度のバランスが最も取れていると考えられる酸化セリウム、酸化ジルコニウム、及び酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの化合物からなる群から選ばれた一種または二種以上からなるものがより一層好適である。

20

【0025】

また、この固体触媒は、メカニズムは明らかではないが、一価アルコールと二酸化炭素との反応による炭酸エステルの合成に関し触媒活性を示すと共に、炭酸エステル合成時に副生する水とベンゾニトリルの水和反応に対しても触媒活性を示すものと思われる。従って、本触媒表面上では炭酸エステル合成反応と水和反応の両者が進行する状態になるが、炭酸エステルの合成反応には平衡的に不利な低圧の条件下でも、ベンゾニトリルの水和反応は触媒作用を受けて進行し、炭酸エステルの合成反応で副生した水を触媒表面から速やかに脱離することにより炭酸エステルの合成反応の平衡が生成系にシフトして、反応圧力の低い温和な条件下でも炭酸エステル合成反応が平衡制約を受けることなく炭酸エステルの高い反応率を可能にするものと推察する。逆に高圧下では、触媒表面に多量の CO₂ 分子が吸着するために、炭酸エステル合成時に生成する水分子との接触が困難になるため、ベンゾニトリルとの水和反応が進行しにくくなり、平衡制約に近い状態でしか炭酸エステルを生産することができず、結果的に高圧下では生産性が高くならなくなるものと考えられる。

30

【0026】

上記推察に関し、ベンゾニトリルの反応の観点から説明すれば、ベンゾニトリルは、液相で本発明における固体触媒の触媒作用を受けて、その表面で水和反応が促進される。従って、高圧になると固体触媒の表面が CO₂ で覆われてしまい、主反応で生成した水分子との水和反応に対して触媒作用を受けにくい状態になるため、水和反応速度が低下するものと推察される。一方、非特許文献 4、5 に記載されたアセタールや 2,2-ジメトキシプロパンは、液相で触媒作用を何ら受けず、主反応で生成した水分子と水和反応を起こす。従って、主反応が高圧で優位に進行するため、高圧下で水和反応が起こりはじめるものと推察される。

40

【0027】

また、本発明における固体触媒の製造法について、下記に例を挙げると、まず、酸化セリウム (CeO₂) の場合は、セリウムアセチルアセトナート水和物や水酸化セリウム、硫酸セリウム、酢酸セリウム、硝酸セリウム、硝酸アンモニウムセリウム、炭酸セリウム、蔞酸

50

セリウム、過塩素酸セリウム、燐酸セリウム、ステアリン酸セリウムなどの各種セリウム化合物を空気雰囲気下で焼成することにより調製できる。また、市販の試薬の酸化セリウムを用いる場合は、そのまま若しくは空気雰囲気下で乾燥または焼成することでも使用できる。さらに、セリウムを溶解させた溶液から沈殿させ、濾過、乾燥、焼成することでも使用できる。一方、酸化ジルコニウム(ZrO_2)の場合は、ジルコニウムエトキシド、ジルコニウムブトキシド、炭酸ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、燐酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、塩化酸化ジルコニウム、酸化二硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウムなどの各種ジルコニウム化合物を空気雰囲気下で焼成することにより調製できる。また、市販の試薬の酸化ジルコニウムを用いる場合は、そのまま若しくは空気雰囲気下で乾燥または焼成することでも使用できる。さらに、ジルコニウムを溶解させた溶液から沈殿させ、濾過、乾燥、焼成することでも使用できる。

10

【0028】

また、酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの化合物の場合は、セリウムとジルコニウムを含んだ溶液に塩基を添加して共沈により水酸化物を形成後、濾過、水洗したものを空気雰囲気下で乾燥、焼成することにより調製できる。また、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの粉末同士を物理混合して焼成することでも調製できるが、最終調製品の比表面積が高くないため、反応がより進み易い共沈法が好ましい。これらの方法により、具体的には CeO_2-ZrO_2 のような酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの化合物からなる固体触媒を得ることができる。尚、酸化セリウムからなる触媒や酸化ジルコニウムからなる触媒を調製する場合を含めて、これら各触媒の調製時の焼成温度は、最終調製品の比表面積が高くなる温度を選択することが好ましく、出発原料にもよるが、例えば300 から 1100 が好ましい。また、本発明による固体触媒については、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が、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。

20

【0029】

ここで本発明の触媒は、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。

【0030】

また、本発明で用いる二酸化炭素は、工業ガスとして調製されたものだけでなく、各製品を製造する工場や製鉄所、発電所等からの排出ガスから分離回収したものも用いることができる。

