

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 11 月 25 日 (25.11.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/101485 A1

- (51) 国際特許分類: **C07C 45/72**, 45/74, 49/17, 49/04, 45/62, B01J 23/02, 35/10, C07B 61/00
- (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6013 東京都 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 1 3 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/006408
- (22) 国際出願日: 2004 年 5 月 6 日 (06.05.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2003-137370 2003 年 5 月 15 日 (15.05.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱化学株式会社 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) [JP/JP]; 〒108-0014 東京都 港区 芝五丁目 3 3 番 8 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 横山 和之 (YOKOYAMA, Kazuyuki) [JP/JP]; 〒712-8054 岡山県 倉敷市 潮通三丁目 1 0 番地 三菱化学株式会社内 Okayama (JP). 岩出 慎二 (IWADE, Shinji) [JP/JP]; 〒712-8054 岡山県 倉敷市 潮通三丁目 1 0 番地 三菱化学株式会社内 Okayama (JP). 磯谷 真治 (ISO-GAI, Shinji) [JP/JP]; 〒712-8054 岡山県 倉敷市 潮通三丁目 1 0 番地 三菱化学株式会社内 Okayama (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, 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, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING DIACETONE ALCOHOL

(54) 発明の名称: ジアセトンアルコールの製造方法

(57) Abstract: A process for diacetone alcohol production in which a long-term operation is possible. The process comprises producing diacetone alcohol from acetone in the presence of a solid basic catalyst comprising at least (i) a metal hydroxide selected among the hydroxides of alkali metals and the hydroxides of alkaline earth metals and (ii) a binder, and is characterized by using as the solid basic catalyst one in which the volume of pores having a diameter of 0.01 to 1 μ m is 1.8 ml/g or larger.

(57) 要約: 本発明の課題は、長期運転が可能なジアセトンアルコールの製造方法を提供することにある。本発明は、少なくとも (i) アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と (ii) 結合剤からなる固体塩基性触媒の存在下、アセトンからジアセトンアルコールを製造する方法において、固体塩基性触媒として、細孔径 0.01 ~ 1 μ m の細孔容量が 1.8 ml/g 以上であるものを用いることを特徴とするジアセトンアルコールの製造方法に係わる。

WO 2004/101485 A1

明 細 書

ジアセトンアルコールの製造方法

<技術分野>

本発明は、ジアセトンアルコールの製造方法に関する。

<背景技術>

アルデヒド類またはケトン類を縮合して二量体を製造するための触媒としては、アルカリ金属水酸化物及び／またはアルカリ土類金属水酸化物を主体とする固体塩基性触媒が用いられており、初期活性が高くかつ活性低下速度の小さい触媒の製造方法についていくつかの報告がなされている。

例えば、特許文献 1 には、触媒調製の原料として、 $149\mu\text{m}$ 以下の粒径を有する粒子を 30 重量%以上の割合で含有する水酸化バリウム 8 水塩を使用することが記載されている。特許文献 2 には、水酸化バリウム 8 水塩、不活性固体、結合剤および水を混合して得られる成形物を、密閉系で $40\sim 65^{\circ}\text{C}$ 、2 時間以上加熱処理する方法が開示されている。また、特許文献 3 には、水酸化バリウム 8 水塩、不活性固体、結合剤および水を含む混合物を成形して触媒を製造する際に、結合剤と不活性固体とを接触させる前に、結合剤と水酸化バリウム 8 水塩を接触させる方法が開示されている。

しかしながら、これらの方法で製造した触媒を用いてアセトンからジアセトンアルコールを製造した場合、触媒の製造ロットによって、得られる触媒の初期活性や活性低下速度が相当に変化するという問題があった。すなわち、工業的なジアセトンアルコールの製造に際して、ジアセトンアルコールの生産量あるいは触媒の交換頻度がその時々触媒の製造ロットによって変動し、安定操業を阻害される問題があった。この問題に対し、実プラントに導入する以前に、小スケールで触媒を活性試験した後、触媒を選別し実機反応器に導入することが可能であるが、触媒の活性低下速度の測定には、時間がかかるという問題がある。

