

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2009-509729  
(P2009-509729A)

(43) 公表日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int.Cl.	F 1		テーマコード (参考)
<b>B01J 27/18</b> (2006.01)	B01J 27/18	Z	4G169
<b>B01J 23/04</b> (2006.01)	B01J 23/04	Z	4H006
<b>C07C 45/48</b> (2006.01)	C07C 45/48		4H039
<b>C07C 49/04</b> (2006.01)	C07C 49/04	A	
<b>C07B 61/00</b> (2006.01)	C07B 61/00	300	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 22 頁)

(21) 出願番号	特願2008-532462 (P2008-532462)	(71) 出願人	594055158 イーストマン ケミカル カンパニー アメリカ合衆国 37662 テネシー州 キングスポート ウイルコックス ドラ イブ サウス 200
(86) (22) 出願日	平成18年9月22日 (2006.9.22)	(74) 代理人	100099759 弁理士 青木 篤
(85) 翻訳文提出日	平成20年3月21日 (2008.3.21)	(74) 代理人	100077517 弁理士 石田 敬
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/037146	(74) 代理人	100087413 弁理士 古賀 哲次
(87) 國際公開番号	W02007/038371	(74) 代理人	100102990 弁理士 小林 良博
(87) 國際公開日	平成19年4月5日 (2007.4.5)	(74) 代理人	100128495 弁理士 出野 知
(31) 優先権主張番号	60/719,871		
(32) 優先日	平成17年9月23日 (2005.9.23)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】カルボン酸の混合物からの混成ケトンの製造に選択的な触媒

## (57) 【要約】

改良された触媒を用いることによって選択性の高い方法でカルボン酸の混合物から混成ケトンを製造する。触媒は、二酸化ジルコニウム又は二酸化ジルコニウム及び二酸化チタンと第1族及び第2族金属の珪酸塩又は燐酸塩とを含む。この新規触媒は、対称ケトンではなく、混成ケトンの生成に対してより選択的である。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

(a) 二酸化ジルコニウムと(b)元素周期表の第1族及び第2族から選ばれた陽イオン並びに珪酸イオン及び磷酸イオンから選ばれた陰イオンを含む塩とを含んでなる触媒組成物。

**【請求項 2】**

前記二酸化ジルコニウムが $1 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する請求項1に記載の触媒組成物。

**【請求項 3】**

前記二酸化ジルコニウムが $10 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する請求項1に記載の触媒組成物。 10

**【請求項 4】**

前記二酸化ジルコニウムが $70 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する請求項1に記載の触媒組成物。

**【請求項 5】**

前記二酸化ジルコニウムの表面積の $0.1 \sim 99\%$ が前記塩で被覆されている請求項2に記載の触媒組成物。

**【請求項 6】**

前記二酸化ジルコニウムの表面積の $10 \sim 90\%$ が前記塩で被覆されている請求項2に記載の触媒組成物。 20

**【請求項 7】**

前記二酸化ジルコニウムの表面積の $20 \sim 40\%$ が前記塩で被覆されている請求項2に記載の触媒組成物。

**【請求項 8】**

前記陽イオンがナトリウム又はカリウムである請求項1に記載の触媒組成物。

**【請求項 9】**

固体担体を更に含む請求項1に記載の触媒組成物。

**【請求項 10】**

前記固体担体がシリカである請求項9に記載の触媒組成物。

**【請求項 11】**

(a) 二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物と(b)元素周期表の第1族及び第2族から選ばれた陽イオン並びに珪酸イオン及び磷酸イオンから選ばれた陰イオンを含む塩とを含んでなる触媒組成物。 30

**【請求項 12】**

前記混合物が $50 \sim 95$ 重量%の二酸化ジルコニウムを含む請求項11に記載の触媒組成物。

**【請求項 13】**

前記混合物が $55 \sim 85$ 重量%の二酸化ジルコニウムを含む請求項11に記載の触媒組成物。

**【請求項 14】**

前記混合物が約 $60$ 重量%の二酸化ジルコニウムを含む請求項11に記載の触媒組成物。 40

**【請求項 15】**

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物が $1 \sim 150 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する請求項11に記載の触媒組成物。

**【請求項 16】**

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物が $10 \sim 100 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する請求項11に記載の触媒組成物。

**【請求項 17】**

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物が $70 \sim 90 \text{ m}^2 / \text{g}$ の表面積を有する 50

請求項 1 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 1 8】

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物の表面積の 0 . 1 ~ 9 9 % が前記塩で被覆されている請求項 1 5 に記載の触媒組成物。

【請求項 1 9】

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物の表面積の 1 0 ~ 9 0 % が前記塩で被覆されている請求項 1 5 に記載の触媒組成物。

【請求項 2 0】

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物の表面積の 2 0 ~ 4 0 % が前記塩で被覆されている請求項 1 5 に記載の触媒組成物。 10

【請求項 2 1】

前記陽イオンがナトリウム又はカリウムである請求項 1 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 2 2】

固体担体を更に含む請求項 1 1 に記載の触媒組成物。

【請求項 2 3】

前記固体担体がシリカである請求項 2 2 に記載の触媒組成物。

【請求項 2 4】

カルボン酸の混合物を、( a ) 二酸化ジルコニウムと( b ) 元素周期表の第 1 族及び第 2 族から選ばれた陽イオン並びに珪酸イオン及び磷酸イオンから選ばれた陰イオンを含む塩とを含む触媒組成物と、混成ケトンを生成するのに有効な条件において接触させる工程を含んでなる混成ケトンの製造方法。 20

【請求項 2 5】

前記カルボン酸混合物が酢酸及びイソ酪酸を含み且つ前記混成ケトンがメチルイソプロピルケトンである請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 6】

前記カルボン酸混合物がより反応性のカルボン酸とより反応性でないカルボン酸を含む請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 2 7】

前記のより反応性でないカルボン酸の 5 0 ~ 9 9 % が転化される請求項 2 6 に記載の方法。 30

【請求項 2 8】

前記のより反応性でないカルボン酸の 6 0 ~ 9 5 % が転化される請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 2 9】

( より反応性でないカルボン酸 ) 対 ( より反応性のカルボン酸 ) のモル比が 0 . 2 5 : 1 ~ 4 : 1 である請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 3 0】

( より反応性でないカルボン酸 ) 対 ( より反応性のカルボン酸 ) のモル比が 1 : 1 である請求項 2 6 に記載の方法。

【請求項 3 1】

任意の未反応カルボン酸を再循還させる請求項 2 4 に記載の方法。 40

【請求項 3 2】

前記二酸化ジルコニウムが 7 0 ~ 9 0 m<sup>2</sup> / g の表面積を有する請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 3 3】

