

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 977 782**

51 Int. Cl.:

C07D 213/84 (2006.01)

C07C 68/04 (2006.01)

C07C 69/96 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **30.11.2017 PCT/JP2017/042936**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.06.2018 WO18116775**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.11.2017 E 17882571 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.04.2024 EP 3560912**

54 Título: **Método para producir un compuesto de nitrilo aromático y método para producir éster de ácido carbónico**

30 Prioridad:

21.12.2016 JP 2016248094

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

30.08.2024

73 Titular/es:

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.
(100.0%)
5-2, Marunouchi 2-chome
Chiyoda-ku, Tokyo 100-8324, JP

72 Inventor/es:

HARADA HIDEFUMI;
SHINKAI YOUSUKE;
LIU HONGYU;
ISOBE TAKEHIKO y
ISAHAYA YOSHINORI

74 Agente/Representante:

BERTRÁN VALLS, Silvia

ES 2 977 782 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Método para producir un compuesto de nitrilo aromático y método para producir éster de ácido carbónico

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un método para producir cianopiridina, y a un método para producir un éster de carbonato.

10 **Antecedentes de la técnica**

"Éster de carbonato" es un nombre genérico de un compuesto obtenido como resultado de un átomo o dos átomos entre dos átomos de hidrógeno de ácido carbónico, $\text{CO}(\text{OH})_2$, estando sustituido con un grupo alquilo o un grupo arilo, y tiene una estructura de $\text{RO}-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}'$ (R y R' representan cada uno un grupo hidrocarbonado saturado o un grupo hidrocarbonado insaturado).

Se usa un éster de carbonato como aditivo, por ejemplo, un aditivo de gasolina para mejorar el índice de octano y un aditivo de combustible diésel para disminuir la cantidad de partículas en los gases de escape. También se usa un éster de carbonato como, por ejemplo, un agente de alquilación, un agente de carbonilación, un disolvente o similares para sintetizar resinas o compuestos orgánicos tales como policarbonato, uretano, fármacos farmacéuticos, productos químicos agrícolas o similares, un material de una disolución de electrolito de celdas de iones de litio, un material de aceite lubricante o un material de un absorbente de oxígeno para la inhibición de la oxidación de tuberías de calderas. Tal como puede observarse, un éster de carbonato es un compuesto muy útil.

Según un método convencionalmente mayoritario para producir un éster de carbonato, el fosgeno, que se usa como fuente de un carbonilo, se hace reaccionar directamente con un alcohol. El fosgeno usado en este método es altamente peligroso y altamente corrosivo y, por tanto, necesita una precaución extrema cuando se manipula, por ejemplo, se transporta o almacena. Es muy costoso controlar y gestionar, y garantizar la seguridad de las instalaciones de producción de fosgeno. Según este método, los materiales y catalizadores usados para producir un éster de carbonato contienen halógeno tal como cloro o similar, y el éster de carbonato producido contiene una cantidad traza de halógeno, que no se elimina mediante una etapa de purificación simple. Cuando el éster de carbonato se usa para un aditivo de gasolina, un aditivo de aceite ligero o un material electrónico, tal halógeno puede provocar de manera no deseable corrosión. Por tanto, es indispensable una etapa de purificación exhaustiva para disminuir la cantidad traza de halógeno presente en el éster de carbonato hasta el nivel de una cantidad extremadamente traza. Además, recientemente, las oficinas de la administración proporcionan una guía de administración estricta y no permiten el nuevo establecimiento de instalaciones de producción usando este método porque este método usa fosgeno, que es altamente peligroso para el cuerpo humano. En una situación de este tipo, se desea fuertemente un nuevo método de producción de un éster de carbonato que no use fosgeno.

Existe otro método conocido para producir un éster de carbonato. Según este método, se sintetiza directamente un éster de carbonato a partir de un alcohol y dióxido de carbono usando un catalizador heterogéneo. Con respecto a este método, se han realizado estudios sobre el uso de 2-cianopiridina o benzonitrilo como un polvo humectable para mejorar significativamente la cantidad de producción y la velocidad de producción del éster de carbonato, para permitir que la reacción avance fácilmente a una presión cercana a la presión normal, y para aumentar la velocidad de reacción (véanse los documentos de patente 1 y 2). Sin embargo, hubo un problema con respecto al método para tratar o usar benzamida o similares generados como subproducto.

Por ejemplo, la benzamida generada por la reacción de benzonitrilo y agua se limita a ser utilizable para algunos de los productos intermedios farmacéuticos y agroquímicos. Por tanto, con respecto al método de producción de un éster de carbonato usando benzonitrilo como polvo humectable, se desea que la benzamida generada como subproducto se regenere para dar benzonitrilo y se reutilice. Ahora es un problema realizar una reacción de regeneración con un alto nivel de selectividad (porque se considera que, si se genera un subproducto, el benzonitrilo no se usa fácilmente como polvo humectable) y un alto rendimiento (porque si el rendimiento es bajo, la benzamida permanece en una gran cantidad, lo que aumenta la cantidad de trabajo, concretamente, la carga de trabajo, de la separación de benzamida y benzonitrilo entre sí).

A la luz de la situación descrita anteriormente en la que la regeneración de benzamida o similares para dar benzonitrilo o similares implica problemas, existe un método conocido para realizar la regeneración sin el uso de un reactivo fuerte y con la generación de un subproducto que se suprime (documento de patente 3).

Sin embargo, según este método, la generación de nitrilo por deshidratación de un compuesto de amida requiere 400 horas y, por tanto, no está bien equilibrada con, concretamente, no es utilizable junto con, una reacción de síntesis de éster de carbonato, que requiere sólo 24 horas. Este método también tiene el problema de que son necesarias etapas de extracción, infiltración y similares para la separación sólido-líquido de un catalizador, lo que aumenta el número de etapas de producción y complica el procedimiento de producción.

El documento no de patente 1 divulga la deshidratación de carboxamidas para dar nitrilos con un catalizador de zircona.

El documento no de patente 2 divulga estudios mecanísticos de la síntesis de carbonato orgánico a partir de CO₂ y alcohol sobre CeO₂ con 2-cianopiridina.

El documento de patente 4 divulga compuestos y métodos que pueden usarse para convertir heteroarilcarboxamidas que contienen nitrógeno en los heteroarilnitrilos que contienen nitrógeno correspondientes de manera fiable en una etapa.

Lista de referencias

Bibliografía de patentes

Documento de patente 1: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2010-77113

Documento de patente 2: publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público n.º 2012-162523

Documento de patente 3: WO2015/099053

Documento de patente 4: WO 2009/137742

Documento no de patente 1: Joshi, G. W. *et al.*, Chemistry and Industry, vol. 24, páginas 876 - 877

Documento no de patente 2: Honda, M. *et al.*, Journal of catalysis, vol. 318, páginas 95 - 107

Sumario de la invención

Problema técnico

A la luz de los problemas tecnológicos descritos anteriormente, un objeto de la presente invención es proporcionar un método para regenerar piridincarboamida, para dar una cianopiridina correspondiente, realizando el método una reacción de deshidratación de proporcionar un compuesto objetivo de manera selectiva con un alto rendimiento, suprimiendo la generación de un subproducto. Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método para producir cianopiridina que disminuya el número de etapas de la reacción de deshidratación y mejore significativamente la velocidad de reacción para acortar el tiempo de reacción incluso a una presión cerca de la presión normal.

Todavía otro objeto de la presente invención es aplicar el método descrito anteriormente para producir cianopiridina a un método de producción de éster de carbonato para proporcionar un método para producir un éster de carbonato de manera eficiente.

Solución al problema

Para lograr los objetos descritos anteriormente, los presentes inventores realizaron estudios sobre un método para producir cianopiridina mediante deshidratación de piridincarboamida. Más específicamente, los presentes inventores estudiaron las condiciones de reacción para deshidratar piridincarboamida y, como resultado, hallaron lo siguiente. En el caso en el que se use un disolvente predeterminado, se realiza un procedimiento de reacción de deshidratación por el que la velocidad de reacción se mejora significativamente para acortar el tiempo de reacción, el compuesto objetivo se obtiene de manera selectiva con un alto rendimiento mientras que se suprime la generación de un subproducto, y se recupera fácilmente la cianopiridina. Los presentes inventores también hallaron lo siguiente. Puesto que el procedimiento de reacción de deshidratación concebido por los presentes inventores no necesita la separación sólido-líquido de un catalizador, se disminuye el número de etapas de la reacción de deshidratación. Preferiblemente, la reacción de deshidratación se hace avanzar en un estado en el que se hierve el disolvente.

Mediante la presente invención descrita anteriormente, la velocidad de regeneración de cianopiridina mediante una reacción de deshidratación de piridincarboamida, y la velocidad de síntesis de un éster de carbonato a partir de CO₂ y un alcohol usando cianopiridina, ahora están bien equilibradas. Concretamente, la reacción de deshidratación y la reacción de síntesis de éster de carbonato ahora están establecidas como una serie procedimientos comerciales. Basándose en esto, los presentes inventores también realizaron estudios sobre la aplicación del conocimiento descrito anteriormente a un método para producir un éster de carbonato. Concretamente, los presentes inventores han hallado lo siguiente teniendo en cuenta el método de producción de éster de carbonato de sintetizar directamente un éster de carbonato a partir de un alcohol y dióxido de carbono. En el caso en el que, por ejemplo, se usa un disolvente que tiene un punto de ebullición mayor que el de la piridincarboamida, se disminuye el número de etapas de la reacción y se simplifica el método sin necesitar una separación sólido-líquido de un catalizador. Los presentes inventores han confirmado que un método de síntesis de éster de carbonato de este tipo puede

combinarse con la reacción de deshidratación, usando un disolvente predeterminado, de piridincarbonamida para generar cianopiridina, de modo que se proporciona un efecto espléndido. La presente invención se define en las reivindicaciones.

5 Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención tal como se describió anteriormente, se produce (regenera) de manera eficiente cianopiridina a partir de piridincarbonamida (tal como picolinamida o nicotinamida). Más específicamente, la reacción de deshidratación de piridincarbonamida para la regeneración se realiza para obtener un compuesto objetivo de manera selectiva con un alto rendimiento, mientras que se suprime la generación de un subproducto. Incluso en condiciones de reacción suaves, por ejemplo, a una presión cerca de la presión normal, se aumenta la velocidad de reacción. Por tanto, según la presente invención, el tiempo de reacción de la reacción de deshidratación de regeneración de cianopiridina se acorta significativamente en comparación con el tiempo de reacción requerido por el método convencional.

Además, según la presente invención, se produce cianopiridina tal como se describió anteriormente y, como resultado, se realiza de manera eficiente un método para producir un éster de carbonato.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 muestra un ejemplo de dispositivo para producir un éster de carbonato.

La figura 2 es un diagrama que muestra el estado de cada una de las sustancias en cada una de las etapas en la producción realizada mediante el uso del dispositivo de producción mostrado en la figura 1.

La figura 3 es un gráfico que muestra la composición de los disolventes en el disolvente mixto y el nitrilo de manera selectiva (razón de la cantidad de cianopiridina y la cantidad total de impurezas).

La figura 4 es un gráfico que muestra la razón de los rendimientos (razón de generación) de nitrilo y piridina en un ejemplo y un ejemplo comparativo.

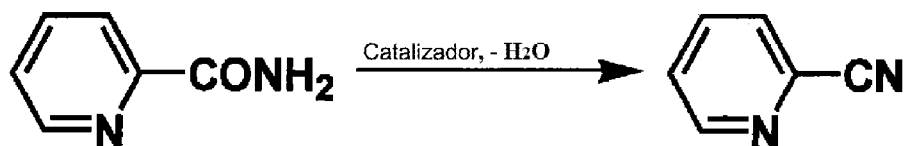
Descripción de las realizaciones

A continuación en el presente documento, se describirá con detalle una realización preferible de la presente invención con referencia a los dibujos adjuntos. En la memoria descriptiva y los dibujos, los componentes que tienen sustancialmente las mismas funciones o estructuras tendrán los mismos signos de referencia, y no se repetirán las mismas descripciones.