30

【0031】

次に、本発明の固体触媒を用いた炭酸エステルの直接合成反応については、用いる反応器や反応形態等について特に制限されず、例えば回分反応器、半回分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。

【0032】

反応温度としては、50 ~ 300 とすることが好ましい。反応温度が50 未満の場合は、反応速度が低く、炭酸エステル合成反応、ベンゾニトリルによる水和反応共にほとんど進行せず、炭酸エステルの生産性が低い。また反応温度が300 を超える場合は、各反応の反応速度は高くなるが、炭酸エステルや水和反応により得られるアミドのモノマーが他のモノマーに変性したり、高分子化を起こしやすくなるため、炭酸エステルの収率が低くなる。さらに好ましくは100 ~ 300 である。但し、この温度は固体触媒の種類や量、原料(一価アルコール、ベンゾニトリル)の量や比により異なると考えられるため、適宜最適条件を設定することが望ましい。

40

【0033】

反応圧力としては、0.1 ~ 5 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5 MPaを超える場合は、ベンゾニトリルによる水和反応が進行しにくくなって

50

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 0.1 ~ 3 MPa(絶対圧)がより好ましく、0.1 ~ 1 MPa(絶対圧)がさらに好ましい。

【0034】

さらに、このベンゾニトリルによる水和反応では、ベンズアミドが副生することになる。さらにベンズアミドが原料の一価アルコールと反応して安息香酸化合物を副生する。ベンズアミドは、神経系用剤等の医薬用途や、除草剤等の農薬用途などでよく用いられることが一般に知られており、安息香酸化合物のうち特に安息香酸メチルは香料用途や医薬品・化粧品の防腐剤用途などで広く使用されている。この中から目的とする炭酸エステルを単離する場合には、各化合物の沸点差を利用した蒸留操作が好適に用いられるが、他の手法でも構わない。また、反応時間については、最適条件を適宜設定することが望ましい。

10

【0035】

また水和反応に用いるベンゾニトリルは、原料のアルコールの体積の 0.5 倍以上 5 倍以下で反応前に予め反応器中に導入するのが望ましい。0.5 倍未満で導入した場合には、水和反応に寄与するベンゾニトリル量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 5 倍を超えて導入した場合には、反応終了後、生成物である炭酸エステルと反応に関与しなかった多量のベンゾニトリルとの分離が困難になることや、必要以上に多量に加えることは経済的でない。さらに、固体触媒に対する一価アルコール及びベンゾニトリルの量は、固体触媒の種類や量、一価アルコールの種類やベンゾニトリルとの比により異なると考えられるため、適宜最適条件を設定することが望ましい。

20

【実施例】

【0036】

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。

【0037】

(実施例 1)

酸化セリウム(第一稀元素製:不純物濃度0.02%以下)を 873 K 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、190 ml のオートクレーブ(反応器)に磁気攪拌子、上記固体触媒(1mmol)、メタノール(100mmol)及びベンゾニトリル(100mmol)を導入し、約 5 g の CO₂ でオートクレーブ内の空気を 3 回パージした後、表 1 に示した圧力になるよう CO₂ を導入して、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 423 K 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。そして、423 K で 2 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内部標準物質の 2-プロパノールを加え、生成物を採取し、GC(ガスクロマトグラフィー)で分析した。このようにして、反応圧力(CO₂の導入量)を変えて表 1 に示す試験 No. 1 ~ 7 の実験を行った。

30

【0038】

【表 1】

Entry	1	2	3	4	5	6	7
CO ₂ (mmol)	16	40	80	160	240	320	400
反応圧力 (MPa)	0.2	0.5	1	2	3	4	5
DMC 生成量 (mmol)	2.9	3.0	3.5	2.7	2.4	1.7	1.1

40

【0039】

以上の結果より、比較的低い圧力下で炭酸ジメチル(DMC)生成量が多く、高収率で得ら

50

れることが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 1 ~ 7 の実験では全く検出されなかった。

【 0 0 4 0 】

(実施例 2)

ベンゾニトリル(BN)を下記表 2 に示すような量にする他は実施例 1 と同様に、反応圧力が 0 . 5 MPaになるようにCO₂量を 4 0 mmol導入した後、4 2 3 Kで 2 hr反応を行った。その結果を表 2 に示す。

【 0 0 4 1 】

【表 2】

Entry	8	9	10	11	12
BN(mmol)	50	100	200	300	500
DMC 生成量 (mmol)	1.93	3.0	4.0	4.1	3.2