二酸化ジルコニウムの表面積の 2 0 ~ 4 0 % が前記塩で被覆されている請求項 3 2 に記載の方法。

【請求項 3 4】

前記陽イオンがナトリウム又はカリウムである請求項 2 4 に記載の方法。

【請求項 3 5】

50

前記触媒組成物が固体担体を更に含む請求項 2 4 に記載の方法。

**【請求項 3 6】**

前記固体担体がシリカである請求項 3 5 に記載の方法。

**【請求項 3 7】**

カルボン酸の混合物を、(a)二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物と(b)元素周期表の第1族及び第2族から選ばれた陽イオン並びに珪酸イオン及び磷酸イオンから選ばれた陰イオンを含む塩とを含む触媒組成物と、混成ケトンを生成するのに有効な条件において接触させる工程を含んでなる、混成ケトンの製造方法。

**【請求項 3 8】**

前記カルボン酸混合物が酢酸及びイソ酪酸を含み且つ前記混成ケトンがメチルイソプロピルケトンである請求項 3 7 に記載の方法。 10

**【請求項 3 9】**

前記カルボン酸混合物がより反応性のカルボン酸とより反応性でないカルボン酸を含む請求項 3 7 に記載の方法。

**【請求項 4 0】**

前記のより反応性でないカルボン酸の 50 ~ 99 % が転化される請求項 3 9 に記載の方法。 20

**【請求項 4 1】**

前記のより反応性でないカルボン酸の 60 ~ 95 % が転化される請求項 3 9 に記載の方法。 20

**【請求項 4 2】**

(より反応性でないカルボン酸) 対 (より反応性のカルボン酸) のモル比が 0.25 : 1 ~ 4 : 1 である請求項 3 9 に記載の方法。

**【請求項 4 3】**

(より反応性でないカルボン酸) 対 (より反応性のカルボン酸) のモル比が 1 : 1 である請求項 3 9 に記載の方法。

**【請求項 4 4】**

任意の未反応カルボン酸を再循還させる請求項 3 7 に記載の方法。

**【請求項 4 5】**

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンの混合物が 55 ~ 85 重量 % の二酸化ジルコニウムを含む請求項 3 7 に記載の方法。 30

**【請求項 4 6】**

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンの混合物が 70 ~ 90 m<sup>2</sup> / g の表面積を有する請求項 3 7 に記載の方法。

**【請求項 4 7】**

二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物の表面積の 20 ~ 40 % が塩で被覆されている請求項 4 6 に記載の方法。

**【請求項 4 8】**

前記陽イオンがナトリウム又はカリウムである請求項 3 7 に記載の方法。

**【請求項 4 9】**

前記触媒組成物が固体担体を更に含む請求項 3 7 に記載の方法。 40

**【請求項 5 0】**

前記固体担体がシリカである請求項 4 9 に記載の方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、二酸化ジルコニウム又は二酸化ジルコニウムと二酸化チタンとの混合物と、元素周期表の第1族及び第2族から選ばれた陽イオン(cation)並びに珪酸イオン(silicate)及び磷酸イオン(phosphate)から選ばれた陰イオン(anion)を含む塩とを含む新規触媒組成物に関する。本発明は、また、新規触媒組成物を用いた混成ケトン(又は非対

称ケトン)の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

ケトンは、塗装業、農業及び他の業界に有用な有機溶剤である。高温において金属酸化物触媒を用いるカルボン酸からのケトンの製造はかなり前から知られている。この方法のために推奨されている触媒には、トリウム、ジルコニウム、チタン、カルシウム、バリウム、セリウム、クロム、アルミニウム、ランタン、ネオジム、サマリウムなどの酸化物がある。しかし、これらの触媒のいずれを用いても、カルボン酸の混合物から得られる混成ケトンの選択的形成には問題がある。ケトン化反応の性質により、ケトンの各分子はカルボン酸2分子から生成される。その結果、2種のカルボン酸の混合物からは、3種のケトン生成物が得られる可能性がある。2種の対称ケトンが同一の型のカルボン酸から得られ、第3のケトンである混成ケトンが2種の異なるカルボン酸から得られる。混成ケトンが目的生成物である場合には、混成ケトンへの選択率を増加させる、即ち、他の2種の対称ケトンの生成量をより少なくする必要がある。

10

【0003】

ケトン化に関しては文献では多数の触媒が推奨されているが、混成ケトンへの選択率を改善する方法については技術的な教示はほとんどない。このような例の1つは、特許文献1に示されている。しかし、特許文献1における混成ケトンへの選択率は、統計的期待値に近い。本発明において、本発明者らは、統計的期待値よりはるかに高い選択率で混成ケトンを生成できるいくつかの触媒を発見した。

20

【0004】

混成ケトンへの選択率を決定する1つの要因は、その製造に使用する2種の酸のモル比である。理論的選択率は、2つの成分A及びBが等しい反応性を有し且つ対称生成物又は混成生成物の形成に対して等しい確率を有するという仮定に基づく。A及びBが等量存在する場合には、生成物AA、AB及びBBを形成する確率はそれぞれ25%、50%及び25%となる。一般に、AとBとの混合物から混成生成物ABを形成する確率は、自明な式(trivial formula)、即ち、出発原料Bに基づく $R / (R + 1)$ 及び出発原料Aに基づく $1 / (R + 1)$  [Rはモル比A:Bである]によって計算できる。前記例においては、A及びBの量は等しいので、Aの1/2はAAに、あとの1/2はABに向かう。従って、AA及びABへの理論的選択率は、Aに基づけば、それぞれ50%である。同様に、BB及びABは、出発原料Bに基づけば、50%の選択率で形成される。

30

【0005】

特許文献1は、プロピオフェノンのような混成ケトン生成物への99%の選択率を報告した。しかし、この高選択率は、使用する触媒に関係なく、対称生成物の1つであるベンゾフェノンの形成が一般的に困難であることによる。ベンゾフェノンは前記方法では安息香酸から製造するのが難しいので、フェニル基を有する唯一の予想生成物がプロピオフェノンとなるであろう。

【0006】

特許文献1のプロピオフェノンの例において、酪酸対安息香酸のモル比は5.88:1である。混成ケトンであるプロピオフェノンへの選択率は高く、安息香酸に基づき99%であり、この値は85.5%の統計的期待値より高い。前述のように、この事実は、使用する触媒の型に関係なく、ベンゾフェノン分子の製造がもともと困難であることによる。しかし、特許文献1からは、プロピオフェノンへの観察された選択率がもう一方の酸である酪酸に基づいてどの程度であるかは不明瞭である。いずれにしても、この例において使用された高い酪酸対安息香酸比では、選択率の理論的期待値は14.5%と非常に低い。非常に多くの酪酸が消費されるのは、酪酸が混成ケトンであるプロピオフェノンよりもジプロピルケトンを生成しやすいためである。理想的には、1:1のモル比で用いる1対の酸から混成ケトンのみを生成するか、或いは少なくとも、どちらか一方の酸に基づく場合に統計的期待されるよりも高い混成ケトンへの選択率を提供する触媒が得られれば望ましいであろう。