<1. Método para producir cianopiridina>

Según un método de la presente invención para producir cianopiridina, se produce cianopiridina mediante la deshidratación de piridincarbonamida (2-piridincarbonamida, 3-piridincarbonamida o 4-piridincarbonamida). Según este método, se somete la piridincarbonamida a una reacción de deshidratación en presencia de un catalizador que contiene que comprende un óxido de cesio y un disolvente predeterminado para generar cianopiridina.

[Fórmula química 1]



(Catalizador)

El catalizador usado en la reacción de deshidratación descrita anteriormente según la presente invención comprende un óxido de cesio, que es básico. Puede contener adicionalmente un óxido de un metal alcalino (K, Li, Na, Rb), que es básico. Un portador del catalizador puede ser una sustancia que actúa generalmente como portador de un catalizador. Como resultado de estudios realizados sobre diversos portadores, se ha hallado que un catalizador que contiene uno o dos de SiO₂ y ZrO₂ como portador presenta un rendimiento especialmente alto.

Se describirán ejemplos de métodos para producir un catalizador utilizable para la reacción de deshidratación descrita anteriormente. En el caso en el que el portador es SiO₂, es utilizable SiO₂ en polvo o en forma de esfera, comercialmente disponible. Preferiblemente, el SiO₂ se dimensiona a un tamaño de 100 de malla (0,15 mm) o menos de modo que se porte uniformemente un metal activo, y se cuece previamente a 700 °C durante 1 hora en el aire para eliminar la humedad. Existen diversos tipos de SiO₂ de diversas propiedades. Es más preferible el SiO₂

que tiene un área de superficie más grande porque a medida que el área de superficie es más grande, el metal activo se dispersa más altamente y se aumenta la cantidad de generación de cianopiridina. Específicamente, un área de superficie de 300 m² o mayor es preferible. Debe observarse que puede haber un caso en el que el área de superficie del catalizador preparado es menor que el área de superficie de SiO₂ solo como resultado de, por ejemplo, la acción mutua del SiO₂ y el metal activo. En este caso, el área de superficie del catalizador producido es preferiblemente de 150 m² o mayor. El óxido metálico que actúa como especie activa puede llevarse a cabo mediante un método de impregnación tal como un método de humedad incipiente, un método de evaporación a sequedad o similares.

Una sal metálica que actúa como precursor del catalizador simplemente necesita ser soluble en agua. Los ejemplos de sales de metales alcalinos utilizables incluyen diversos compuestos tales como carbonato, hidrogenocarbonato, cloruro, nitrato, silicato y similares. Una disolución acuosa de un precursor formado de un metal básico se impregna con un portador, después se seca y se cuece. La sustancia resultante es utilizable como catalizador. La temperatura de cocción, que depende del precursor usado, es preferiblemente de 400 a 600 °C.

La cantidad de catalizador que va a portarse puede establecerse de manera apropiada. Por ejemplo, la cantidad de un óxido de metal alcalino que va a portarse, convertido en el metal, se establece preferiblemente en aproximadamente de 0,1 a 1,5 mmol/g, y de manera especialmente preferiblemente en aproximadamente de 0,1 a 1 mmol/g, con respecto al peso total del catalizador. En el caso en el que la cantidad que va a portarse sea mayor que dicho valor, la actividad puede reducirse de manera no deseable. La cantidad de catalizador que va a usarse para la reacción puede establecerse de manera apropiada.

Un catalizador utilizable preferiblemente en la presente invención incluye un portador formado por uno o dos de SiO₂ y ZrO₂ y sólo un óxido(s) de metal alcalino de uno, o al menos dos, tipos portados por el portador. El catalizador puede contener, además de los elementos descritos anteriormente, impurezas inevitables incorporadas en una etapa de, por ejemplo, producción del catalizador. No obstante, es deseable evitar la incorporación de impurezas en un grado máximo posible.

El catalizador, utilizable en la presente invención, que incluye un óxido metálico que actúa como especie activa y portado por el portador puede estar en forma de polvo o un cuerpo moldeado. En el caso de ser un cuerpo moldeado, el catalizador puede ser esférico, en forma de gránulos, cilíndrico, en forma de anillo, en forma de rueda, granular o similar.

(Formato de reacción y recipiente de reacción)

Con el método según la presente invención para producir cianopiridina usando el catalizador, no hay limitación específica sobre la forma de la reacción. Puede usarse un reactor de flujo tal como un reactor discontinuo, un reactor semicontinuo, un reactor de tanque continuo, un reactor tubular o similares. Para el catalizador, puede usarse un lecho fijo, un lecho en suspensión o similar.

Con el método para producir cianopiridina según la presente invención, es deseable realizar la reacción para producir cianopiridina mientras se retira el agua subproducto generada por la reacción de deshidratación. Por ejemplo, es deseable realizar reflujo o destilación o proporcionar un agente de deshidratación tal como zeolita o similar en el sistema, de modo que la reacción se realice mientras se retira el agua subproducto. Como resultado de los estudios activos realizados por los presentes inventores, se ha hallado que la cantidad de generación de cianopiridina puede aumentarse de la siguiente manera mediante el uso de, por ejemplo, un dispositivo de destilación de reacción que tiene un dispositivo de descompresión unido al mismo. El catalizador, la piridincaroamida y el disolvente se ponen en un tubo de reacción, se reduce la presión para controlar la temperatura de la disolución de reacción, y se somete a reflujo el disolvente para destilar el líquido de reacción para separar y retirar el agua subproducto del sistema.

(Disolvente)

El disolvente usado para la reacción de deshidratación descrita anteriormente contiene una o una pluralidad de sustancias seleccionadas de 1,2-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno. Además de las tres sustancias enumeradas anteriormente, puede incluirse 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno en una lista de disolventes utilizables.

Para la reacción de deshidratación, se usa un disolvente que está formado sólo por una o una pluralidad de sustancias enumeradas anteriormente, concretamente, 1,2-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno. Además de una o una pluralidad de estas sustancias, puede estar presente 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno (a continuación en el presente documento, estas cuatro sustancias se denominarán cada una "compuesto de disolvente específico"). Alternativamente, también puede usarse un disolvente mixto que contenga otro compuesto.

El disolvente mixto utilizable para la reacción de deshidratación puede contener otro compuesto además de los tres

compuestos de disolvente específicos enumerados anteriormente distintos de 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno. En el caso en el que el disolvente mixto contenga un compuesto distinto de los compuestos de disolvente específicos, es especialmente preferible que el compuesto tenga un punto de ebullición que sea mayor que el punto de ebullición de la cianopiridina que va a producirse (regenerarse) y también que el punto de ebullición del agua y sea menor que el punto de ebullición de la piridincarboamida que va a deshidratarse. El compuesto contenido en el disolvente mixto como compuesto distinto de los compuestos de disolvente específicos es, por ejemplo, difenil éter. El difenil éter tiene un punto de ebullición alto de aproximadamente 259 °C y suprime la cantidad de evaporación del disolvente mixto que contiene el/los compuesto(s) de disolvente específico(s) y, por tanto, hace avanzar la reacción de deshidratación de manera eficiente. Por tanto, puede usarse preferiblemente difenil éter.

Con respecto al disolvente mixto usado para la reacción de deshidratación, la cantidad total de los tres compuestos de disolvente específicos distintos de 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno es del 5 % en peso o mayor, preferiblemente el 20 % en peso o mayor, y de manera especialmente preferible el 40 % en peso o mayor. En el caso en el que la cantidad total de los compuestos de disolvente específicos se ajuste para estar dentro de un intervalo de este tipo, la selectividad (% en moles) de la cianopiridina representada por la expresión (1) a continuación (razón de la cantidad de la cianopiridina generada con respecto a la cantidad de la piridincarboamida reaccionada; a continuación en el presente documento, esta selectividad también se denominará "selectividad de nitrilo"; teniendo en cuenta los detalles, haciendo referencia a la figura 3 descrita a continuación) se mejora mientras que se permite que otro compuesto que tiene una propiedad preferible tal como, por ejemplo, un punto de ebullición preferible esté contenido en el disolvente.

[Expresión 1]

Cantidad de cianopiridina (mol) / (cantidad de piridincarboamida previa a la reacción (mol) - cantidad de piridincarboamida posterior a la reacción (mol)) × 100

... expresión 1

La cantidad del disolvente que va a usarse para la reacción de deshidratación es, por ejemplo, mayor de, o igual a, la cantidad equimolecular de la piridincarboamida, que es el objetivo de la reacción de deshidratación. Si la cantidad del disolvente que va a usarse es demasiado pequeña, la velocidad de la reacción de deshidratación se disminuye para aumentar la cantidad de subproductos. Por tanto, la cantidad del disolvente que va a usarse para la reacción de deshidratación es preferiblemente cinco veces la cantidad molar, más preferiblemente 15 veces la cantidad molar, y de manera especialmente preferible 25 veces la cantidad molar, de la piridincarboamida.

(Condiciones para la reacción de deshidratación)

Es preferible que las condiciones de reacción se seleccionen desde los puntos de vista de la velocidad de la reacción de deshidratación, el punto de ebullición del disolvente, el subproducto generado por la reacción tal como piridina o similares, la rentabilidad y similares. En el caso en el que se usa un disolvente mixto en la reacción de deshidratación, resulta difícil definir y medir de manera precisa el punto de ebullición del disolvente. Generalmente es preferible que el punto de ebullición del disolvente mixto sea mayor que el punto de ebullición de la cianopiridina y que el punto de ebullición del agua y sea menor que el punto de ebullición de la piridincarboamida. En el caso en el que se usa un disolvente mixto que tiene un punto de ebullición en un intervalo de este tipo en la reacción de deshidratación, se suprime la evaporación del disolvente mientras que el agua, que es un subproducto, se retira de manera eficiente al exterior del sistema tal como se describe a continuación con detalle.

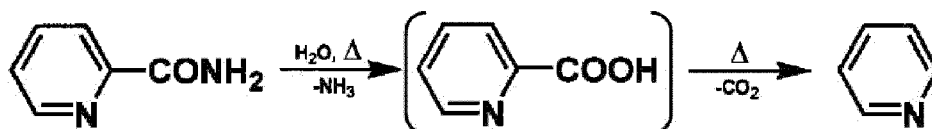
Las condiciones de reacción habituales para el método para producir cianopiridina según la presente invención pueden ser las siguientes. La temperatura de la disolución de reacción es de 170 °C a 230 °C; la presión es de presión normal (101,3 (kPa) (760 Torr) a presión reducida (13,3 (kPa) (100 Torr)); y el tiempo es de varias horas a aproximadamente 100 horas. Las condiciones de reacción no se limitan a las anteriores.

Por ejemplo, la temperatura de la disolución de reacción es preferiblemente de 180 a 228 °C, y más preferiblemente de 190 a 210 °C. La presión de reacción es preferiblemente de 1,33 a 60 (kPa) (de 10 a 450 Torr), y más preferiblemente de 13,3 a 53,3 (kPa) (de 100 a 400 Torr). El tiempo de reacción es preferiblemente de 4 a 24 horas, y más preferiblemente de 8 a 24 horas.

En el caso en el que se use un tamiz molecular como agente de deshidratación, no hay limitación específica en el tipo o la forma del tamiz molecular. Por ejemplo, puede usarse un tamiz molecular general que tenga alta tasa de absorción de agua tal como 3A, 4A, 5A o similares y es esférico o en forma de gránulos. Por ejemplo, puede usarse Zeolum producido por Tosoh Corporation. Preferiblemente, el tamiz molecular se seca de antemano, por ejemplo, a de 300 a 500 °C durante aproximadamente 1 hora.

(Ejemplo de la reacción de deshidratación)

[Fórmula química 2]



En la reacción de deshidratación de la piridincarboamida, se considera que tal como se mostró anteriormente, la piridincarboamida se descompone para producir un ácido carboxílico de piridina, a partir del cual se produce piridina como subproducto. Sin embargo, una disolución de reacción obtenida después de la reacción de deshidratación realizada usando las condiciones de reacción según la presente invención contiene piridincarboamida en un estado sin reaccionar, cianopiridina como producto de reacción y un disolvente, pero no se genera prácticamente nada de subproducto tal como la piridina mostrada en la fórmula anterior o similares.

En la invención en la que se usa un compuesto de disolvente específico como disolvente en la reacción de deshidratación descrita anteriormente, la cianopiridina se produce de manera selectiva en un tiempo corto tal como se describe a continuación con detalle. Por tanto, se usa un disolvente que comprende una o una pluralidad de sustancias seleccionadas de 1,2-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno para la reacción de deshidratación.