[特許文献1] 特開昭57-128650号公報

[特許文献2] 特開昭61-259756号公報

[特許文献3] 特開昭63-123440号公報

<発明の開示>

本発明の課題は、長期運転が可能なジアセトンアルコールの製造方法を提供することにある。

本発明者らは上記課題に鑑みて鋭意検討を重ねた結果、特定の細孔分布を有する固体塩基性触媒は、初期活性が高く、かつ、活性の低下速度も小さいことを見出し、本発明に到達した。すなわち、本発明の要旨は、下記(1)～(7)に存する。

(1) 少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤からなる固体塩基性触媒の存在下、アセトンからジアセトンアルコールを製造する方法において、固体塩基性触媒として、細孔径0.01～1 μ mの細孔容量が1.8ml/g以上であるものを用いることを特徴とするジアセトンアルコールの製造方法。

(2) 少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤からなる固体塩基性触媒の存在下、アセトンからジアセトンアルコールを製造する方法において、予め固体塩基性触媒の細孔容量を測定し、細孔径0.01～1 μ mの細孔容量が1.8ml/g以上であるものを選択して反応に用いることを特徴とするジアセトンアルコールの製造方法。

(3) 固体塩基性触媒の細孔容量が、細孔径0.1～1 μ mの細孔容量が0.9ml/g以上、かつ、細孔径0.01～0.1 μ mの細孔容量が0.9ml/g以上であることを特徴とする上記(1)または(2)に記載の製造方法。

(4) 固体塩基性触媒が、水酸化バリウム、結合剤、不活性固体及び水を混合し、密閉下で加熱処理をすることによって得られたものであって、固体塩基性触媒に対する水の割合が40～50重量%、550℃で1時間乾燥させた固体塩基性触媒に占めるアルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属の割合が酸化物換

算で40～55重量%であることを特徴とする上記（1）ないし（3）のいずれかに記載のジアセトンアルコールの製造方法。

（5） 少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤からなり、細孔径0.01～1 μ mの細孔容量が1.8ml/g以上である固体塩基性触媒の存在下、アセトンからジアセトンアルコールを製造し、得られたジアセトンアルコールを脱水反応に供してメシチルオキサイドを得、次いで該メシチルオキサイドを水添触媒の存在下水添し、メチルイソブチルケトンを製造する方法。

（6） 少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤とからなり、細孔径0.01～1 μ mの細孔容量が1.8ml/g以上であることを特徴とする固体塩基性触媒。

（7） アルデヒド類又はケトン類から縮合反応物を製造するためのものであることを特徴とする上記（6）に記載の固体塩基性触媒。

<発明を実施するための最良の形態>

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明のジアセトンアルコールの製造方法は、少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤からなる固体塩基性触媒の存在下、アセトンからジアセトンアルコールを製造する方法において、固体塩基性触媒として、細孔径0.01～1 μ mの細孔容量が1.8ml/g以上であるものを用いることを特徴とする。

本発明に係る固体塩基性触媒は、周知のアセトン等の縮合触媒と同じく、アルカリ金属水酸化物及び／またはアルカリ土類金属水酸化物に不活性固体及び結合剤を配合し、これを水で混練して所望の形状に成形し、必要に応じて加熱処理して固化させることにより製造することができる。

アルカリ金属の水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどが挙げられ、アルカリ土類金属の水酸化物としては、水酸化バリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウムなどが挙げられる。これらのなかでも、アルカリ土

類金属の水酸化物、特に水酸化バリウムが好ましい。水酸化バリウムのなかでも、特に好ましいのは、水酸化バリウム 8 水塩であり、一般にこれを用いると高活性の触媒を製造することができる。