40

50

## 【0007】

別の例においては、対称生成物が形成される可能性のある例を除いて、特許文献1は、モル比（酢酸対イソ酪酸）1.5：1のイソ酪酸と酢酸から生成される混成ケトンであるメチルイソプロピルケトンへの選択率がイソ酪酸に基づいて72%であることを報告した。この選択率は、前記の99%よりもはるかに低いが、理論選択率60%よりは良い。しかし、酢酸に基づく混成ケトンへの選択率は報告されていない。酢酸がイソ酪酸よりも過剰に用いられているので、対称ケトン、この場合にはアセトンは目的生成物メチルイソプロピルケトンよりも多量に生成されることが予想される。

## 【0008】

【特許文献1】米国特許第4,950,763号

10

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0009】

従って、本発明の目的の1つは、カルボン酸の混合物からの混成ケトンへの高い選択率を提供し且つ対称ケトンをそれほど生成しない触媒を発見することである。

## 【課題を解決するための手段】

## 【0010】

一態様において、本発明は、二酸化ジルコニア又は二酸化ジルコニアと二酸化チタンとの混合物と、元素周期表の第1族及び第2族から選ばれた陽イオン並びに珪酸及び磷酸から選ばれた陰イオンを含む塩とを含んでなる新規触媒組成物に関する。

20

## 【0011】

別の態様において、本発明は、カルボン酸の混合物を前記触媒組成物と、混成ケトンを生成するのに有効な条件において、接触させることを含んでなる、混成ケトンの製造方法に関する。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0012】

意外なことに、第1族又は第2族金属の磷酸塩又は珪酸塩によるジルコニア及びジルコニア-チタニア触媒の処理によって目的とする混成ケトンへの選択率を増加できることを発見した。触媒性能の1つの指標として、統計的期待値からの偏差を選択した。より反応性の酸及びより反応性でない酸の両者に基づく選択率が、このような処理の後には、（より反応性（more reactive）の酸）対（より反応性でない（less reactive）酸）の広範囲のモル比において増加し得ることは意外なことであった。

30

## 【0013】

本発明の触媒組成物は、当業者には明らかな多くの方法で製造できる。1つの方法は、市販の二酸化ジルコニア（ジルコニア）又は二酸化ジルコニアと二酸化チタン（ジルコニア-チタニア）を、第1族又は第2族金属の磷酸塩又は珪酸塩の水溶液中に浸漬することによるものである。珪酸カリウム若しくは珪酸ナトリウム、磷酸カリウム若しくは磷酸ナトリウム、磷酸水素二カリウム若しくは磷酸水素二ナトリウム又は磷酸二水素カリウム若しくは磷酸二水素ナトリウムを、触媒処理のための典型的な塩として使用できる。しかし、元素周期表の第1族及び第2族からの他の金属も、触媒処理のための塩の生成に使用できる。本発明者らは理論によって拘束するつもりはないが、塩処理が金属酸化物の作用を若干選択的に損なうであろうから、両方の酸の反応性がより等しくなり且つ触媒が混成ケトンの方により選択的になると考える。

40

## 【0014】

他の方法を使用して、前記塩を最終触媒組成物中に組み入れることもできる。例えば、ジルコニアとシリカとの混合物を苛性アルカリ（NaOH）で処理して、シリカを溶解させることができる。触媒を水洗し、乾燥させた後、その組成物は、珪酸ナトリウムで処理された純粋なジルコニアの組成に近くなるであろう。同様にして、磷酸ジルコニアを強苛性アルカリで処理してその表面基を変性させて、磷酸ナトリウムで処理されたジルコニアに似せることができるであろう。

50

## 【0015】

活性触媒材料として、ジルコニア又はジルコニア・チタニアを使用できる。いずれの材料も、Saint-Gobain Norproのような供給元から商業的に入手できる。最も好ましい活性触媒材料はジルコニアとチタニアの混合物である。活性触媒材料中のジルコニアの好ましい重量%は50%超~100%の範囲である。より好ましい範囲は55~95%である。最も好ましい配分はジルコニア約60重量%である。

## 【0016】

前記触媒組成物は、反応に悪影響を与えない他の成分、例えば不活性材料を含むことができる。不活性材料としては、低表面積の材料が挙げられる。不活性材料は、活性触媒材料と予備混合することもできるし、或いは反応器中に装填する際に、触媒組成物から機械的に分離可能な材料として加えることもできる。不活性材料は、ジルコニア及びチタニアの重量配分の好ましい範囲には入れない。従って、触媒組成物は、シリカを主成分として、例えば90重量%並びにチタニア4重量%及びジルコニア6重量%を含むことができる。この場合の活性成分は、本発明者らの定義によれば、チタニア40重量%及びジルコニア60重量%となるであろう。本発明者らは、不活性材料を、その純粋な形態が本発明に使用する典型的な条件下でカルボン酸のケトン化を1~5%の収率を超えて触媒することのないものと定義する。

10

## 【0017】

市販の活性触媒材料を本発明の一例として使用する。別法として、活性触媒材料は、当業者によく知られるように、ジルコニウム酸化物又はジルコニウム酸化物及びチタン酸化物をそれらの塩から沈殿することによって、或いはジルコニウムアルコキシド又はジルコニウムアルコキシド及びチタンアルコキシドの加水分解によって、製造することもできる。このような沈殿は、磷酸塩又は珪酸塩の存在下で、このような塩を触媒中に組み入れるような手段として行うことができる。例えば、硝酸ジルコニウム、硫酸ジルコニウム又は塩化ジルコニウムを、磷酸カリウム若しくは磷酸ナトリウム又は珪酸カリウム若しくは珪酸ナトリウムの水溶液の存在下で、塩基によって処理した後、焼成することができる。場合によっては、磷酸カリウム若しくは磷酸ナトリウム又は珪酸カリウム若しくは珪酸ナトリウムの水溶液を、触媒の前記製造方法においてジルコニウム塩を処理するための塩基として使用できる。触媒中への塩の組み入れ度は、沈澱段階及び沈澱物の水洗段階の間に制御できる。

20

## 【0018】

活性触媒材料の表面積は1~150m<sup>2</sup>/gの範囲であることができる。活性触媒材料の表面積は10~100m<sup>2</sup>/g又は70~90m<sup>2</sup>/gの範囲であることもできる。例えば、後述の例1の触媒Bの表面積は約86m<sup>2</sup>/gである。

30

## 【0019】

前記塩による触媒表面の被覆度は、0.1~99モル%であることができる。塩被覆度は10~90モル%又はより詳細には20~40モル%であることができる。例えば、比表面積100m<sup>2</sup>/gのジルコニア活性触媒材料のサンプル100gが、磷酸水素二ナトリウム(F.W.120)による処理後に、6.0gの重量を獲得したとすると、その表面には $100 \times 100 = 10000 \text{ m}^2$ に磷酸水素二ナトリウム50ミリモルが分布している、即ち $5 * 10^{-6}$ モル/m<sup>2</sup>が分布していることになる。各Zr原子が单斜晶型のジルコニアの典型的な表面の0.1~0.15nm<sup>2</sup>占めると仮定すると(即ち11.1\*10<sup>-6</sup>~16.6\*10<sup>-6</sup>モル/m<sup>2</sup>と仮定すると)、この例における磷酸水素二ナトリウムによるZrO<sup>2</sup>表面被覆は30~45%と推定される。