En el caso en el que se use, por ejemplo, 1,3,5-trimetoxibenceno, entre los compuestos de disolvente específicos, en la reacción de deshidratación descrita anteriormente, la fase de reacción es completamente líquida, excepto que el catalizador es sólido, por el motivo de que los puntos de fusión de las sustancias son de 110 °C (2-picolinamida), 24 °C (2-cianopiridina), 19 °C (cianopirazina) y de 50 a 53 °C (1,3,5-trimetoxibenceno), y los puntos de ebullición de las sustancias son de 275 °C (2-picolinamida), 232 °C (2-cianopiridina), 100 °C (agua) y 255 °C (1,3,5-trimetoxibenceno). Se usa un dispositivo de destilación de reacción que tiene un dispositivo de descompresión unido al mismo, la columna de destilación se calienta para tener una temperatura que es mayor que el punto de ebullición del agua a la presión de reacción y es menor que el punto de ebullición del 1,3,5-trimetoxibenceno a la presión de reacción, y la disolución de reacción se calienta para tener una temperatura que es mayor que, o igual a, el punto de ebullición del 1,3,5-trimetoxibenceno a la presión de reacción y es menor que el punto de ebullición de la 2-picolinamida a la presión de reacción. De esta manera, se enfría el 1,3,5-trimetoxibenceno parcialmente gasificado en el sistema de reacción mediante un dispositivo de enfriamiento y vuelve al tubo de reacción, mientras que el agua subproducto se separa de manera eficiente mediante destilación de la disolución de reacción y se retira al exterior del sistema. Por tanto, la reacción de regeneración de cianopiridina avanza a alta velocidad y, por tanto, se acorta significativamente el tiempo de la reacción de deshidratación.

Tal como puede observarse, el uso de, por ejemplo, 1,3,5-trimetoxibenceno permite especialmente que avance de manera eficiente la reacción de deshidratación y permite que se recupere fácilmente cianopiridina. Concretamente, puesto que los puntos de ebullición de las sustancias presentes en el sistema de post-reacción son diferentes entre sí tal como se describió anteriormente, los componentes se separan fácilmente entre sí mediante destilación.

Cabe señalar que incluso un compuesto de disolvente específico que tiene un punto de ebullición relativamente bajo permite que se produzca de manera selectiva cianopiridina en un tiempo corto tal como se describió anteriormente y, por tanto, se considera que es adecuado para usarse para la reacción de deshidratación. Por tanto, en la reacción de deshidratación que usa un compuesto de disolvente específico que tiene un punto de ebullición relativamente bajo como disolvente, por ejemplo, pueden ajustarse de manera apropiada las condiciones de reacción tales como la temperatura y la presión, o puede usarse un disolvente mixto que contiene un compuesto que tiene un punto de ebullición relativamente alto junto con un compuesto de disolvente específico. De esta manera, la piridincarboamida se convierte en cianopiridina de manera especialmente eficiente.

<2. Método para producir un éster de carbonato usando cianopiridina>

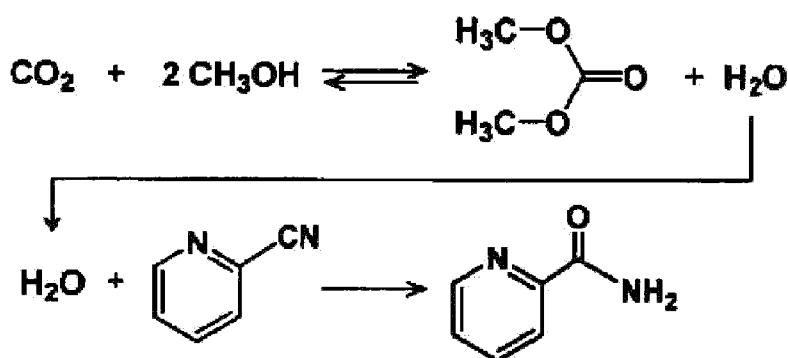
Tal como se describió anteriormente, como resultado de la reacción de deshidratación de regeneración de piridincarboamida para dar cianopiridina, el compuesto objetivo se obtiene de manera selectiva con un alto rendimiento sin usar un reactivo fuerte y suprimiéndose la generación de un subproducto. Además, la velocidad de reacción se mejora significativamente para acortar significativamente el tiempo de reacción. Por tanto, la velocidad de regeneración mediante la reacción de deshidratación de piridincarboamida para dar cianopiridina, y la velocidad de síntesis de éster de carbonato a partir de CO₂ y un alcohol usando cianopiridina, están ahora bien equilibradas; concretamente, pueden usarse juntas la regeneración descrita anteriormente y la síntesis descrita anteriormente. Estas reacciones pueden estar establecidas como una serie de procedimientos comerciales. Los presentes inventores aplicaron este conocimiento a un método de producción de éster de carbonato para concebir el siguiente método para producir un éster de carbonato.

(Primera etapa de reacción)

Una primera etapa de reacción del método para producir un éster de carbonato según la presente invención incluye, por ejemplo, hacer reaccionar directamente un alcohol y dióxido de carbono entre sí en presencia de un catalizador sólido que contiene CeO_2 (óxido de cerio) o similar y cianopiridina para generar un éster de carbonato (reacción de generación de éster de carbonato).

En esta etapa, se hace reaccionar alcohol y dióxido de carbono entre sí. Como resultado, se genera un éster de carbonato y también agua. La cianopiridina, que está presente en el sistema de reacción, y el agua generada se someten a una reacción de hidratación para generar piridincarbonamida. El agua generada se retira del sistema de reacción o se disminuye en la cantidad. Se retira agua del sistema de reacción de manera eficiente tal como se describió anteriormente, de modo que se promueve la generación del éster de carbonato. Por ejemplo, la reacción se expresa mediante la siguiente fórmula.

[Fórmula química 3]



(Alcohol)

Como alcohol, pueden usarse uno cualquiera, o dos o más, seleccionados de alcohol primario, alcohol secundario y alcohol terciario. Los ejemplos de alcoholes preferibles incluyen metanol, etanol, 1-propanol, isopropanol, 1-butanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol, alilalcohol, 2-metil-1-propanol, ciclohexanometanol, bencilalcohol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, y 1,3-propanodiol. Estos alcoholes aumentan el rendimiento del producto objetivo y también aumentan la velocidad de reacción. Los ésteres de carbonato generados mediante el uso de los alcoholes enumerados anteriormente son respectivamente carbonato de dimetilo, carbonato de dietilo, carbonato de dipropilo, carbonato de diisopropilo, carbonato de dibutilo, carbonato de dipentilo, carbonato de dihexilo, carbonato de diheptilo, carbonato de dioctilo, carbonato de dinonano, carbonato de dialilo, carbonato de di-2-metil-propilo, carbonato de dicitlohexanometilo, carbonato de dibencilo, carbonato de etileno, carbonato de 1,2-propileno y carbonato de 1,3-propileno.

En el caso en el que el éster de carbonato obtenido se use como material de carbonato de dialilo, es preferible usar un alcohol que tenga un número de carbonos de 1 a 6, y es más preferible usar un alcohol que tenga un número de carbonos de 2 a 4.

Es preferible usar un alcohol monohidroxilado o un alcohol dihidroxilado.

(Catalizador utilizable para producir un éster de carbonato)

En la primera etapa de reacción del método para producir un éster de carbonato, es preferible usar uno o ambos de CeO_2 y ZrO_2 como catalizador sólido. Por ejemplo, es preferible usar sólo CeO_2 , sólo ZrO_2 , una mezcla de CeO_2 y ZrO_2 , una disolución sólida de CeO_2 y ZrO_2 , o un óxido compuesto de CeO_2 y ZrO_2 . Es especialmente preferible usar sólo CeO_2 . La razón de mezclado de CeO_2 y ZrO_2 en la disolución sólida o el óxido compuesto es básicamente de 50:50, pero puede cambiarse de manera apropiada.

El catalizador usado en la primera etapa de reacción puede estar en forma de polvo o de cuerpo moldeado. En el caso de estar en forma de cuerpo moldeado, el catalizador puede ser esférico, en forma de gránulos, cilíndrico, en forma de anillo, en forma de rueda, granular o similar.

(Dióxido de carbono)

En la presente invención, puede usarse dióxido de carbono preparado como gas industrial, o dióxido de carbono separado y recuperado de gases de escape de plantas que producen diversos productos, plantas de fabricación de acero, centrales energéticas o similares.

(Disolvente en la reacción de generación de éster de carbonato)

Para la reacción de generación de éster de carbonato, es preferible usar un disolvente que tenga un punto de ebullición mayor que el del compuesto de amida que va a producirse. Más preferiblemente, el disolvente en la reacción de generación de éster de carbonato contiene al menos uno de dialquilbenceno, alquilnaftaleno y difenilbenceno. Los ejemplos específicos de disolventes preferibles incluyen aceite de proceso Barrel B28AN y aceite de proceso Barrel B30 (producido por Matsumura Oil Co., Ltd.), cada uno de los cuales contiene un componente tal como dialquilbenceno, alquilnaftaleno, difenilbenceno o similares.

(Separación mediante destilación)

Después de la reacción, la sustancia obtenida puede destilarse para separarse en un éster de carbonato como producto principal, piridincarboamida como subproducto, una cianopiridina sin reaccionar y un catalizador sólido tal como CeO_2 o similares. Por tanto, se recuperan los productos.

(Segunda etapa de reacción)

En una segunda etapa de reacción según la presente invención, la piridincarboamida generada como subproducto en la primera etapa de reacción se separa del sistema obtenido después de la reacción de generación de éster de carbonato, y luego se produce cianopiridina mediante una reacción de deshidratación. La segunda etapa de reacción corresponde al método descrito anteriormente para producir cianopiridina y, por tanto, no se describirá con detalle.

(Reutilización de cianopiridina)

La cianopiridina regenerada mediante la segunda etapa de reacción se reutiliza en la primera etapa de reacción (reacción de hidratación).

Según la presente invención, tal como se describió anteriormente, se usa un disolvente que contiene un compuesto de disolvente específico en la reacción de deshidratación de piridincarboamida, de modo que la cianopiridina se regenera de manera eficiente a partir de piridincarboamida mientras que se suprime la generación de un subproducto. Además, por ejemplo, se ajusta la temperatura de la disolución de reacción, de modo que la etapa de separación sólido-líquido del catalizador se hace innecesaria, y también se recupera fácilmente la cianopiridina. En la reacción de generación de éster de carbonato, se usa un catalizador que tiene un punto de ebullición mayor que el de la piridincarboamida, de modo que la etapa de separación sólido-líquido del catalizador se hace innecesaria. Tal como puede observarse, según la presente invención, se regenera de manera selectiva la cianopiridina a partir de piridincarboamida, y se permite que avancen una serie de reacciones mientras que se separan los componentes entre sí mediante destilación sin una etapa de separación sólido-líquido del catalizador. Por tanto, se realiza un procedimiento eficiente tal como se describe a continuación con detalle.

<3. Dispositivo para producir un éster de carbonato>

A continuación, se describirá con detalle un dispositivo de producción utilizable para llevar a cabo la presente invención a modo de ejemplo específico. La figura 1 muestra un ejemplo de dispositivo de fabricación preferible. La figura 2 muestra esquemáticamente el estado de cada una de las sustancias en cada una de las etapas realizadas por el dispositivo de producción.

(Primera etapa de reacción)

En la primera etapa de reacción, un reactor 1 de éster de carbonato (primera porción de reacción) se llena con uno o ambos de CeO_2 y ZrO_2 como catalizador sólido (fase sólida), alcohol (1-butanol (BuOH); fase líquida), 2-cianopiridina (2-CP; líquida), aceite de proceso Barrel (B28AN; fase líquida) como disolvente y dióxido de carbono (CO_2 ; fase gaseosa) suministrado a través de un soplador de aumento de presión (no mostrado). El catalizador sólido (CeO_2 ; fase sólida) puede suministrarse de nuevo antes de la reacción o recuperarse de una columna 2 de separación de catalizador. Al comienzo de la reacción se usa nueva 2-cianopiridina. Alternativamente, la 2-cianopiridina 19 sin reaccionar (fase gaseosa) separada y purificada en una columna 3 de separación de agente de deshidratación y la columna 4 de separación de piridincarboamida 4, y la 2-cianopiridina 22 (fase líquida; 2-cianopiridina 26 a través de una columna 24 de recuperación de disolvente) regenerada a partir de 2-picolinamida purificada en una columna 7 de separación de agua, son reutilizables.