10

【 0 0 4 2 】

以上の結果より、炭酸ジメチルの生成量はベンゾニトリルの添加量と共に増加したが、ベンゾニトリルの添加量が 3 0 0 mmol以上では炭酸ジメチルの生成量は逆に減少することが確認された。これはベンゾニトリルを入れすぎることにより、反応原料が希釈されることにより反応が進行しにくくなったと考えられる。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 8、10、12で0 . 1 ~ 0 . 2 mmol程度の僅かの量だけ安息香酸メチルが生成された。

20

【 0 0 4 3 】

(実施例 3)

反応温度を下記表 3 に示し、メタノール(100mmol)及びベンゾニトリル(200mmol)を導入し、反応圧力が 1 MPaになるようにCO₂量を 8 0 mmol導入する他は実施例 1 と同様に、各反応温度で 1 2 hr反応を行った。その結果を表 3 に示す。

【 0 0 4 4 】

【表 3】

Entry	13	14	15	16
反応温度(K)	403	423	443	463
DMC 生成量 (mmol)	1.9	7.7	7.2	2.4

30

【 0 0 4 5 】

以上の結果より、本条件下では、温度の上昇に伴い反応速度が上昇したが、4 4 3 Kを超えると反応速度は低下した。従って、炭酸ジメチルの生成量は 4 2 3 K前後で最も高い収率で得られることが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 13 ~ 16 の実験では全く検出されなかった。

40

【 0 0 4 6 】

(実施例 4)

固体触媒の酸化セリウムを 0 . 0 5 g(0.3mmol)用い、反応時間を下記表 4 に示すようにする他は実施例 3 と同様に、反応圧力が 1 MPaになるようにCO₂量を 8 0 mmol導入した後、4 2 3 Kで反応を行った。その結果を表 4 に示す。

【 0 0 4 7 】

【表 4】

Entry	17	18	19	20	21	22
反応時間(hr)	2	4	8	12	16	24
DMC 生成量 (mmol)	1.6	2.7	3.5	5.1	4.4	5.1

【0048】

以上の結果より、本条件下では、炭酸ジメチルは反応時間に伴い生成量が増加したが、20hr経過後はほぼ一定となり、20hrでほぼ反応が終了することが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 17～22の実験では全く検出されなかった。

10

【0049】

(実施例5)

固体触媒の酸化セリウムを0.17g(1mmol)用い、反応時間を下記表5に示すようにする他は実施例3と同様にして、反応圧力が1MPaになるようにCO₂量を80mmol導入した後、423Kで反応を行った。その結果を表5に示す。

【0050】

【表 5】

20

Entry	23	24	25	26	27	28
反応時間(hr)	2	4	8	12	16	24
DMC 生成量 (mmol)	5.6	7.5	7.7	8.4	9.2	9.6

【0051】

以上の結果より、本条件下では、炭酸ジメチルは反応時間に伴い生成量が増加しつづけており、24hr以降でもまだ反応が進行することが示唆された。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 24～28の実験で0.1～0.2mmol程度のごく僅かの量だけ安息香酸メチルが生成された。

30

【0052】

(実施例6)

固体触媒の酸化セリウムを0.51g(3mmol)用い、反応時間を下記表6に示すようにする他は実施例3と同様にして、反応圧力が1MPaになるようにCO₂量を80mmol導入した後、423Kで反応を行った。その結果を表6に示す。

【0053】

【表 6】

40

Entry	29	30	31	32	33	34
反応時間(hr)	2	4	8	12	16	24
DMC 生成量 (mmol)	8.2	8.9	9.9	10.4	9.1	9.8

【0054】

以上の結果より、本条件下では、炭酸ジメチルは反応時間に伴い生成量が増加したが、12hr経過後はほぼ一定となり、12hrでほぼ反応が終了することが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 31～34

50

の実験で 0.1 ~ 0.2 mmol 程度のごく僅かの量だけ安息香酸メチルが生成された。

【 0 0 5 5 】

(実施例 7)

ベンゾニトリルを 200 mmol 用いるほかは、実施例 1 と同様にして、CO₂ 導入量及び反応圧力を変えて表 7 に示す試験 No. 35 ~ 44 の実験を行った。

【 0 0 5 6 】

【表 7】

Entry	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44
CO ₂ (mmol)	3.2	6.4	8	16	40	80	160	240	320	400
反応圧力 (MPa)	0.04	0.08	0.1	0.2	0.5	1	2	3	4	5
DMC 生成 量(mmol)	1.9	2.1	2.5	2.8	4.7	5.6	3.6	2.7	2.2	1.8

10

【 0 0 5 7 】

以上の結果より、比較的低い圧力下で炭酸ジメチル(DMC)生成量が多く、高収率で得られることが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量は DMC とほぼ同量であり、それ以外の副生物は No. 35 ~ 44 の実験ではほとんど検出されなかった。