40

## 【0020】

塩処理後、触媒は乾燥させ且つ/又は高温で焼成することができる。触媒は、典型的には、出発原料の接触前に反応器中で加熱するので、この工程は任意である。その加熱工程の間に、触媒は効果的に乾燥され且つ/又は焼成される。

## 【0021】

第1族又は第2族金属は、典型的には、処理ジルコニア又はジルコニア・チタニア触媒

50

の表面には燐酸塩又は珪酸塩として存在するであろう。しかし、第1族又は第2族金属の一部は、過剰の金属陽イオンが処理工程の間に存在する場合には特に、その酸化物又は水酸化物の形態で存在することがある。好ましくは、触媒表面の第1族又は第2族金属（その形態に關係なく）の総量は、完成触媒の総重量に基づき、0.001~5%、より好ましくは0.1~1.5重量%の範囲である。例えば、後述の例1の触媒B中のカリウムの量は1.16重量%である。

## 【0022】

本発明の触媒は、燐又は珪素を、それぞれ燐酸基又は珪酸基の一部として、含む。触媒表面の燐又は珪素の量は、完成触媒の総重量に基づき、0重量%超~0.45重量%、より好ましくは0.001~0.010重量%の範囲であることができる。例えば、例1の触媒Bの表面の燐の量は0.008重量%である。バルク触媒材料はその内部組織内に燐又は珪素を含む場合があるが、このような燐又は珪素は、燐酸塩又は珪酸塩として存在し且つ触媒表面に出現するのでなければ、このようなパラメーターに含めないことに注意しなければならない。

10

## 【0023】

触媒の細孔径分布は好ましくは二峰性（bi-modal）より大きい、例えば三峰性（tri-modal）である。

## 【0024】

本発明の触媒組成物は、混成ケトン生成のための単一触媒として単独で使用することもできるし、或いは混成ケトンの最適生成のための他の触媒と組合せて使用することもできる。カルボン酸の混合物は、2~10種の異なる酸を含むことができ、2~5種がより好ましく、2種が最も好ましい。

20

## 【0025】

本発明の触媒を用いて混成ケトンに転化させることができるカルボン酸としては、一般式（Ia）及び（Ib）：

## 【0026】

## 【化1】



30



## 【0027】

[式中、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>は異なり、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立して、アルキル、シクロアルキル、アリールアルキル、アリール又はヘタリールである]を有するものが挙げられる。

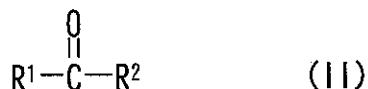
40

## 【0028】

生成される混成ケトンは、一般式（II）：

## 【0029】

【化2】



【0030】

[式中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は式(Ia)及び(Ib)の場合と同じである] 10  
を有する。

【0031】

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ、炭素数1～17のアルキル、環員数3～8のシクロアルキル、炭素数7～12のアリールアルキル、アリール又はヘタリールであり、基R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>の1つ又はそれ以上は炭素原子上に1個又はそれ以上の水素原子を有する。

【0032】

本発明の方法によって得ることができる混成ケトンの例としては、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、エチルイソプロピルケトン、アセトフェノン、プロピオフェノン、ブチロフェノン、イソブチロフェノン、バレロフェノン、フェニルアセトン、シクロヘキシリルメチルケトン、シクロヘキシリルフェニルケトン、シクロプロピルメチルケトン、ピナコロン並びに更には複素環式ケトン、例えば3-アセチルピリジン、4-アセチルピラゾール及び4-アセチルイミダゾールが挙げられる。 20

【0033】

カルボン酸は、当業界で知られた任意の反応器中で触媒組成物と接触させることができる。

【0034】

反応は、より反応性でない酸の転化率50～99%で実施でき、60～95%の転化率が最も好ましい。より反応性の酸の転化は完全であるか又はほぼ完全であるのが好ましいが、本発明においては必要ではない。(より反応性でない酸)対(より反応性の酸)のモル比は0.25：1～4：1の範囲であることができ、最も好ましい比は1：1である。未反応の酸は再循還させることができる。別法として、それらの転化が完了に近い、例えば95～100%であるならば、それらは廃棄できる。 30

【0035】

反応を実施するための温度及び空時速度(space time velocity)は、所望の酸転化速度を提供するために変えることができる。典型的な温度は300～500であり、400～475が最も好ましい範囲である。空時速度は、時間当たり触媒床体積当たりの液体供給材料の体積として計算する。典型的な空時速度としては0.25～4 hr<sup>-1</sup>の範囲が挙げられ、1～2 hr<sup>-1</sup>が最も好ましいものである。

【0036】

ケトン化反応は広範囲の圧力にわたって実施できる。適当な圧力としては0～800 psiが挙げられる。好ましい圧力としては50～100 psiが挙げられる。 40

【0037】

カルボン酸は50重量%以下の水と共に反応器に供給できる。水は、触媒上のコーナー形成を防ぐことによって、触媒寿命を延長することができる。

【0038】

触媒の活性及び/又は選択率がコーナー化によって低下する場合には、触媒は、0.1～100%の酸素を含むガスを適当な温度において種々の時間を用いて再生するのが好ましく、二酸化炭素及び一酸化炭素が排ガス中にどの程度存在するかがその鍵となる。より好ましい範囲は酸素1～20%であり、最も好ましい範囲は酸素3～10%である。再生ガス中には窒素、ヘリウム、アルゴン、ネオン及び水を含む任意の不活性希釈剤を使用で

10

20

30

40

50

きる。排ガス中に存在する一酸化炭素の量を監視しながら、酸化剤として二酸化炭素を使用することも可能である。この場合には、二酸化炭素は不活性希釈剤と酸素供給源の両者として作用する。更に、再生ガスは任意の他の不活性希釈剤で稀釈することができる。しかし、二酸化炭素の使用には一般により高い再生温度が必要である。

#### 【0039】

再生温度は一般に300～700の範囲である。より好ましくは、再生温度は350～600の範囲である。最も好ましい触媒再生温度は400～500である。最も好ましい再生温度においては、炭素酸化物をそれらの最高レベルの1%まで還元するのに必要な時間は、時間当たり触媒体積の10倍の再生ガスの供給速度を用いる場合には一般に0.5～8時間である。

10

#### 【0040】

この再生処理は、触媒表面の炭素を数重量%まで除去することができる。また、この再生処理は本質的に完全な触媒活性を回復させることができる。触媒材料の固有強度(*inherent strength*)と処理が温和な温度で行われるという事実のため、触媒の団結性(*integrity*)は影響されない。