En un dispositivo de síntesis directa para un éster de carbonato utilizable en la presente invención, uno o ambos de CeO_2 y ZrO_2 se usan como catalizador sólido. El dispositivo de síntesis puede ser un reactor de flujo tal como un reactor discontinuo, un reactor semicontinuo, un reactor de tanque continuo, un reactor tubular o similares.

(Temperatura de la disolución de reacción)

La temperatura de la disolución de reacción en el reactor 1 de éster de carbonato es preferiblemente de 50 a 300 °C. En el caso en el que la temperatura de la disolución de reacción sea menor de 50 °C, la velocidad de reacción es

baja, y la reacción de síntesis de éster de carbonato o la reacción de hidratación con 2-cianopiridina no avanzan prácticamente nada. En este caso, la productividad del éster de carbonato tiende a ser baja. En el caso en el que la temperatura de la disolución de reacción es mayor de 300 °C, la velocidad de reacción de cada reacción es alta, pero el éster de carbonato se descompone o desnaturaliza fácilmente y la 2-picolinamida reacciona fácilmente con un alcohol. Por tanto, el rendimiento del éster de carbonato tiende a ser bajo. La temperatura de la disolución de reacción es más preferiblemente de 100 a 150 °C. La temperatura ideal de la disolución de reacción se considera que varía según el tipo o la cantidad del catalizador sólido, o la cantidad o la razón de los materiales (alcohol y 2-cianopiridina). Por tanto, es deseable establecer la temperatura óptima de manera apropiada. Puesto que la temperatura preferible de la disolución de reacción es de 100 a 150 °C, es deseable precalentar los materiales (alcohol y 2-cianopiridina) con vapor o similar en una etapa antes del reactor de éster de carbonato.

(Presión de reacción)

La presión de reacción en el reactor 1 de éster de carbonato es preferiblemente de 0,1 a 20 MPa (presión absoluta). En el caso en el que la presión de reacción es menor de 0,1 MPa (presión absoluta), se requiere un dispositivo de descompresión, lo que hace las instalaciones complicadas y costosas. Además, es necesaria una energía motriz para reducir la presión, lo que disminuye el rendimiento energético. En el caso en el que la presión de reacción es mayor de 20 MPa, la reacción de hidratación con 2-cianopiridina no avanza fácilmente, lo que disminuye el rendimiento del éster de carbonato. Además, es necesaria una energía motriz para elevar la presión, lo que disminuye el rendimiento energético. Desde el punto de vista de aumentar el rendimiento del éster de carbonato, la presión de reacción es más preferiblemente de 0,5 a 15 MPa (presión absoluta), y todavía más preferiblemente de 1,0 a 10 MPa (presión absoluta).

(Cantidad de 2-cianopiridina)

La 2-cianopiridina que va a usarse para la reacción de hidratación se introduce de manera deseable en el reactor antes de la reacción en una cantidad molar que es 0,2 veces o más y 5 veces o menos que la cantidad molar teórica de agua generada como subproducto mediante la reacción del alcohol y CO₂ como materiales. La cantidad molar de 2-cianopiridina es de manera más deseable, 0,5 veces o más y 3 veces o menos, y de manera especialmente deseable 0,8 veces o más y 1,5 veces o menos, de la cantidad molar teórica de agua generada como subproducto mediante la reacción del alcohol y CO₂ como materiales. En el caso en el que la cantidad molar de 2-cianopiridina es demasiado pequeña, la cantidad de 2-cianopiridina que contribuye a la reacción de hidratación es pequeña, lo que puede disminuir de manera no deseada el rendimiento del éster de carbonato. En cambio, en el caso en el que la cantidad molar de 2-cianopiridina es demasiado grande con respecto al alcohol como material, la reacción secundaria de 2-cianopiridina se aumenta de manera no deseada. Las cantidades ideales del alcohol y 2-cianopiridina con respecto al catalizador sólido se consideran que varían según el tipo o la cantidad del catalizador sólido, el tipo del alcohol, o la razón del alcohol y la 2-cianopiridina. Por tanto, es deseable establecer las condiciones óptimas de manera apropiada.

(Separación de los productos de reacción)

Preferiblemente, la separación de los productos de reacción se realiza completamente mediante destilación. Después de la reacción en el reactor 1 de éster de carbonato, una disolución 10 de reacción se transporta a la columna 2 de separación de catalizador. Desde la parte inferior de la columna 2 de separación de catalizador, se recuperan el catalizador y el disolvente (en este ejemplo, aceite de proceso Barrel (B28AN) (fase líquida; 11)). Desde la parte superior de la columna 2 de separación de catalizador, se recuperan CO₂ (12) y una mezcla (13) de BuOH, carbonato de dibutilo (DBC), 2-cianopiridina y 2-picolinamida. El catalizador, el disolvente y el CO₂ que se recuperan se recirculan al reactor 1 de éster de carbonato.

La mezcla (13) recuperada de la columna 2 de separación de catalizador se transporta a la columna 3 de separación de agente de deshidratación. Desde la parte inferior de la columna 3 de separación de agente de deshidratación, se recupera una mezcla (14) de 2-cianopiridina y 2-picolinamida. Desde la parte superior de la columna 3 de separación de agente de deshidratación, se recuperan BuOH y DBC (15).

La mezcla (14) recuperada desde la parte inferior de la columna 3 de separación de agente de deshidratación se transporta a la columna 4 de separación de piridincarboamida. Desde la parte inferior de la columna de separación de piridincarboamida, se recupera 2-picolinamida (18). Desde la parte superior de la columna de separación de piridincarboamida, se recupera la 2-cianopiridina (19). La 2-cianopiridina recuperada se recircula al reactor 1 de éster de carbonato. La 2-picolinamida (18) recuperada desde la parte inferior de la columna 4 de separación de piridincarboamida se transporta al reactor 6 de regeneración de cianopiridina.

El BuOH y el DBC (15) recuperados desde la parte superior de la columna 3 de separación de agente de deshidratación se transportan a una columna 5 de recuperación de éster de carbonato. Desde la parte inferior de la columna de recuperación de éster de carbonato, se recupera DBC (16). Desde la parte superior de la columna de recuperación de éster de carbonato, se recupera BuOH (17). El BuOH recuperado se recircula al reactor 1 de éster de carbonato.

La 2-picolinamida (2-PA; 18) recuperada de la columna 4 de separación de piridincaroamida se transfiere al reactor 6 de regeneración de cianopiridina (segunda porción de reacción) para regenerarse para dar 2-cianopiridina.

5 (Segunda etapa de reacción)

En la segunda etapa de reacción, se genera 2-cianopiridina (2-CP) mediante una reacción de deshidratación de 2-picolinamida en el reactor 6 de regeneración de cianopiridina. El dispositivo de producción usado en la presente invención (reactor 6 de regeneración de cianopiridina) realiza la reacción de deshidratación de 2-picolinamida en presencia de un catalizador que contiene un óxido metálico básico portado y un disolvente que contiene un compuesto de disolvente específico para generar 2-cianopiridina. En la invención, la reacción se define en las reivindicaciones. Puede usarse un reactor de flujo tal como un reactor discontinuo, un reactor semicontinuo, un reactor de tanque continuo, un reactor tubular o similares. Para el catalizador, puede usarse un lecho fijo, un lecho en suspensión o similares. La temperatura del reactor 6 de regeneración de cianopiridina es variable según la forma de la reacción. Se usa un dispositivo de destilación de reacción que tiene un dispositivo de descompresión unido al mismo. Preferiblemente, la columna de destilación se calienta para tener una temperatura que es mayor que el punto de ebullición del agua a la presión de reacción y es menor que el punto de ebullición del disolvente a la presión de reacción. Tal como se describió anteriormente, la temperatura de la disolución de reacción se ajusta para ser mayor que, o igual a, el punto de ebullición del disolvente a la presión de reacción y menor que el punto de ebullición de 2-picolinamida a la presión de reacción. Con una disposición de este tipo, el disolvente parcialmente gasificado en el sistema de reacción se enfría mediante un dispositivo de enfriamiento y se devuelve al tubo de reacción. El agua subproducto se separa de manera eficiente mediante destilación de la disolución de reacción y se retira al exterior del sistema. Por tanto, la reacción de regeneración de cianopiridina avanza a alta velocidad.

Entre 1,2-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno y de manera adicional opcionalmente 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno, como compuestos de disolvente específicos, puede usarse cualquiera de los tres compuestos que tienen un punto de ebullición relativamente bajos distintos de 1,3,5-trimetoxibenceno como componente principal de un disolvente. En un caso de este tipo, puede proporcionarse la columna 24 de recuperación de disolvente, de modo que se recupera de manera eficiente el disolvente. Concretamente, puede proporcionarse la columna 24 de recuperación de disolvente mostrada en la figura 1, de modo que pueden reutilizarse un primer disolvente (21) recuperado, recuperado de la columna 7 de separación de agua y también un segundo disolvente (25) recuperado separado de la 2-cianopiridina (22) en la columna 24 de recuperación de disolvente.

La 2-cianopiridina (22) puede recuperarse de la columna 7 de separación de agua durante la reacción o separarse mediante destilación y recuperarse después de la reacción. La 2-cianopiridina 22 recuperada se transporta al reactor 1 de éster de carbonato y se reutiliza para la producción del éster de carbonato.

Tal como se describió anteriormente, según la presente invención, un producto de reacción y un compuesto que van a reutilizarse se separan entre sí simplemente mediante destilación, sin necesidad de separación sólido-líquido. Por tanto, según la presente invención, se produce de manera eficiente un éster de carbonato con un dispositivo de producción más simple y un número más pequeño de etapas de producción.

Ejemplos

A continuación en el presente documento, se describirá con más detalle la presente invención a modo de ejemplos. La presente invención no se limita a cualquiera de los siguientes ejemplos. En primer lugar, se describirán ejemplos y ejemplos comparativos del método para producir cianopiridina.

50 (Ejemplos 1 a 6)

En los ejemplos 1 a 6, se usó sólo un compuesto de disolvente específico como disolvente para realizar la reacción de deshidratación.

55 (Ejemplo 1)

SiO₂ (CARiACT, G-6, área de superficie: 535 m²/g; producido por Fuji Silysia Chemical Ltd.) para un portador se dimensionó a 100 de malla o menos, y se coció previamente a 700 °C durante aproximadamente 1 hora. Luego, para que el Cs sea portado como metal alcalino, se preparó una disolución acuosa usando Cs₂CO₃ (producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) de modo que la cantidad final de metal de Cs que va a portarse sería de 0,5 mmol/g, y se impregnó el SiO₂ con la disolución acuosa. Luego, se secó la sustancia resultante a 110 °C durante aproximadamente 6 horas y se coció a 500 °C durante aproximadamente 3 horas. Como resultado, se obtuvo un catalizador de Cs₂O/SiO₂. Se produjo un catalizador de Na₂O/SiO₂ usado en algunos de los ejemplos comparativos descritos a continuación mediante sustancialmente el mismo método que el catalizador de Cs₂O/SiO₂.

A continuación, se usó un matraz de fondo redondo de 3 bocas como reactor. Se introdujeron un agitador

magnético, el catalizador de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (1,0 g (Cs: 0,5 mmol)), 2-picolinamida (2-PA; 6,1 g (50 mmol); producidos por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), y 1,3-dimetoxibenceno (51,8 g (375 mmol); producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en el reactor.

5 Se unieron al reactor un termómetro y un tubo de enfriamiento por aire que contenía 10 g de tamiz molecular 4A. Un condensador de Liebig se unió al extremo superior del tubo de enfriamiento por aire. El dispositivo resultante iba a usarse como dispositivo de reacción.

10 Luego, se realizó la reacción en un estado en el que se calentó la disolución de reacción a la presión normal y se mantuvo en estado de ebullición mientras se adsorbió el agua subproducto en el tamiz molecular sin ser devuelto al reactor.