不活性固体としては、タルク、珪藻土、カオリン、酸化チタンなどが挙げられ、好ましくはタルクである。

結合剤としては、ポルトランドセメント、アルミナセメントなどのセメントが挙げられる。

触媒製造に際してのアルカリ金属水酸化物及び／またはアルカリ土類金属水酸化物の配合量は、酸化物換算のアルカリ金属水酸化物及び／またはアルカリ土類金属水酸化物、不活性固体および結合剤の合計に対して、酸化物換算のアルカリ金属水酸化物及び／またはアルカリ土類金属水酸化物が通常 10 重量%以上、好ましくは 40 重量%以上であり、通常 70 重量%以下、好ましくは 50 重量%以下となるようにする。また、不活性固体および結合剤は、いずれも所望の機械的強度が得られる量であればよいが、酸化物換算のアルカリ金属水酸化物及び／またはアルカリ土類金属水酸化物に対し、不活性固体は 60 重量%以下、特に 10 ～ 50 重量%となるようにするのが好ましく、結合剤は 30 ～ 200 重量%、特に 50 ～ 100 重量%となるようにするのが好ましい。

これらの触媒原料を混練するのに用いる水の量は、原料配合物の重量（但し、アルカリ金属水酸化物及び／またはアルカリ土類金属水酸化物は酸化物に換算）に対して添加する水とアルカリ金属水酸化物及び／またはアルカリ土類金属水酸化物の結晶水の合計が 10 ～ 100 重量%となるようにするのが好ましい。混練は任意の装置を用いて行えばよい。混練物は次いで押出成形機で押し出し、一定の長さに切断するのが好ましい。

得られた成形体を加熱処理する場合、通常、密閉された系で、50 ～ 60℃で、2 時間以上、好ましくは 20 ～ 30 時間行われる。この場合、成形体中の水分の揮発を防止するために、成形が終了したら速やかに密閉された系に導入することが好ましい。

このようにして製造された固体塩基性触媒は水の割合が 40 ～ 50 重量%であ

る。固体塩基性触媒中の水分量は、固体塩基性触媒を 550℃まで乾燥させた時の減量から求める。また、550℃で1時間乾燥させた固体塩基性触媒に占めるアルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属の割合が酸化物換算で40～55重量%の範囲であることが好ましい。

本発明では、このようにして得られた固体塩基性触媒のうち、水銀圧入法で求める0.01～1 μm の細孔容量が1.8 ml/g以上である触媒を反応に用いる。細孔径0.01～1 μm の細孔容量が1.8 ml/g以上、好ましくは2.0 ml/g以上であれば、初期活性が高く、触媒活性の低下が小さい。

また更には、細孔径0.1～1 μm の細孔容量が0.9 ml/g以上、かつ、細孔径0.01～0.1 μm の細孔容量が0.9 ml/g以上であることが好ましい。固体塩基性触媒の細孔のうち、細孔径0.01～0.1 μm の細孔容量は活性の低下と相関があり、この範囲の細孔容量が0.9 ml/g以上、好ましくは1.0 ml/g以上と、細孔容量が大きいほど活性の低下が小さい傾向にある。また、細孔径0.1～1 μm の細孔容量は初期活性と相関があり、この範囲の細孔容量が、0.9 ml/g以上、好ましくは1.0 ml/g以上と、細孔容量が大きいほど初期活性が大きくなる傾向がある。

本発明においては、0.01～1 μm の細孔容量が1.8 ml/g以上である触媒の割合は、全触媒量に対して高ければ高い方が良く、本発明において「固体塩基性触媒として、0.01～1 μm の細孔容量が1.8 ml/g以上であるものをを用いる」とは、全触媒量に対して80%以上が「0.01～1 μm の細孔容量が1.8 ml/g以上である触媒」であることを意味し、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。