#### 【0041】

前述のように、再生プロセスの間に使用するのに適当な不活性剤としては、水、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム及びネオンが挙げられる。最も好ましい不活性剤は、単に最も入手が容易で且つ最も安価であるという理由から、水及び窒素である。

20

#### 【0042】

意外なことに、混成ケトンの収率は、2つの型の特定の触媒床を直列に組合せることによって更に改善できることを発見した。

#### 【0043】

反応器の第1床又は第1セクションにおいて、触媒は、磷酸塩又は珪酸塩で処理されたジルコニア、アナターゼ型チタニア、セリア、ランタノイドの酸化物又はそれらの混合物であることができる。磷酸塩の型は、第1族元素の一塩基性、二塩基性又は三塩基性磷酸塩であることができる。例えば、磷酸塩化合物は磷酸水素二カリウム $K_2HPO_4$ 又は磷酸二水素カリウム $KH_2PO_4$ であることができる。好ましい磷酸塩はカリウム又はナトリウムの磷酸塩である。アミンのような有機塩又は遊離酸もこの態様において使用できる。

30

#### 【0044】

反応器の第1(入口)セクションに最も好ましい触媒は、前述のような磷酸水素二カリウムで処理された混合チタニア-ジルコニア触媒である。

#### 【0045】

第1反応器セクション中の温度はどこでも250～450であることができる。第1セクション中の好ましい温度範囲は、混成ケトン及びその構成酸に応じて、300～400である。酢酸と比較的低分子量(例えば炭素数2～5)の別の酸との混合物から生成されるメチルケトンについては、第1セクション中の最も好ましい温度は425未満である。より分岐した、より高分子量の酸については、第1セクション温度の上限はわずかに高く、例えば450以下である。最大収率に必要な正確な温度は、反応器の第1セクション中のより反応ででない酸の転化率が50～90%となるように調整することができる。

40

#### 【0046】

反応器の第2セクションは、より高い温度ゾーン(例えば400～525)に配置することができる。第2反応器セクション中の好ましい温度は450～500であり、460～480が最も好ましい。

#### 【0047】

第2セクションに最も好ましい触媒は、 $KOH$ で処理されたジルコニアである。このセクションに使用できる他の触媒としては、第1族又は第2族の水酸化物、例えば $KOH$ 、 $NaOH$ などで処理されたルチル型チタニア、第4族の他の酸化物、ランタノイドの酸化物、例えば酸化ランタン、酸化セリウム、酸化ネオジム、酸化サマリウムなどが挙げられ

50

る。

**【0048】**

より反応性でない酸の好ましい転化率は、反応器の第1セクションでは50～90%である。反応器中の両方の酸の好ましい全転化率は100%に近いが、一部のより反応性でない酸については50～99%の転化率も使用できる。目的転化率を達成するために、反応器中の毎時空時速度及び温度分布のような他のパラメーターを調整することができる。

**【0049】**

本明細書中で使用する単数形の表現「a」は、1つ又はそれ以上を意味する。

**【0050】**

特に断らない限り、本明細書の記載及び「特許請求の範囲」中に使用した成分の量、分子量のような性質、反応条件などを表す全ての数値は、全ての場合に用語「約」によって修飾されるものと解釈する。従って、そうでないことが示されない限り、以下の記載及び添付した「特許請求の範囲」に示す数値パラメーターは、本発明が得ようとする目的の性質によって異なり得る近似値である。最低限でも、各数値パラメーターの解釈は少なくとも、報告した有効数字を考慮して、通常の丸めを適用することによって、行うべきである。更に、この開示及び「特許請求の範囲」に記載した範囲は、端点だけでなく、全範囲を具体的に含むものとする。例えば、0～10と記載した範囲は、0と10の間の全ての整数、例えば1、2、3、4など、0と10の間の全ての分数、例えば1.5, 2.3, 4.57, 6.1113など並びに端点0及び10を開示するものとする。

10

**【0051】**

本発明を説明する数値範囲及びパラメーターが近似値であるとしても、具体例に示した数値は、可能な限り正確に報告してある。しかし、いずれの数値も、それらのそれぞれの試験測定値の標準偏差から必然的に生じる若干の誤差を本質的に含む。

20

**【実施例】**

**【0052】**

本発明を更に以下の例によって例証し且つ説明する。

**【0053】**

活性触媒材料、チタニア、ジルコニア並びに混合ジルコニア-チタニアは、商業的供給元、Engelhard及びSaint-Gobain Norproから入手した。分析は、直径が0.53mmの30m Quadrex 007 CW(カーボワックス)キャピラリーカラム及び熱伝導度検出器を装着したVarian 6890+ガスクロマトグラフを用いて行った。

30

**【0054】**

収率は、(得られた生成物のモル数)対(出発原料のモル数)の比と定義する。転化率は、(反応した出発原料のモル数)対(出発原料のモル数)の比と定義する。選択率は、(得られた生成物のモル数)対(反応した出発原料のモル数)の比と定義する。

**【0055】**

**例1 - 触媒の調製**

**触媒A(比較例) - 水酸化カリウムで処理した混合チタニア-ジルコニア**

チタニア40重量%及びジルコニア60重量%を含む触媒材料(表面積86.7m<sup>2</sup>/g)100gを、60において真空下でKOHの10%水溶液100ml中に24時間浸漬した。KOH溶液を排出させ、触媒を脱イオン水100mlで3回洗浄し、130で4時間乾燥させた。

40

**【0056】**

**触媒B - 磷酸カリウムで処理した混合チタニア-ジルコニア**

チタニア40重量%及びジルコニア60重量%を含む触媒材料(表面積86.7m<sup>2</sup>/g)300gを、KOH 13.2g(0.236モル)及びH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 11.5g(0.117モル)を含む水溶液300ml中に常温で12時間浸漬した。溶液を排出させ、触媒を脱イオン水100mlで1回洗浄し、70において真空下で24時間乾燥させた。触媒はK<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 6.9gを獲得した。概算表面被覆率は9.2～13.7%である。

**【0057】**

50

触媒 C (比較例) - 水酸化カリウムで処理したジルコニア

表面積が $5.2\text{ m}^2/\text{g}$ のジルコニア $100\text{ g}$ を、 $60^\circ\text{C}$ において真空下で $\text{KOH}$ の $10\%$ 水溶液 $100\text{ mL}$ 中に $24$ 時間浸漬した。 $\text{KOH}$ 溶液を排出させ、触媒を脱イオン水 $100\text{ mL}$ で $3$ 回洗浄し、 $130^\circ\text{C}$ で $4$ 時間乾燥させた。

【0058】

触媒 D (比較例) - 水酸化カリウムで処理したチタニア

触媒材料として表面積 $4.8\text{ m}^2/\text{g}$ のチタニアを用いた以外は、触媒Cと同じである。

【0059】

触媒 E - 硅酸カリウムで処理したジルコニア

$\text{K}_2\text{SiO}_3$ の $10\%$ 溶液を用いた以外は、触媒Cと同じである。 10

【0060】

触媒 F - 硅酸ナトリウムで処理したジルコニア

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ の $10\%$ 溶液を用いた以外は、触媒Cと同じである。