Se estableció el comienzo de la reacción en el momento en el que la disolución de reacción comenzó a hervir, y se continuó la reacción durante 24 horas.

15 Después de la reacción, se enfrió la temperatura hasta temperatura ambiente. Se tomaron muestras de la disolución de reacción y se diluyeron dos veces con etanol, y se añadió 1-hexanol a las mismas como sustancia patrón interna. Se sometió la sustancia resultante a un análisis cualitativo con CG-EM (cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas) y a un análisis cuantitativo con FID-CG. Como resultado, se halló que se generaba 2-cianopiridina tal como se muestra en la tabla 1. El rendimiento de 2-cianopiridina fue del 69,1 % en moles, y la razón de generación de piridina como subproducto se suprimió al 0,88 % en moles (véase la tabla 1).

(Ejemplos 2 y 3) El ejemplo 2 no forma parte de la invención y se proporciona con propósitos de información únicamente

25 En los ejemplos 2 y 3, se realizó la reacción sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo 1 con diferentes compuestos de disolvente específicos. Los resultados se muestran en la tabla 1.

(Ejemplo 4)

30 Se produjo un catalizador de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ en la misma etapa que en el ejemplo 1. A continuación, se usó un matraz de fondo redondo de 3 bocas como reactor. Se introdujeron un agitador magnético, el catalizador de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (1,0 g (Cs: 0,5 mmol)), 2-picolinamida (2-PA; 6,1 g (50 mmol); producidos por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), y 1,3,5-trimetoxibenceno (176,6 g (1,05 mol); producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en el reactor.

35 Luego, se unió un termómetro al reactor. Se unió un cabezal de destilación que tenía un termómetro unido al mismo al extremo superior de un primer tubo de enfriamiento por aire. Se conectaron un segundo tubo de enfriamiento por aire, un receptor y una bomba de vacío al cabezal de destilación. El dispositivo resultante iba a usarse como dispositivo de destilación de reacción. Se enrolló un calentador de banda alrededor del primer tubo de enfriamiento por aire, de modo que podía ajustarse la temperatura del primer tubo de enfriamiento por aire. Se enfrió una trampa de enfriamiento con nitrógeno líquido, de modo que podía recuperarse la piridina gasificada.

40 Luego, se redujo la presión en el dispositivo de destilación de reacción mediante la bomba de vacío hasta 52,3 kPa (392 Torr). Se calentó el primer tubo de enfriamiento por aire hasta 87 °C, que era mayor que el punto de ebullición del agua a la presión de reacción y menor que el punto de ebullición del 1,3,5-trimetoxibenceno a la presión de reacción. Se mantuvo la disolución de reacción en un estado de ebullición a 229 °C, que era mayor que, o igual a, el punto de ebullición del 1,3,5-trimetoxibenceno a la presión de reacción y menor que el punto de ebullición del 2-picolinamida a la presión de reacción. Se ajustaron las temperaturas de esta manera, de modo que se realizó la reacción en un estado en el que se enfrió 1,3,5-trimetoxibenceno parcialmente gasificado en el sistema de reacción en el primer tubo de enfriamiento por aire y se devolvió al reactor mientras que se separó agua subproducto mediante destilación y se retiró al exterior del sistema sin ser devuelto al reactor.

Se estableció el comienzo de la reacción en el momento en el que la disolución de reacción comenzó a hervir, y se continuó la reacción durante 4 horas.

55 Después de la reacción, se enfrió la disolución de reacción hasta temperatura ambiente. Se tomaron muestras de la disolución de reacción y se diluyó dos veces con etanol, y se añadió 1-hexanol a las mismas como sustancia patrón interna. Se sometió la sustancia resultante a un análisis cualitativo con CG-EM (cromatógrafo de gases-espectrómetro de masas) y a un análisis cuantitativo con FID-CG. Como resultado, se halló que se generaba 2-cianopiridina tal como se muestra en la tabla 1. El rendimiento de 2-cianopiridina fue del 53,1 % en moles, y la razón de generación de piridina como subproducto se suprimió al 1,67 % en moles (véase la tabla 1).

(Ejemplos 5 y 6)

65 En los ejemplos 5 y 6, se realizó la reacción sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo 1 con una mezcla de compuestos de disolvente específicos. Los resultados se muestran en la tabla 2.

En los ejemplos 1 a 6, se generó el compuesto de nitrilo aromático (2-cianopiridina) con un alto rendimiento mientras que la generación de piridina como subproducto principal se suprimió tal como se describe a continuación con detalle.

(Ejemplos 7 a 12)

En cada uno de los ejemplos 7 a 9 y 11, se realizó la reacción de deshidratación sustancialmente de la misma manera que en la realización 4 usando un disolvente que contenía un compuesto de disolvente específico y también difenil éter como otro componente. Como resultado de estos ejemplos, se ha confirmado que incluso en el caso en el que se usa un disolvente mixto que tiene una cantidad total de los cuatro compuestos de disolvente específicos del 20 al 60 % en peso, se obtiene una alta selectividad de nitrilo (% en moles) (cantidad de compuesto de nitrilo aromático (mol)/(cantidad de compuesto de amida aromático previa a la reacción (mol) - cantidad de compuesto de amida aromático posterior a la reacción (mol)) $\times$ 100) en una reacción de deshidratación que tenía un tiempo de reacción relativamente corto de 6 horas o 12 horas (véase la tabla 3). Concretamente, tal como se muestra en los ejemplos 7 a 9 y 11 y el gráfico en la figura 3, el uso de un disolvente mixto que contiene el 20 % en peso o mayor de 1,3-dimetoxibenceno, que era uno de los compuestos de disolvente específicos, obtuvo una alta selectividad de nitrilo del 80 % en moles o mayor.

En los ejemplos 7 a 9 y 11 con un tiempo de reacción corto, el rendimiento del compuesto de nitrilo aromático (rendimiento de nitrilo) se considera que no es tan alto como en los ejemplos 1 a 6. Sin embargo, en los ejemplos 10 y 12, en los que se usó sólo 1,3-dimetoxibenceno como compuesto de disolvente específico como disolvente, y se realizó la reacción de deshidratación con un tiempo de reacción de 6 horas o 12 horas, como en los ejemplos 7 a 9 usando los disolventes mixtos; el rendimiento del compuesto de nitrilo aromático era generalmente igual al rendimiento en los ejemplos 7 a 9 (véase la tabla 3). En el ejemplo 1, se realizó la reacción de deshidratación durante un tiempo mayor de 24 horas usando sólo 1,3-dimetoxibenceno como disolvente, y se obtuvo un alto rendimiento de nitrilo de aproximadamente el 70 %. Teniendo en cuenta estos resultados, se considera que incluso en una reacción de deshidratación que usa un disolvente mixto en los ejemplos 7 y posteriores, podía obtenerse un alto rendimiento de nitrilo según el tiempo de reacción.

(Ejemplos comparativos 1 a 17)

Mientras tanto, en los ejemplos comparativos 1 a 17, se usó un disolvente que no contenía ninguno de los cuatro compuestos de disolvente específicos. En los ejemplos comparativos 10, 14 y 16, se realizó la reacción de deshidratación sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo 4. En los otros ejemplos comparativos, se realizó la reacción de deshidratación sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo 1. Como resultado, se produjo 2-cianopiridina a partir de 2-picolinamida (véase la tabla 4).

En el ejemplo comparativo 1 con un tiempo de reacción significativamente mayor de 400 horas, se generó un compuesto de nitrilo aromático con un alto rendimiento, y se suprimió la generación de piridina como subproducto. Sin embargo, la reacción de deshidratación que requiere un tiempo de reacción tan largo no es adecuada para su uso práctico. En los ejemplos comparativos 2 y posteriores con un tiempo de reacción de 24 horas (sólo en el ejemplo comparativo 10, el tiempo de reacción fue 12 horas), el rendimiento de nitrilo fue significativamente menor, y la cantidad de generación de piridina con respecto a la cantidad de generación del compuesto de nitrilo (2-cianopiridina) era mayor, que en los ejemplos 1 a 6 que tiene una cantidad de reacción de 24 horas o significativamente más corto de 24 horas.

Los resultados en los ejemplos 1 a 12 y los ejemplos comparativos 1 a 17 se muestran en las tablas 1 a 4 a continuación.

[Tabla 1] El ejemplo 2 no forma parte de la invención y se proporciona con propósitos de información únicamente

Ejemplo	Sustrato	Cantidad de sustrato mmol	Tipo de catalizador	Cantidad de catalizador % en moles	Disolvente	Punto de ebullición del disolvente	Cantidad de disolvente mmol	Temperatura de disolución de la reacción	Estado de la reacción	Presión de reacción MPa Torr	Temperatura de enfriamiento por aire °C	Tiempo de reacción h	Método de deshidratación	Residuo de platino % en moles	Razón de platino de la reacción % en moles	Selección de la reacción % en moles	Alto/ bajo % en moles
Ejemplo 1	2-PA	15	C ₆₀ O ₃ SO ₂	1.0	1,2-Diclorobenceno	217	25	215	Ebullición	881.3 Torr	—	24	Tamiz molecular	69.1	0.88	—	79
Ejemplo 2	2-PA	15	C ₆₀ O ₃ SO ₂	1.0	1,2,3,4-tetrahidronaftaleno	207	35	210	Ebullición	881.3 Torr	—	24	Tamiz molecular	86.5	0.65	—	87
Ejemplo 3	2-PA	15	C ₆₀ O ₃ SO ₂	1.0	1,2-Dimetilbenzeno	207	25	210	Ebullición	881.3 Torr	—	24	Tamiz molecular	54.6	0.46	—	119
Ejemplo 4	2-PA	79	C ₆₀ O ₃ SO ₂	1.0	1,3,5-Trimetilbenzeno	255	24	225	Ebullición	52.3 Torr	87	4	Destilación y retirada a presión reducida	53.1	1.67	—	32

[Tabla 2]

Ejemplo	Sustrato	Cantidad del sustrato mmol	Tipo de catalizador	Cantidad de catalizador % en moles	Disolvente	Punto de ebullición con el disolvente °C	Cantidad de disolvente g	Cantidad de catalizador mmol	Temperatura de reacción °C	Estado de reacción	Presión de reacción atPa Torr	Tiempo de reacción h	Método de desalación	Rendimiento de producto % en moles	Razón de generación de producto % en moles	Nivel de pureza % en moles
Ejemplo 5	2-PA	50	$\text{Co}(\text{OAc})_2$	1.6	1,2,4-trinitrobenzoina / 1,3,5-trinitrobenzoina +90:10% en peso)	211	183	17	214	Ebullición	101.3	24	Tamiz molecular	62.8	9.77	82
Ejemplo 6	3-PA	50	$\text{Co}(\text{OAc})_2$	1.6	1,2,4-trinitrobenzoina / 1,3,5-trinitrobenzoina +90:10% en peso)	196	183	14	210	Ebullición	101.3	4	Tamiz molecular	66.1	1.16	89

[Tabla 3]

Ejemplo	Sustrato	Cantidad del sustrato (mmol)	Tipo de catalizador	Carbón de activación (% en moles)	Disolvente	Punto de ebullición del disolvente (°C)	Cantidad de disolvente (g)	Cantidad de catalizador (mmol)	Temperatura de reacción (°C)	Estado de la reacción	Presión de reacción (kPa - Torr)	Temperatura del baño de calentamiento (°C)	Tiempo de reacción (h)	Método de separación	Rendimiento (% en moles)	Razón de conversión de sustrato (% en moles)	Selección (% en moles)	Nivel de pureza (% en moles)
Ejemplo 7	2-PN	20	Cu(OAc) ₂	1.8	1,3-Dimetilbenzeno Cloruro de Al (-40°C en peso)	125	145	14	95	Ebullición	42.6	215	5	Destilación y retirada a presión reducida	13.4	Por debajo del límite de detección	100.0	-
Ejemplo 8	2-PN	20	Cu(OAc) ₂	1.9	1,3-Dimetilbenzeno Cloruro de Al (-40°C en peso)	151	165	14	95	Ebullición	50.5	257	5	Destilación y retirada a presión reducida	14.4	Por debajo del límite de detección	95.8	-
Ejemplo 9	2-PN	20	Cu(OAc) ₂	1.0	1,3-Dimetilbenzeno Cloruro de Al (-30°C en peso)	144	185	22	95	Ebullición	29.6	223	5	Destilación y retirada a presión reducida	8.2	6.000	86.4	1.64
Ejemplo 10	2-PN	60	Cu(OAc) ₂	1.0	1,3-Dimetilbenzeno Cloruro de Al (-30°C en peso)	217	192	26	105	Ebullición	62.6	402	5	Destilación y retirada a presión reducida	14.4	8.079	99.9	1.63
Ejemplo 11	3-PN	80	Cu(OAc) ₂	1.8	1,3-Dimetilbenzeno Cloruro de Al (-40°C en peso)	225	250	25	95	Ebullición	42.6	455	12	Destilación y retirada a presión reducida	22.8	8.28	96.5	1.8
Ejemplo 12	2-PN	20	Cu(OAc) ₂	1.8	1,3-Dimetilbenzeno	115	145	16	90	Ebullición	53.6	405	12	Destilación y retirada a presión reducida	15.6	9.28	90.4	1.64