20

【 0 0 5 8 】

(実施例 8)

固体触媒の酸化セリウムを 0.17 g (1 mmol) 用い、メタノール (200 mmol) 及びベンゾニトリル (400 mmol) を導入し、反応圧力が 0.2 MPa になるように CO₂ 量を 16 mmol 導入した後、423 K で下記表 8 に示すような各反応時間で反応を行った。その結果を表 8 に示す。

【 0 0 5 9 】

【表 8】

Entry	45	46	47	48	49	50
反応時間(hr)	2	4	8	12	16	24
DMC 生成量 (mmol)	3.2	5.0	6.8	6.9	7.0	7.1

30

【 0 0 6 0 】

以上の結果より、本条件下では、炭酸ジメチルは反応時間に伴い生成量が増加したが、8 hr 経過後はほぼ一定となり、8 hr でほぼ反応が終了することが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量は DMC とほぼ同量であり、それ以外の副生物は No. 45 ~ 50 の実験では全く検出されなかった。

40

【 0 0 6 1 】

(実施例 9)

反応圧力が 0.1 MPa になるように CO₂ 量を 8 mmol 導入する他は実施例 8 と同様にして、423 K で下記表 9 に示すような各反応時間で反応を行った。その結果を表 9 に示す。

【 0 0 6 2 】

【表 9】

Entry	51	52	53	54	55	56
反応時間(hr)	2	4	8	12	16	24
DMC 生成量 (mmol)	2.2	3.9	4.4	5.0	5.3	5.4

【0063】

10

以上の結果より、本条件下では、炭酸ジメチルは反応時間に伴い生成量が増加したが、12hr経過後はほぼ一定となり、12hrでほぼ反応が終了することが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 51～56の実験では全く検出されなかった。尚、特に24hr経過時のDMC生成量から求めたCO₂転化率は実に70%に達することが判明した。

【0064】

(実施例10)

酸化ジルコニウム(ナカライテスク製:不純物濃度0.08%以下)を673Kで空気雰囲気下、3時間焼成して得た粉末状の固体触媒を1mmol用いて、反応圧力及びCO₂量を表10に示すようにした以外は、実施例1と同様にして実験した。尚、この場合は反応温度を443Kにて2時間反応させて行った。その結果を表10に示す。

20

【0065】

【表10】

Entry	57	58
CO ₂ (mmol)	40	240
反応圧力(MPa)	0.5	3
DMC 生成量 (mmol)	1.6	1.2

30

【0066】

以上の結果より、低圧ほどDMC生成量が多く、高収率で得られることが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 57～58の実験では全く検出されなかった。

【0067】

(実施例11)

硝酸セリウムと硝酸ジルコニウムをセリウムが20原子量%となるように溶解させた溶液に水酸化ナトリウムを導入して沈殿物を生成させた後、この沈殿物を濾過、水洗した後、1273Kで空気雰囲気下、3時間焼成し、粉末状の固体触媒を得た。そして、この固体触媒を1mmol用いて、反応圧力及びCO₂量を表11に示すようにした以外は実施例1と同様にして実験した。尚、この場合、反応温度は443Kにて2時間反応させて行った。その結果を表11に示す。

40

【0068】

【表 1 1】

Entry	59	60
CO ₂ (mmol)	40	240
反応圧力(MPa)	0.5	3
DMC 生成量 (mmol)	1.7	1.3

10

【0069】

以上の結果より、低圧ほどDMC生成量が多く、高収率で得られることが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDMCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 59 ~ 60の実験では全く検出されなかった。

【0070】

(実施例 12)

固体触媒の酸化セリウムを0.17g(1mmol)用い、メタノールの代わりにエタノール(200mmol)を用いたほかは、実施例8と同様にして、反応圧力が0.2MPaになるようにCO₂量を16mmol導入した後、423Kで下記表12に示すような各反応時間で反応を行った。その結果を表12に示す。

20

【0071】

【表 1 2】

Entry	61	62	63	64	65	66
反応時間(hr)	2	4	8	12	16	24
DEC 生成量 (mmol)	7.1	7.6	7.9	8.1	8.0	7.1

【0072】

30

以上の結果より、本条件下では、炭酸ジエチル(DEC)は反応時間が2hr以上であればほぼ一定となり、非常に早く反応が進行することが示唆された。また副生物のベンズアミドの生成量はDECとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 61 ~ 66の実験では全く検出されなかった。

【0073】

(実施例 13)

メタノールの代わりにプロパノール(100mmol)を用い、反応圧力及びCO₂量を表13に示すようにした以外は実施例1と同様にして実験した。その結果を表13に示す。