【0061】

触媒 G - 磷酸カリウムで処理したジルコニア

表面積が $4.8\text{ m}^2/\text{g}$ のジルコニア $100\text{ g}$ を、室温において真空下で、 $\text{KOH}$  4.4 g (0.078モル) 及び $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  4.5 g (0.039モル) を含む水溶液 $100\text{ mL}$ 中に $96$ 時間浸漬した。溶液を排出させ、触媒を脱イオン水 $100\text{ mL}$ で $3$ 回洗浄し、 $130^\circ\text{C}$ において $2$ 時間乾燥させ、 $450^\circ\text{C}$ において $2$ 時間焼成した。触媒は $\text{K}_2\text{HPO}_4$  2.4 g を獲得した。概算表面被覆率は $17.3 \sim 25.9\%$ である。 20

【0062】

触媒 H - 磷酸カリウムで処理した混合チタニア - ジルコニア

チタニア $40$ 重量%及びジルコニア $60$ 重量%を含む触媒材料 $100\text{ g}$ を、室温において真空下で、 $\text{K}_3\text{PO}_4$  4.1 g (19.5ミリモル) を含む水溶液 $100\text{ mL}$ 中に $72$ 時間浸漬した。 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 溶液を排出させ、触媒を脱イオン水 $100\text{ mL}$ で $3$ 回洗浄し、 $130^\circ\text{C}$ において $2$ 時間乾燥させ、 $450^\circ\text{C}$ において $2$ 時間乾燥させた。触媒は $\text{K}_3\text{PO}_4$  2.6 g を獲得した。概算表面被覆率は $15.4 \sim 23.1\%$ である。

【0063】

触媒 I (比較例) - 未処理ジルコニア

商業的供給元からの円柱型の未処理ジルコニア(サイズ $25 \times 25\text{ mm}$ )を、改質を行わずにそのまま用いた。触媒の表面積は $5.2\text{ m}^2/\text{g}$ であった。 30

【0064】

触媒 J (比較例) - 未処理チタニア

商業的供給元からの円柱型の未処理チタニア(サイズ $25 \times 25\text{ mm}$ )を、改質を行わずにそのまま用いた。触媒の表面積は $4.8\text{ m}^2/\text{g}$ であった。

【0065】

触媒 K (比較例) - 未処理混合チタニア - ジルコニア

チタニア $40$ 重量%及びジルコニア $60$ 重量%の市販触媒(表面積 $8.6 \cdot 7\text{ m}^2/\text{g}$ )を、改質を行わずにそのまま用いた。

【0066】

例2 メチルイソプロピルケトンの製造

以下の表Iに記載したランのそれぞれについて、例1からの個々の触媒 $70\text{ mL}$ を直径 $1$ インチのステンレス鋼反応器中に入れた。触媒床の底部及び上部のそれぞれに $10\text{ mL}$ のガラスピーブルを充填した。反応器を電気炉内部で、表Iに示した温度まで加熱した。水 $10$ 重量%を含む、 $3$ つの異なるモル比 $0.25 : 1$ 、 $1 : 1$ 及び $1.6 : 1$ の酢酸とイソ酪酸との混合物を反応器の上部から底部まで、 $170\text{ mL}/\text{h}$ に予熱したラインを通して、 $70\text{ mL}/\text{h}$ の速度で導入した。反応は大気圧で実施した。生成物を、 $0^\circ\text{C}$ に冷却した凝縮器中に $1 \sim 2$ 時間毎に集め、秤量し、GCによって分析した。結果を表Iに要約する。

【0067】

10

20

30

40

【表1】

表1：酢酸及びイソ酢酸からMIPKの調製 統計的期待値より大きい選択率を太字で示す

ラン	触媒	酸のモル比	温度(°C)	空時速度(hr <sup>-1</sup> )	イソ酢酸の転化率(%)	イソ酢酸にに基づくMIPKの選択率(%)	イソ酢酸にに基づくMIPKの収率(%)	酢酸の転化率(%)	酢酸にに基づくMIPKの選択率(%)	イソ酢酸にに基づくMIPKの選択率(%)	イソ酢酸にに基づくMIPKの統計的期待値(%)	選択率の統計的期待値からの偏差(%)	酢酸にに基づくMIPKの選択率の統計的期待値(%)	イソ酢酸にに基づくMIPKの選択率の統計的期待値(%)	選択率の統計的期待値からの偏差(%)	偏率の和(%)
1	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	0.25	425	2	29.7	18.6	62.7	91.5	72.5	79.2	20	80	42.7	-0.8	41.9	
2	ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	0.25	425	2	66.7	20.5	30.3	99.1	81.8	82.5	20	80	10.3	2.5	12.9	
3	ZrO <sub>2</sub>	0.25	425	2	55.4	18.9	33.7	97.9	75.7	77.3	20	80	13.7	-2.7	11.1	
4	TiO <sub>2</sub>	0.25	425	2	43.5	15.5	35.0	90.5	62.1	68.6	20	80	15.0	-11.4	3.6	
5	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /KOH	0.25	425	2	43.8	17.2	38.6	100.0	66.9	66.9	20	80	18.6	-13.1	5.5	
6	TiO <sub>2</sub> /KOH	0.25	425	2	52.4	17.7	33.4	99.0	70.8	71.5	20	80	13.4	-8.5	4.9	
7	ZrO <sub>2</sub> /KOH	0.25	425	2	71.4	16.9	23.3	99.4	67.5	67.9	20	80	3.3	-12.1	-8.9	
8	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.0	375	1	33.4	28.0	83.8	65.6	27.1	41.3	50	50	33.8	-8.7	25.1	
9	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.0	475	4	59.5	49.9	82.6	91.7	48.3	52.7	50	50	32.6	2.7	35.3	
10	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.0	375	1	38.8	38.8	100.0	96.6	38.3	39.7	50	50	50.0	-10.3	39.7	
11	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.0	475	4	61.1	50.9	82.0	97.5	49.3	50.6	50	50	32.0	0.6	32.5	
12	TiO <sub>2</sub> /KOH	1.0	425	2	78.4	49.8	62.8	99.5	49.8	50.0	50	50	12.8	0.0	12.8	
13	TiO <sub>2</sub> /KOH	1.0	525	2	98.1	50.2	51.2	99.8	50.2	50.3	50	50	1.2	0.3	1.5	
14	ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.0	425	0.5	91.9	52.7	57.3	99.8	52.7	52.8	50	50	7.3	2.8	10.1	
15	ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.0	425	2	80.3	40.4	49.8	99.8	40.3	40.4	50	50	-0.2	-9.6	-9.8	
16	ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.0	525	2	99.7	37.6	37.7	99.9	37.6	37.6	50	50	-12.3	-12.4	-24.7	
17	TiO <sub>2</sub>	1.0	425	0.5	66.2	53.3	80.5	93.3	53.2	57.0	50	50	30.5	7.0	37.5	
18	TiO <sub>2</sub>	1.0	525	2	84.3	38.0	44.6	98.0	38.0	38.8	50	50	-5.4	-11.2	-16.6	
19	ZrO <sub>2</sub>	1.0	425	0.5	98.2	46.5	47.4	99.9	46.5	46.5	50	50	-2.6	-3.5	-6.1	
20	ZrO <sub>2</sub>	1.0	525	2	95.0	29.2	30.5	98.8	29.2	29.5	50	50	-19.5	-20.5	-40.0	
21	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.6	425	0.5	93.8	81.3	86.4	99.5	50.4	50.6	62	38	24.7	12.4	37.0	
22	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.6	450	1	91.1	78.3	85.9	98.6	48.9	49.6	62	38	24.2	11.3	35.5	
23	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.6	475	1	97.5	75.6	77.6	99.4	47.2	47.5	62	38	15.8	9.2	25.1	
24	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.6	425	2	58.1	55.4	95.3	85.5	34.3	40.2	62	38	33.6	1.9	35.5	