[Tabla 4]

Ejemplo comparativo	Sustrato	Cantidad de sustrato mmol	Tipo de catalizador	Cantidad de catalizador % en moles	Disolvente	Punto de ebullición del disolvente °C	Concentración de disolución de reacción	Temperatura de reacción °C	Estado de ebullición de reacción	Presión de reacción % Tor	Temperatura de ebullición por aire °C	Tiempo de reacción h	Método de demostración	Medimiento de masa % en moles	Razón de generación de pirazina (% en moles)	Selectividad de 2-CP % en moles	Apéndice 1:1) % en moles
Ejemplo comparativo 1	2-PA	5	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Meclorano	146	25	145	Ebullición	101.3	70	40	Tamiz molecular	79.2	6.34	-	112
Ejemplo comparativo 2	3-PA	5	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Meclorano	60	25	133	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	9.7	Por medio de la reacción de oxidación	-	-
Ejemplo comparativo 3	Piracinas-3a	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Meclorano	103	25	163	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	2.56	Por medio de la reacción de oxidación	-	-
Ejemplo comparativo 4	2-PA	10	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	3,4-Dinitrotolueno	215	25	223	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	13.2	6.38	-	7
Ejemplo comparativo 5	3-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	1-terc-Butil-3,5-Dimetilbenzeno	200	25	208	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	20.0	6.88	-	6
Ejemplo comparativo 6	3-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Ciclohexilbenzeno	214	25	201	Sin ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	4.85	3.75	-	3
Ejemplo comparativo 7	2-PA	10	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	3,5-Dimetilnitro	193	25	199	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	8.26	6.12	-	4
Ejemplo comparativo 8	2-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	3-Metilanil	177	25	180	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	2.55	Por medio de la reacción de oxidación	-	-
Ejemplo comparativo 9	3-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	4-terc-Butilnitro	222	25	203	Sin ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	15.6	6.08	-	10
Ejemplo comparativo 10	2-PA	10	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Sulfuro de difenilo	246	25	192	Ebullición	84.0	46	45	Oxidación y reducción a presión reducida	16.3	6.55	-	10
Ejemplo comparativo 11	2-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Sulfuro de difenilo	246	25	203	Sin ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	17.4	3.38	-	14
Ejemplo comparativo 12	2-PA	1.5	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	0.5	Anilinasena	205	25	203	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	No se obtiene pirazina a disolución de reacción se empuja por el sustrato			
Ejemplo comparativo 13	2-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	1-Metilnitrobenzo	241	25	205	Sin ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	No se obtiene pirazina a disolución de reacción se empuja por el sustrato			
Ejemplo comparativo 14	2-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	1-Metilanilnitrobenzo	273	25	203	Sin ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	No se obtiene pirazina a disolución de reacción se empuja por el sustrato			
Ejemplo comparativo 15	3-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Etanol éter	146	25	159	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	No se obtiene pirazina a disolución de reacción se empuja por el sustrato			
Ejemplo comparativo 16	3-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Dibencil éter	196	25	199	Sin ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	No se obtiene pirazina a disolución de reacción se empuja por el sustrato			
Ejemplo comparativo 17	3-PA	15	Cu ₂ (OH) ₂ (NO ₃) ₂	1.0	Dibencil éter de benzilfenilo	199	25	199	Ebullición	101.3	70	24	Tamiz molecular	No se obtiene pirazina a disolución de reacción se empuja por el sustrato			

1:1) En el ejemplo comparativo 3, razón de generación de pirazina (% en moles)

1:1) En el ejemplo comparativo 3, razón de generación de pirazina (% en moles)

Tal como se describió anteriormente, la reacción de deshidratación en los ejemplos 1 a 12 usando un compuesto disolvente específico como disolvente dio como resultado la generación del compuesto de nitrilo aromático como compuesto objetivo con un alto rendimiento mientras se suprimía la generación de un subproducto tal como piridina o similar. Especialmente en los ejemplos 1 a 5 y 7 a 12, en los que la temperatura de la disolución de reacción se ajustó al intervalo de 170 °C a 230 °C, se confirmaron tanto un alto rendimiento del compuesto de nitrilo como la reducción de la generación del subproducto.

Por el contrario, los ejemplos comparativos, en los que no se usó ningún disolvente que contenía ninguno de los compuestos de disolvente específicos, dieron como resultado un bajo rendimiento del compuesto de nitrilo aromático (véase la figura 4, que muestra los resultados de los ejemplos y los ejemplos comparativos que presentan un rendimiento relativamente alto). En algunos de los ejemplos comparativos, se suprimió la generación de piridina. Sin embargo, incluso en estos ejemplos comparativos, el rendimiento de nitrilo fue bajo. En el ejemplo comparativo 1, el rendimiento de nitrilo fue alto, pero el tiempo de reacción requerido fue demasiado largo. Por tanto, el ejemplo comparativo 1 era inferior a los ejemplos.

Para la evaluación de los catalizadores, se realizaron pruebas de control entre las que sólo el tipo de catalizador era diferente. Los catalizadores usados fueron los catalizadores utilizables para la reacción de deshidratación. En las pruebas de control, el tipo de disolvente fue diferente del del ejemplo 1 y similares. Las pruebas se realizaron en las condiciones de reacción adecuadas al punto de ebullición del disolvente. Los resultados se muestran en la tabla 5.

[Tabla 5]

Ejemplo de referencia	Sustrato	Cantidad de sustrato mmol	Tipo de catalizador	Cantidad de catalizador % en moles	Disolvente	Punto de ebullición del disolvente °C	Cantidad de disolvente Razón moles	Temperatura de reacción °C	Estado de reacción de reacción	Presión de reacción kPa Torr	Tiempo de reacción h	Método de destilación	Rendimiento de ciclo % en moles	Razón de generación de pirón % en moles	
Ejemplo de referencia 1	2-P.A.	5	LiO/SiO ₂	1,0	Mesileno	165	25	165	Ebullición	101,3	760	24	Tamiz molecular	2,91	Por debajo del límite de detección
Ejemplo de referencia 2	2-P.A.	5	NaO/SiO ₂	1,0	Mesileno	165	25	165	Ebullición	101,3	760	24	Tamiz molecular	9,9	Por debajo del límite de detección
Ejemplo de referencia 3	2-P.A.	5	K ₂ O/SiO ₂	1,0	Mesileno	165	25	165	Ebullición	101,3	760	24	Tamiz molecular	16,9	Por debajo del límite de detección
Ejemplo de referencia 4	2-P.A.	5	RbO/SiO ₂	1,0	Mesileno	165	25	165	Ebullición	101,3	760	24	Tamiz molecular	17,8	Por debajo del límite de detección
Ejemplo de referencia 5	2-P.A.	5	CsO/SiO ₂	1,0	Mesileno	165	25	165	Ebullición	101,3	760	24	Tamiz molecular	18,2	Por debajo del límite de detección
Ejemplo de referencia 6	2-P.A.	5	CaO/SiO ₂	1,0	Mesileno	165	25	165	Ebullición	101,3	760	24	Tamiz molecular	1,17	Por debajo del límite de detección
Ejemplo de referencia 7	2-P.A.	5	CeO ₂	1,0	Mesileno	165	25	165	Ebullición	101,3	760	24	Tamiz molecular	11,0	Mezcla porosa de subproductos
Ejemplo de referencia 8	2-P.A.	5	MnO/SiO ₂	1,0	Mesileno	165	25	165	Ebullición	101,3	760	24	Tamiz molecular	1,54	Por debajo del límite de detección

Tal como se describió anteriormente, se ha confirmado especialmente que en el caso en el que se usa Cs_2O , Rb_2O , K_2O o Na_2O como catalizador en la reacción de deshidratación según la presente invención, el compuesto de nitrilo aromático se obtiene de manera selectiva con un alto rendimiento.

(Ejemplo 13)

Se usó un matraz de fondo redondo de 3 bocas de 5 l como reactor. Se introdujeron un agitador magnético, el catalizador de $\text{Cs}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ (10 g (Cs: 5 mmol)), 2-picolinamida (61 g (0,5 mol); producidos por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.), y 1,3-dimetoxibenceno (1727 g (12,5 mol); producido por Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.) en el reactor. El dispositivo de destilación de reacción se estructuró sustancialmente de la misma manera que en el ejemplo 1.

La reacción se realizó en las mismas condiciones que en el ejemplo 2 para obtener una disolución de reacción que contenía 38,5 g de 2-cianopiridina.

Se usó el dispositivo de destilación de reacción de manera continua para destilar la disolución de reacción a una presión de 1,3 kPa para obtener 33,5 g de 2-cianopiridina. Como resultado de un análisis realizado con FID-CG, la pureza de la misma era del 99,9 %.

Se ha confirmado que en el caso en el que, tal como se describió anteriormente, se usa 1,3-dimetoxibenceno y la temperatura de la disolución de reacción se ajusta mediante control de presión, la velocidad de reacción se mejora significativamente para acortar el tiempo de reacción, el compuesto objetivo se obtiene de manera selectiva con un alto rendimiento, y se recupera fácilmente el compuesto de nitrilo aromático.

(Ejemplo 14)

Ahora, se describirán ejemplos del método para producir un éster de carbonato usando cianopiridina (reacción de generación de éster de carbonato). Se usó la 2-cianopiridina obtenida en el ejemplo 13. En primer lugar, se coció CeO_2 disponible comercialmente (concentración de impurezas: 0,02 % o menor) a 600 °C durante 3 horas en una atmósfera de aire para obtener un catalizador sólido en polvo.

Se introdujeron un agitador magnético, el catalizador sólido (0,17 g (1 mmol)), butanol (7,4 g (100 mmol); producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), aceite de proceso Barrel B-28AN (5 g) como disolvente, y 2-cianopiridina (5,2 g (50 mmol)) en un autoclave de 190 ml (reactor). Se purgó el aire en el autoclave tres veces con CO_2 y luego se introdujo CO_2 en el autoclave de modo que la presión fuera de 5 MPa. Se elevó la temperatura del autoclave hasta 132 °C mediante un calentador de banda y un agitador en caliente. El momento en el que la temperatura alcanzó la temperatura objetivo se estableció como el tiempo de inicio de la reacción. Durante la reacción, la presión alcanzó 8 MPa. La reacción continuó durante 24 horas a la temperatura de la disolución de reacción de 132 °C tal como se describió anteriormente. Luego, se enfrió el autoclave con agua. Cuando el autoclave se enfrió hasta temperatura ambiente, se redujo la presión en el autoclave. Se diluyó la disolución en el autoclave dos veces con acetona, y se añadió 1-hexanol a la misma como sustancia patrón interna. La sustancia resultante se analizó con FID-CG. De esta manera se obtuvo carbonato de dibutilo.