【0074】

【表 1 3】

40

Entry	67	68
CO ₂ (mmol)	40	240
反応圧力(MPa)	0.5	3
DPC 生成量 (mmol)	0.8	0.3

【0075】

50

以上の結果より、炭酸ジメチル、炭酸ジエチルほどではないが、炭酸ジプロピル(DPC)の生成量は低圧ほど多く、高収率で得られることが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDPCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 67 ~ 68の実験では全く検出されなかった。

【0076】

(実施例14)

メタノールの代わりにイソプロパノール(100mmol)を用い、反応圧力及びCO₂量を表14に示すようにした以外は実施例1と同様にして実験した。その結果を表14に示す。

【0077】

【表14】

10

Entry	69	70
CO ₂ (mmol)	40	240
反応圧力(MPa)	0.5	3
DIPC 生成量 (mmol)	0.6	0.2

【0078】

20

以上の結果より、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピルほどではないが、炭酸ジイソプロピル(DIPC)の生成量は低圧ほど多く、高収率で得られることが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDIPCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 69 ~ 70の実験では全く検出されなかった。

【0079】

(実施例15)

メタノールの代わりにt-ブチルアルコール(100mmol)を用い、反応圧力及びCO₂量を表15に示すようにした以外は実施例1と同様にして実験した。その結果を表15に示す。

【0080】

【表15】

30

Entry	71	72
CO ₂ (mmol)	40	240
反応圧力(MPa)	0.5	3
DTBC 生成量 (mmol)	0.5	0.2

【0081】

40

以上の結果より、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ほどではないが、炭酸ジターシャリーブチル(DTBC)の生成量は低圧ほど多く、比較的高収率で得られることが確認された。また副生物のベンズアミドの生成量はDTBCとほぼ同量であり、それ以外の副生物はNo. 71 ~ 72の実験では全く検出されなかった。

【0082】

(比較例1)

固体触媒の酸化セリウムを0.51g(3mmol)用い、且つベンゾニトリルを用いないようにして、反応圧力及びCO₂量を表16に示すようにした以外は実施例1と同様にして実験した。その結果を表16に示す。

【0083】

50

【表 1 6】

Entry	73	74	75	76	77
CO ₂ (mmol)	8	40	80	160	400
反応圧力(MPa)	0.1	0.5	1	2	5
DMC 生成量 (mmol)	0.01	0.02	0.03	0.05	0.13

10

【0084】

以上の結果より、ベンゾニトリルを用いない場合には、炭酸ジメチル直接合成反応の平衡制約により、生成量がごくわずかにとどまった。

【0085】

(比較例 2)

ベンゾニトリルの代わりに2,2-ジメトキシプロパンを30mmol用い、反応圧力及びCO₂量を表17に示すようにした以外は実施例1と同様にして実験した。その結果を表17に示す。

【0086】

【表 1 7】

20

Entry	78	79	80
CO ₂ (mmol)	8	160	800
反応圧力(MPa)	0.1	2	10
DMC 生成量 (mmol)	0.05	0.5	1.8

【0087】

30

以上の結果より、低圧ではDMC生成量が少なかったが、10MPaという高圧で高い生産量を示した。

【0088】

尚、上記実施例では、炭酸エステルと、副生物として炭酸エステルとほぼ同量のベンズアミド、及び若干の安息香酸メチル等が生じたが、蒸留により、目的生成物である炭酸エステル、及び、副生物であり医薬、農薬の原料として利用できるベンズアミド等を各々単独で回収することができた。

【0089】

また、上記実施例では、固体触媒として酸化セリウム(CeO₂)、酸化ジルコニウム(ZrO₂)、及び酸化セリウムと酸化ジルコニウムとの化合物(CeO₂-ZrO₂)に限定して記述したが、ベンゾニトリルを水和剤として添加する本発明においては、他の固体触媒、特に、酸性度が比較的強く塩基性度が比較的高い酸塩基複合機能を有する固体触媒でも同様に、比較的

40

フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 公仁

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 藤本 健一郎

東京都千代田区大手町二丁目 6 番 3 号 新日本製鐵株式会社内

(72)発明者 富重 圭一

茨城県つくば市天王台一丁目 1 番 1 国立大学法人筑波大学内

F ターム(参考) 4G169 AA02 BA05A BA05B BA21A BA21B BB04A BB04B BB06A BB06B BC43A

BC43B BE18A BE18B BE37A BE37B CB25 CB75 DA08 FA01 FB09

FB27 FB30

4H006 AA02 AC48 BA08 BA10 BA30 BB21 BC11 KA54

4H039 CA66 CF30