【0068】

【表2】

表1(続き)：酢酸及びイソ酪酸からのMIPKの調製(統計的期待値より大きい選択率を太字で示す)。

ラン	触媒	酸のモル比	温度(°C)	空時速度(hr <sup>-1</sup> )	イソ酪酸の転化率(%)	イソ酪酸に基づくMIPKの選択率(%)	酢酸の転化率(%)	酢酸に基づくMIPKの選択率(%)	イソ酪酸に基づくMIPKの選択率(%)	酢酸に基づくMIPKの選択率(%)	イソ酪酸に基づくMIPKの選択率の統計的期待値(%)	酢酸に基づくMIPKの選択率の統計的期待値(%)	イソ酪酸に基づくMIPKの選択率の統計的期待値(%)	酢酸に基づくMIPKの選択率の統計的期待値(%)	イソ酪酸に基づくMIPKの選択率の統計的期待値(%)	酢酸に基づくMIPKの選択率の統計的期待値(%)	偏差の和(%)
25	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.6	475	2	87.6	71.4	81.5	99.0	44.6	45.1	62	38	19.8	6.8	26.6	26.6	
26	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.6	525	2	97.7	68.8	70.3	99.9	42.7	42.7	62	38	8.6	4.4	13.0	13.0	
27	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.6	475	1	98.8	76.1	77.0	99.8	47.5	47.6	62	38	15.2	9.3	24.6	24.6	
28	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1.6	475	2	87.5	71.4	81.6	99.6	44.6	44.8	62	38	19.9	6.5	26.4	26.4	
29	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.6	425	0.5	99.8	78.7	78.9	100.0	48.8	48.8	62	38	17.2	10.5	27.7	27.7	
30	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.6	425	2	77.0	62.5	80.2	99.5	38.7	38.9	62	38	18.4	0.6	19.1	19.1	
31	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.6	525	2	99.4	66.1	66.4	99.9	41.0	41.0	62	38	4.7	2.7	7.4	7.4	
32	TiO <sub>2</sub> /KOH	1.6	475	1	99.0	69.9	70.5	99.8	43.6	43.7	62	38	8.9	5.3	14.2	14.2	
33	TiO <sub>2</sub> /KOH	1.6	475	4	80.9	57.9	70.7	98.9	36.2	36.6	62	38	9.1	-1.8	7.3	7.3	
34	ZrO <sub>2</sub> /KOH	1.6	475	1	94.7	65.7	69.2	97.7	41.1	42.0	62	38	7.6	3.6	11.2	11.2	
35	ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.6	475	1	88.1	61.0	69.2	99.8	38.1	38.2	62	38	7.6	-0.2	7.4	7.4	
36	ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	1.6	475	2	54.4	47.3	87.0	90.0	29.5	32.8	62	38	25.4	-5.6	19.8	19.8	
37	ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1.6	475	1	88.1	65.5	73.9	97.4	40.9	42.0	62	38	12.3	3.6	15.9	15.9	
38	ZrO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	1.6	475	1	92.0	63.8	69.1	98.6	39.8	40.4	62	38	7.5	2.0	9.5	9.5	
39	ZrO <sub>2</sub>	1.6	475	1	88.6	45.2	50.6	98.5	28.2	28.6	62	38	-11.0	-9.8	-20.8	-20.8	
40	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>	1.6	450	1	83.2	53.0	62.5	93.2	33.1	35.5	62	38	0.9	-2.9	-2.0	-2.0	
41	TiO <sub>2</sub>	1.6	475	1	95.7	22.2	23.2	88.3	13.9	15.7	62	38	-38.4	-22.7	-61.1	-61.1	

## 【0069】

通常、より反応性の酸はもう一方の酸であるより反応性でない酸よりもむしろそれ自体と反応する傾向があるので、より反応性の酸に基づく混成ケトンへの選択率は統計的期待値よりも低い。表Iに示す例において、酢酸はより反応性であり、MIPKよりもアセト

ンを多く生成する。酢酸に基づくMIPKの選択率の偏差は、多くの比較触媒、ZrO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>/KOH、TiO<sub>2</sub>/KOH（表I中のラン3～4、6～7、12～20、33及び39～41参照）に関して負の値である。意外なことに、ZrO<sub>2</sub>については、特にZrO<sub>2</sub>とTiO<sub>2</sub>との混合物については、磷酸塩又は珪酸塩処理が、混成ケトンMIPKへの選択率を改善するのに非常に有用な方法である（表Iのラン2、9、21～28及び37～38参照）。酢酸及びイソ酪酸の両者に基づく選択率は、磷酸塩又は珪酸塩で処理されたZrO<sub>2</sub>及びZrO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub>に関しては期待値より大きい。本発明において発見した触媒を用いると、混成ケトンの生成に費やされる両カルボン酸の量がより少ないので、混成ケトンをより経済的に生成できる。

【0070】

10

### 例3 - メチルイソブチルケトン（MIBK）の製造

水10重量%を含む、モル比1:1の酢酸とイソ酪酸との混合物を反応器の上部から底部まで、170℃に予熱したラインを通して、70ml/時の速度で導入した以外は、例1からの触媒Bを用いて例2を繰り返した。反応は大気圧で実施した。生成物を、0℃に冷却した凝縮器中に1～2時間毎に集め、秤量し、GCによって分析した。この実験を異なる温度で2回実施した。結果を以下の表IIに要約する。