(Ejemplos 15 a 47)

En los ejemplos 15 a 47, se obtuvo un éster de carbonato a partir de un alcohol y CO_2 usando 2-cianopiridina en condiciones en las que al menos uno de la presencia/ausencia del disolvente, el tipo del disolvente, la cantidad del disolvente, el tiempo de reacción, el tipo del alcohol (sustrato), la concentración del alcohol (sustrato), el tipo del catalizador, y la cantidad del catalizador era diferente de los del ejemplo 14. Específicamente, las condiciones diferentes de las del ejemplo 14 eran el tipo y la cantidad del disolvente en los ejemplos 15 a 18, 41 y 45 a 47 (en cuanto al disolvente, "-" indica que no se usó disolvente), el tiempo de reacción en los ejemplos 18 a 21, 23 a 30, 33 a 39, 43 y 45 a 47, el valor del alcohol/2-cianopiridina como materiales en los ejemplos 23 a 28, 35, 37, 42 y 45 a 47, la cantidad del catalizador en los ejemplos 25 a 30, 35, 37 y 45 a 47, el tipo del catalizador en los ejemplos 31 a 34, la temperatura de la disolución de reacción en los ejemplos 37 a 47, la presión de reacción en los ejemplos 43 y 44, y el tipo, la cantidad y similares del alcohol como material en los ejemplos 35 a 47.

La tabla 6 a continuación muestra los resultados de los ejemplos de producción del éster de carbonato.

[Tabla 6]

Disolvente	Sustrato	Cantidad de sustrato 2-CP [mmol]	Condi- ción de generación de sustrato 2-CP [mmol]	Veloc. de reacción [mmol/min]	Tipo de catalizador	Cantidad de catalizador [mmol]	Tempera- tura de reacción [°C]	Presión de reacción [atm]	Tiempo de reacción [h]	Condi- ción de generación de sustrato 2-CP [mmol]	Condi- ción de generación de sustrato 2-CP [mmol]	Condi- ción de generación de sustrato 2-CP [mmol]	Rendimiento de sustrato 2-CP [%]
Ejemplo 14	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	346	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	24	3,1	6,38	Por ataque del sustrato al catalizador	52,4
Ejemplo 15	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	366	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	24	1,5	6,39	Por ataque del sustrato al catalizador	43,3
Ejemplo 16	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	359	40	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	131	8	24	1,7	6,36	Por ataque del sustrato al catalizador	36,1
Ejemplo 17	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	369	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	24	1,3	6,21	Por ataque del sustrato al catalizador	44,3
Ejemplo 18	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	366	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	4	0,35	6,16	Por ataque del sustrato al catalizador	38,9
Ejemplo 19	-	369	40	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	4	0,35	6,34	Por ataque del sustrato al catalizador	46,5
Ejemplo 20	-	369	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	12	0,30	6,29	Por ataque del sustrato al catalizador	36,7
Ejemplo 21	-	369	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	16	1,1	6,25	Por ataque del sustrato al catalizador	36,7
Ejemplo 22	-	369	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	24	1,5	6,44	Por ataque del sustrato al catalizador	47,5
Ejemplo 23	-	28	366	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	16	0,30	6,18	Por ataque del sustrato al catalizador	29,9
Ejemplo 24	-	369	366	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	16	1,5	6,48	Por ataque del sustrato al catalizador	48,9
Ejemplo 25	-	369	36	0,56	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	4,5	131	8	16	1,5	6,16	Por ataque del sustrato al catalizador	45,1
Ejemplo 26	-	369	36	0,53	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	4,5	132	8	16	0,35	6,18	Por ataque del sustrato al catalizador	50,5
Ejemplo 27	-	28	366	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	36,6	132	8	4	0,66	6,60	Por ataque del sustrato al catalizador	62,1
Ejemplo 28	-	28	366	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	36,6	132	8	4	0,6	6,36	Por ataque del sustrato al catalizador	72,9
Ejemplo 29	-	366	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	4	0,45	6,13	Por ataque del sustrato al catalizador	38,5
Ejemplo 30	-	366	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	4	0,63	6,15	Por ataque del sustrato al catalizador	54,1
Ejemplo 31	-	366	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	24	1,8	6,1	Por ataque del sustrato al catalizador	33,8
Ejemplo 32	-	366	40	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	24	1,8	6,42	Por ataque del sustrato al catalizador	47,1
Ejemplo 33	-	366	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	4	0,29	6,37	Por ataque del sustrato al catalizador	42,8
Ejemplo 34	-	369	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	4	0,30	6,25	Por ataque del sustrato al catalizador	36,8
Ejemplo 35	-	28	366	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	29,7	132	8	4	1,4	6,69	Por ataque del sustrato al catalizador	83,1
Ejemplo 36	-	28	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	132	8	4	0,50	6,14	Por ataque del sustrato al catalizador	54,9
Ejemplo 37	-	28	366	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	29,7	130	8	4	0,50	6,12	Por ataque del sustrato al catalizador	46,3
Ejemplo 38	-	369	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	130	8	4	0,63	6,03	Por ataque del sustrato al catalizador	44,3
Ejemplo 39	-	369	40	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	130	8	4	0,63	6,01	Por ataque del sustrato al catalizador	33,9
Ejemplo 40	-	369	40	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	130	8	34	0,43	6,36	Por ataque del sustrato al catalizador	37,6
Ejemplo 41	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	369	40	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	130	8	24	0,38	6,49	Por ataque del sustrato al catalizador	28,9
Ejemplo 42	-	368	40	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	130	8	24	0,45	6,12	Por ataque del sustrato al catalizador	48,3
Ejemplo 43	-	368	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	130	8	4	0,33	6,13	Por ataque del sustrato al catalizador	38,9
Ejemplo 44	-	368	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	1,0	130	8	24	1,9	1,6	Por ataque del sustrato al catalizador	38,5
Ejemplo 45	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	36	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	2,9	130	8	3	0,45	6,23	Por ataque del sustrato al catalizador	99,1
Ejemplo 46	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	39	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	2,8	140	3	3	0,40	6,20	Por ataque del sustrato al catalizador	99,2
Ejemplo 47	Acido de pinosol. Borneo como disolvente con 10 g de disolvente (cantidad 1 g de B-300)	39	36	1,0	C-400-85A, 20: acido a 600 °C, durante 3 h	2,9	140	3	3	0,45	6,23	Por ataque del sustrato al catalizador	99,0

Tal como se describió anteriormente, en los ejemplos 14 a 47, se ha confirmado que el éster de carbonato se obtiene con un alto rendimiento dentro de un corto tiempo de reacción de 24 horas o más corto mientras que la

reacción de hidratación de un compuesto de ciano aromático con el agua subproducto se avanzó al mismo tiempo que la reacción de generación de éster de carbonato.

(Ejemplo 48)

Ahora, se describirá un ejemplo de recuperación del catalizador a partir de la disolución de reacción de éster de carbonato. El éster de carbonato se produjo mediante el uso del dispositivo de producción mostrado en la figura 1. En primer lugar, se coció CeO_2 disponible comercialmente (concentración de impurezas: 0,02 % o inferior) a 600°C durante 3 horas en una atmósfera de aire para obtener un catalizador sólido en polvo.

Se introdujeron el catalizador sólido (1,72 g (10 mmol)), butanol (74,1 g (1 mol); producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.), aceite de proceso Barrel B-28AN (50 g) como disolvente, y 2-cianopiridina (52,1 g (0,5 mol)) en un autoclave de 1,9 l (reactor) con un agitador. Se purgó el aire en el autoclave tres veces con CO_2 y luego se introdujo CO_2 en el autoclave de manera que la presión fuera de 5 MPa. Se elevó la temperatura del autoclave hasta 132 °C mediante un calentador cerámico mientras se agitaban las sustancias en el autoclave. El momento en el que la temperatura alcanzó la temperatura objetivo se estableció como el tiempo de comienzo de la reacción. Durante la reacción, la presión alcanzó 8 MPa.

La reacción continuó durante 24 horas a la temperatura de la disolución de reacción de 132 °C tal como se describió anteriormente. Luego, se devolvió la presión en el autoclave a la presión atmosférica. Se introdujo la disolución de reacción en una porción media de una columna de destilación que tenía una presión reducida de 2,7 kPa, y se realizó una destilación simple. Desde la parte superior de la columna de destilación, se recuperó una mezcla de BuOH, carbonato de dibutilo, 2-cianopiridina y 2-picolinamida. Desde la parte inferior de la columna de destilación, se recuperaron el catalizador y el aceite de proceso Barrel.

Se introdujeron el catalizador y el disolvente recuperados anteriormente, butanol (74,1 g (1 mol); producido por Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) y 2-cianopiridina (52,1 g (0,5 mol)) en un autoclave de 1,9 l (reactor) con un agitador. Se purgó el aire en el autoclave tres veces con CO_2 y después se introdujo CO_2 en el autoclave de modo que la presión fuera de 5 MPa. Se elevó la temperatura del autoclave hasta 132 °C mediante un calentador cerámico mientras se agitaban las sustancias en el autoclave. El momento en el que la temperatura alcanzó la temperatura objetivo se estableció como el tiempo de comienzo de la reacción. Durante la reacción, la presión alcanzó 8 MPa. Después de continuar la reacción durante 24 horas, se enfrió el autoclave con agua. Cuando se enfrió el autoclave hasta temperatura ambiente, se redujo la presión en el autoclave, y se tomaron muestras de una parte de la disolución de reacción. Se diluyó la disolución de reacción de muestra dos veces con acetona, y se añadió 1-hexanol a la misma como sustancia patrón interna. La sustancia resultante se analizó con FID-CG. Como resultado, el rendimiento de carbonato de dibutilo fue del 54 % en moles.

A continuación, se destiló la disolución de reacción en el orden mostrado en la figura 1 para obtener 40 g de carbonato de dibutilo. Un análisis con FID-CG mostró que la pureza era del 99,9 %.

Tal como puede observarse, se ha confirmado que incluso en el caso en el que se recupera el catalizador una vez usado y se usa de nuevo para la reacción de generación de éster de carbonato, el éster de carbonato se obtiene con un alto rendimiento.

Tal como se describió anteriormente, se ha confirmado que también en la reacción de generación de éster de carbonato, en el caso en el que se usa un disolvente que tiene un punto de ebullición mayor que el de carboamida aromática, los componentes pueden separarse entre sí simplemente por destilación sin necesidad de la etapa de separación sólido-líquido del catalizador. Por tanto, se realiza un procedimiento eficiente.

Las realizaciones preferibles de la presente invención se han descrito anteriormente con detalle con referencia a los dibujos adjuntos. La presente invención no se limita a ninguna de las realizaciones. Un experto habitual en la técnica de la presente invención concebiría obviamente cualquiera de los diversos ejemplos alterados o modificados dentro del alcance tecnológico definido por las reivindicaciones, y tales ejemplos alterados o modificados se consideran debidamente abarcados en el alcance tecnológico de la presente invención.

Lista de signos de referencia

- 1 Reactor de éster de carbonato
- 2 Columna de separación de catalizador
- 3 Columna de separación de agente de deshidratación
4. Columna de separación de piridincarboamida
- 5 Columna de recuperación de éster de carbonato

- 6 Reactor de regeneración de cianopiridina
- 7 Columna de separación de agua
- 8 Bomba de descompresión

REIVINDICACIONES

1. Método para producir cianopiridina, que comprende:
 - 5 una reacción de deshidratación de deshidratar piridincarboamida;

en el que la reacción de deshidratación usa:

un disolvente que comprende una o una pluralidad de sustancias seleccionadas de 1,2-dimetoxibenceno,

10 1,3-dimetoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno, y un catalizador que comprende un óxido de cesio; y

en el que la cantidad total de la una o la pluralidad de sustancias seleccionadas de 1,2-dimetoxibenceno,

1,3-dimetoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno es el 5 % en peso o mayor con respecto al disolvente.
- 15 2. Método para producir cianopiridina según la reivindicación 1, en el que la cantidad total de la una o la pluralidad de sustancias seleccionadas de

1,2-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno es del 20 % en peso o mayor con respecto al disolvente.
- 20 3. Método para producir cianopiridina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el disolvente se usa en una cantidad mayor que, o igual a, una cantidad equimolecular de la piridincarboamida.
- 25 4. Método para producir cianopiridina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la reacción de deshidratación se realiza en un estado donde se hierve el disolvente.
5. Método para producir cianopiridina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que la reacción de deshidratación se realiza en condiciones de presión normal o a presión reducida.
- 30 6. Método para producir cianopiridina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la disolución de reacción de la reacción de deshidratación tiene una temperatura de 170 °C o mayor y menor de 230 °C.
- 35 7. Método para producir cianopiridina según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el disolvente comprende además difenil éter.
8. Método para producir un éster de carbonato, que comprende:
 - 40 una primera etapa de reacción que incluye una reacción de generación de éster de carbonato de hacer reaccionar un alcohol y dióxido de carbono en presencia de cianopiridina para generar un éster de carbonato y agua, y una reacción de hidratación de hidratar la cianopiridina con el agua generada para generar una piridincarboamida; y

45 una segunda etapa de reacción de, después de separarse la piridincarboamida de un sistema de reacción de la primera etapa de reacción, que regenera la piridincarboamida para dar cianopiridina usando el método según la reivindicación 1;

50 en el que al menos una parte de la cianopiridina regenerada en la segunda etapa de reacción se usa en la primera etapa de reacción.
9. Método para producir un éster de carbonato según la reivindicación 8, en el que la cantidad total de la una o la pluralidad de sustancias seleccionadas de

55 1,2-dimetoxibenceno, 1,3-dimetoxibenceno y 1,3,5-trimetoxibenceno es del 20 % en peso o mayor con respecto al disolvente.
10. Método para producir un éster de carbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 9, en el que el disolvente se usa en una cantidad mayor que, o igual a, una cantidad equimolecular de la

60 piridincarboamida.
11. Método para producir un éster de carbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que la reacción de deshidratación se realiza en un estado en el que se hierve el disolvente.
- 65 12. Método para producir un éster de carbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que la reacción de deshidratación se realiza en condiciones de presión normal o a presión reducida.

- 5
13. Método para producir un éster de carbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, en el que una disolución de reacción de la reacción de deshidratación tiene una temperatura de 170 °C o mayor y menor de 230 °C.
14. Método para producir un éster de carbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13, en el que la reacción de generación de éster de carbonato usa un catalizador que comprende cerio.
- 10
15. Método para producir un éster de carbonato según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 14, en el que el alcohol comprende un alcohol que tiene un número de carbonos de 1 a 6.

FIG. 1

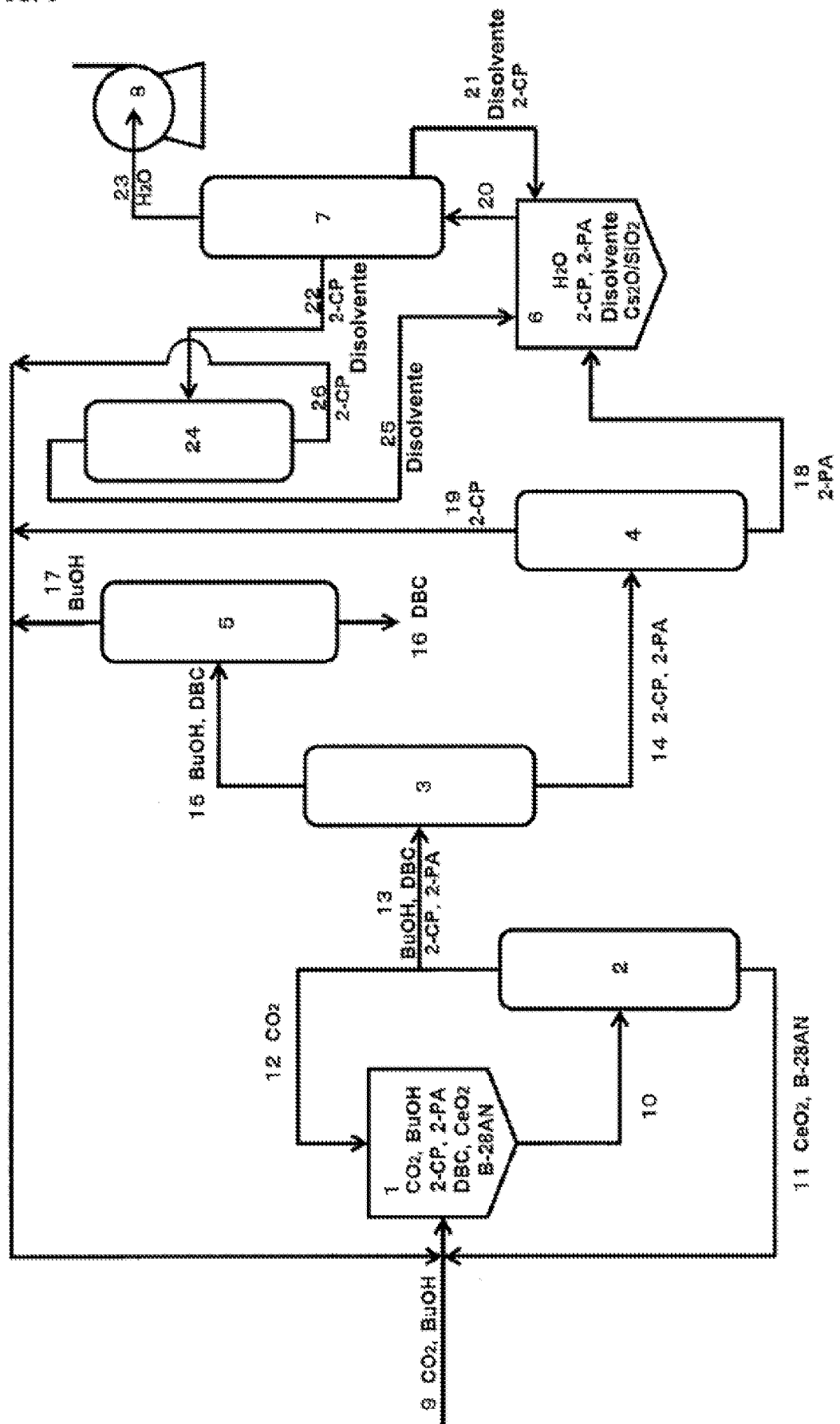


FIG. 2

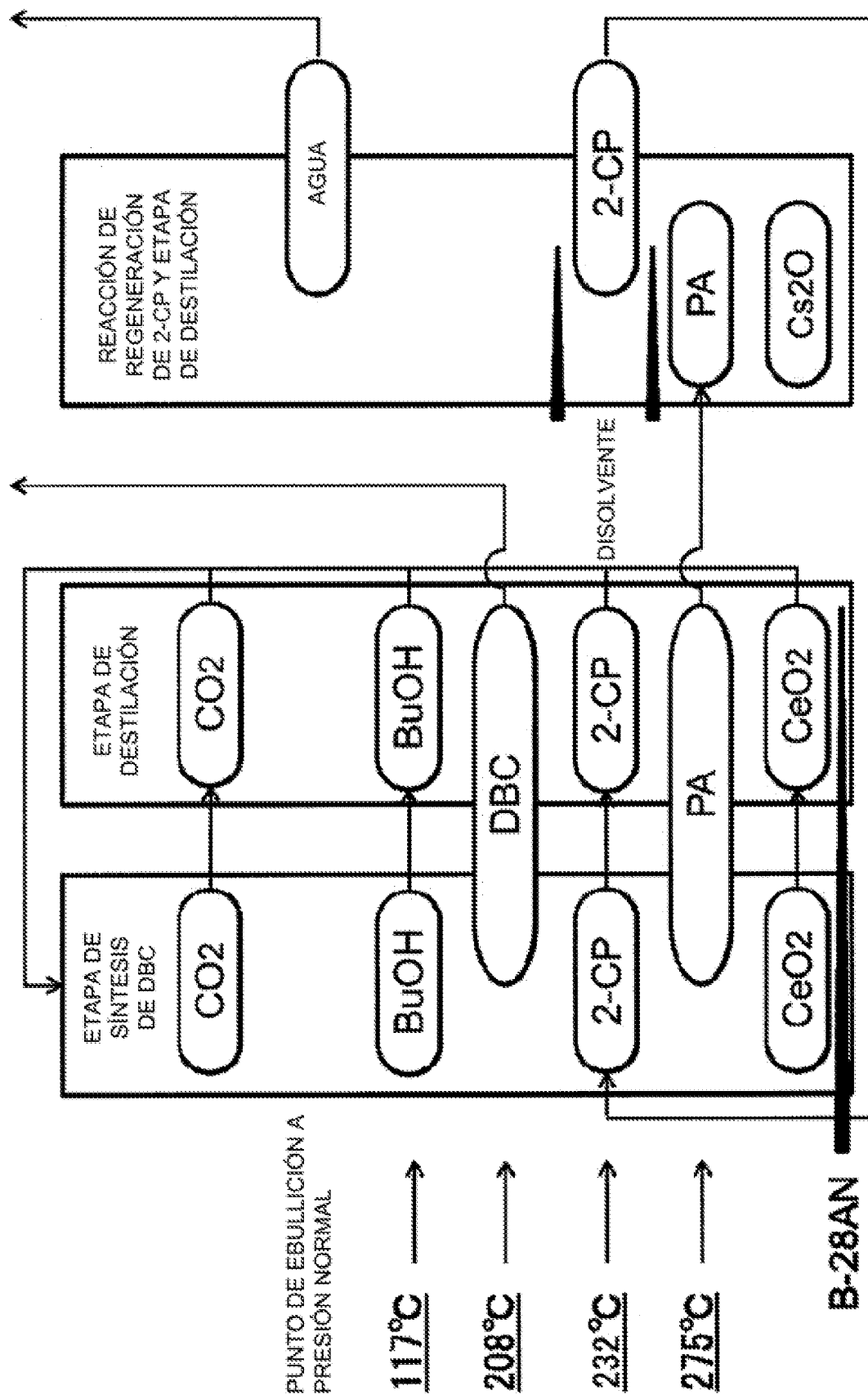


FIG. 3

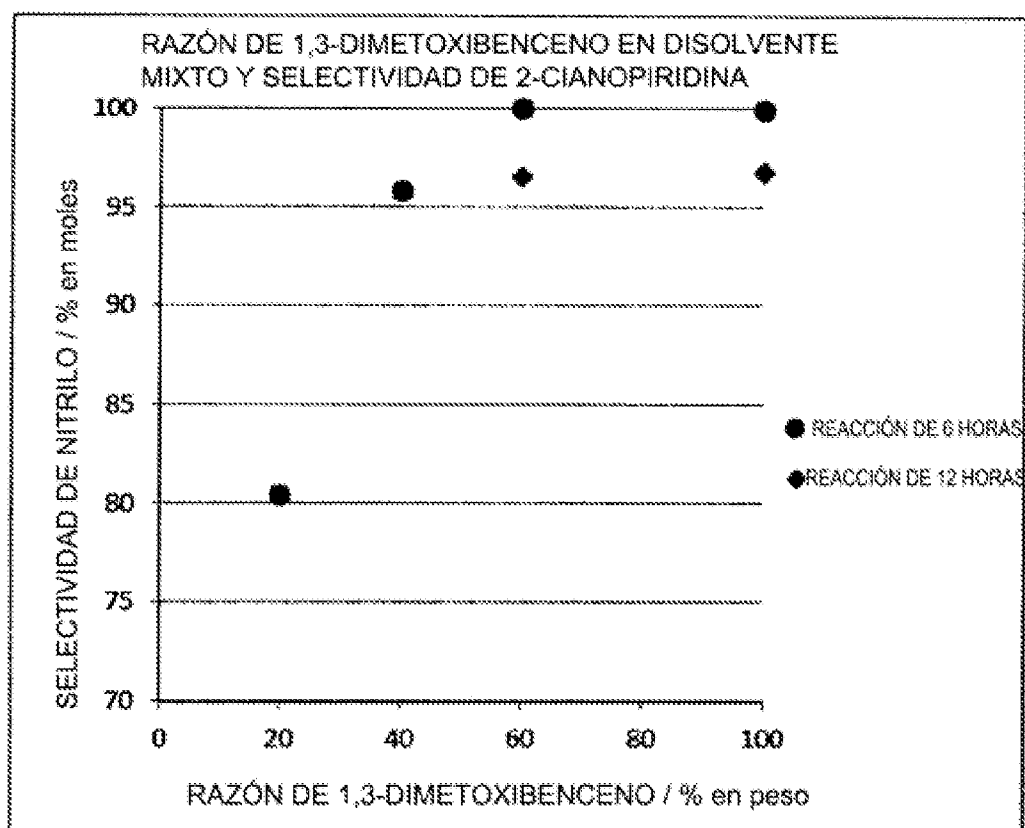


FIG. 4