【0071】

20

### 例4（比較例）

例1からの触媒Aを用いた以外は、例3を繰り返した。この実験を2回実施した。結果を以下の表IIに要約する。

【0072】

【表3】

例 No.	ラン ク	触媒	上部 温度 (°C)	底部 温度 (°C)	イソ酪酸ベース		酪酸ベース			物質 収支 (%)	GCアカウンタ ビリティ (%)	水性相 (%)			
					転化率 (%)	MIBK 収率 (%)	MIBK 選択率 (%)	MIBK 転化率 (%)	MIBK 選択率 (%)	アセトン 選択率 (%)					
6	A	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	400	450	73.8	36.5	49.4	99.2	36.5	51.1	51.6	100.1%	99.8	99.3	
6	B	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /K <sub>2</sub> HPo <sub>4</sub>	430	475	93.8	36.9	39.3	99.8	36.9	36.9	45.1	45.2	99.0%	97.1	99.9
7	C	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /KOH	400	450	87.6	31.5	35.9	100.0	31.5	31.5	53.7	53.7	100.0%	98.1	99.8
7	D	TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub> /KOH	420	475	98.8	34.7	35.2	100.0	34.7	34.7	42.5	42.5	96.1%	99.2	99.9

【0073】

表IIから明らかなように、同一反応温度においては、水酸化カリウムの代わりに磷酸塩で処理した触媒を用いることによって、イソ酪酸及び酢酸ベースのいずれでも、MIPK 収率及び選択率は増加させることができる。ランA及びCを参照されたい。更に、ランB

における上部反応器温度はランDの場合よりも高かったが、水酸化カリウムの代わりに磷酸カリウムで処理した混合チタニア・ジルコニア触媒を用いることによって、いずれの酸ベースでも、MIBK収率及び選択率が更に改善されている。

【0074】

例5 2つの触媒床を用いたMIPKの製造

第1触媒である、磷酸水素二カリウム処理で処理したジルコニア酸化物とチタン酸化物との混合物125mlを、直径1インチのステンレス鋼反応器の上部セクションに入れた。第2触媒であるKOH処理ジルコニア125mlを、反応器の底部の第1触媒床のすぐ後に入れた。触媒床の底部及び上部にガラスビーズ10mlを配置した。反応器を電気炉内部で加熱した。

10

【0075】

水10重量%を含む、酢酸とイソ酪酸とのモル比1.9:1の混合物を反応器の上部から底部まで、170℃に予熱したラインを通して、250ml/時の速度で導入した。生成物を、0℃に冷却した凝縮器中に1時間毎に集め、秤量し、GCによって分析した。結果を表IIIに要約する。

【0076】

例6(比較例) - KOH処理ジルコニア触媒を用いたMIPKの製造

KOH処理ジルコニア250mlの床を1つだけ用いた以外は、例5を繰り返した。結果を以下の表IIIに要約する。

20

【0077】

例7(比較例) - K<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>処理混合ジルコニア/チタニア触媒を用いたMIPKの製造

磷酸塩処理混合ジルコニア/チタニア触媒250mlの床を1つだけ用いた以外は、例5を繰り返した。結果を以下の表IIIに要約する。

【0078】

【表4】

表III：種々の触媒を用いた、イソ酪酸及び酢酸に基づくMIPK收率

例 #	触媒	イソ酪酸 転化率 (%)	イソ酪酸に基づく MIPK收率 (%)	酢酸に基づく MIPK收率 (%)	空時速度 (hr <sup>-1</sup> )	反応器出口 の温度 (°C)
5	TiO <sub>2</sub> —ZrO <sub>2</sub> —K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 及び ZrO <sub>2</sub> —KOH	98.8	82.4	43.3	2.15	474
6	ZrO <sub>2</sub> —KOH	99.9	68.7	36.1	2.05	487
7	TiO <sub>2</sub> —ZrO <sub>2</sub> —K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	85.7	76.2	40.1	1.21	464

10

20

30

40

## 【0079】

本発明を、特にその好ましい実施態様に関して詳述したが、当然ながら、本発明の精神及び範囲内において変動及び変更は可能である。

## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/US2006/037146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER INV. C07C45/48 B01J23/02 B01J21/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2 549 508 A (MOTTERN HENRY O) 17 April 1951 (1951-04-17)  column 2; example 1; tables	1-3, 5, 8, 9, 11, 12, 15, 16, 18, 21, 22
A	US 3 944 622 A (OKAMOTO TAKEHIKO ET AL) 16 March 1976 (1976-03-16) claims 1, 5, 6; example 7	
A	GB 1 417 220 A (CHISSO CORP) 10 December 1975 (1975-12-10) claims 1, 11; example 7	
A	US 6 369 276 B1 (WARREN JACK S [US]) 9 April 2002 (2002-04-09) claims 1, 4	
		-/-
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of Box C.	<input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.
* Special categories of cited documents :		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		
*E* earlier document but published on or after the international filing date		
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search  7 February 2007		Date of mailing of the International search report  14/02/2007
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Holzwarth, Arnold

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No PCT/US2006/037146
---

**C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 4 950 763 A (SCHOMMER CHARLES [DE] ET AL) 21 August 1990 (1990-08-21) cited in the application claims 1-3; examples 1,3	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No PCT/US2006/037146
---

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
US 2549508	A	17-04-1951	NONE			
US 3944622	A	16-03-1976	NONE			
GB 1417220	A	10-12-1975	CH DE	601157 A5 2346012 A1		30-06-1978 04-04-1974
US 6369276	B1	09-04-2002	NONE			
US 4950763	A	21-08-1990	CA EP ES JP	1331004 C 0352674 A2 2041906 T3 2073031 A 2834481 B2		26-07-1994 31-01-1990 01-12-1993 13-03-1990 09-12-1998

---

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW,GH,GM,KE,LS,MW,MZ,NA,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,NL,PL,PT,RO,SE,SI,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KM,KN,KP,KR,KZ,LA,L,C,LK,LR,LS,LT,LU,LV,LY,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PG,PH,PL,PT,RO,RS,RU,SC,SD,SE,SG,SK,SL,SM,SV,SY,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VC,VN,ZA,ZM,ZW

(74)代理人 100093665

弁理士 蛭谷 厚志

(72)発明者 イグナチェンコ,アレクセイ ブイ.

アメリカ合衆国,テキサス 75605,ロングビュ,グリーンリーフ ストリート 321

(72)発明者 マニチャン,ミシェル エム.

アメリカ合衆国,コロラド 80634,グリーリー,トゥエンティーサード アベニュー コート  
1223

(72)発明者 リュー,チューファン

アメリカ合衆国,テネシー 37660,キングスポート,フォレスト リッジ ドライブ 10  
36

(72)発明者 ウィドン,カルビン ダブリュ.

アメリカ合衆国,テキサス 77706,ボーモント,バーリントン 6985

F ターム(参考) 4G169 AA03 AA08 BA02A BA04A BA04B BA05A BA05B BA15A BA15B BA36A  
BA36C BB14A BB14B BC01A BC01B BC02A BC02B BC03A BC03B BC08A  
CB07 CB72 DA06 EC02X EC02Y EC03X EE01 FA01 FB14 FB57  
FC08  
4H006 AA02 AC25 AC26 AC44 BA02 BA10 BA30 BA55 BA85 BC31  
4H039 CA62 CD30 CD90