ジアセトンアルコールの製造に際して、触媒をプラントに導入する前に触媒を分析して本発明で規定する細孔容量を有するものを選別することにより、運転後の触媒性能の変動を推定可能にすることができる。具体的には、触媒の初期活性が高く、かつ活性の低下速度が小さければ、所定の触媒交換時期においても十分な活性を有することができ、予定外の触媒交換を行うことなく安定した操業を行うことができる。すなわち、上記の条件を満たす触媒を事前に選別することで、

長期運転が可能なジアセトンアルコールの製造方法を提供することができる。

上記細孔容量の測定は、水銀圧入法で行えばよい。水銀圧入法を以下に記載する。

- (1) サンプル重量を精秤する。(この値をAとする。)
- (2) ペネトロメーターにサンプルを充填しグリース、キャップを装填し、再度精秤する。(この値をBとする。)
- (3) ポアサイザーで高速排気条件で10分間真空脱気し、10分後の真空度を水銀充填圧とする。
- (4) 大気圧まで戻し、全体重量を精秤する。(この値をCとする。)
- (5) 重量減少量から水銀圧入測定前のサンプル重量を次式 (I) から算出する。

$$A - (B - C) \quad (I)$$

- (6) 再装填し真空度を(3)で得た所定真空度まで減圧し、水銀を充填し細孔容積／細孔径分布を測定する。

工業レベルで大量に触媒を使用する際には、例えば、触媒を反応器に仕込む前に、50～100kgごとに上記測定を行えばよい。

また、0.01～1μmの細孔容量が1.8ml/g以上の条件を満たす触媒を製造するための条件としては、基本的な触媒製造方法は前記の方法により行うことができるが、選択的に本発明の触媒を製造するためには以下の点に留意する必要がある。細孔形成の制御は触媒からの水分蒸発条件で決まるため、触媒間の差異を小さくするためにはできるだけ、触媒製造中の温度とかつ水分蒸発量が触媒間で均一になることが好ましい。特に加熱中の触媒の温度と水分の蒸発ムラは極力小さくする必要がある。さらに混練や成形などの加熱する以前の操作においても、長時間放置するなど不要な水の蒸発は避けた方がよい。この点を実施することで、触媒間の差異の少なく、高活性でかつ低劣化の触媒を製造することができる。

本発明に係る触媒を用いたアルデヒド類またはケトン類の縮合反応は、常法により固定床、流動床または移動床反応装置などを用いて行われる。反応温度は通常0～40℃、好ましくは5～30℃であり、通常固定床なら、空間速度で1～

10 h^{-1} であり、好ましくは $3\sim 5\text{ h}^{-1}$ である。

アセトンからアセトンアルコールを製造する反応に本発明による触媒を用いると、アセトン通液量 $A1$ [アセトン L ／触媒 $k\text{ g}$] のときのジアセトンアルコールの収率を $R1$ [%]、アセトン通液量 $A2$ [アセトン L ／触媒 $k\text{ g}$] のときのジアセトンアルコールの収率を $R2$ [%] とした場合、次式 (I I) で求められる触媒の失活速度 D [%・触媒 $k\text{ g}$ ／アセトン L] が、 0.001 以下、好ましくは 0.0007 以下となり、触媒活性の低下が十分に小さいことが分かる。

$$D = (R1 - R2) / (A2 - A1) \quad (I I)$$

本発明によれば、アルデヒド類やケトン類の縮合反応を長時間にわたり安定して行うことができる。

ジアセトンアルコールを脱水反応させてメシチルオキシドを製造するための脱水触媒としては、リン酸、硫酸、亜リン酸、ポリリン酸を用いることができる。反応活性の点で、硫酸、亜リン酸、ポリリン酸が好ましい。これら触媒の使用量は通常 0.5% 以上、好ましくは 1% 以上であり、通常 10% 以下、好ましくは 5% 以下である。反応温度は通常、 100°C 以上であり、通常 160°C 以下、好ましくは 130°C 以下である。また反応時間は、 $0.5\sim 3$ 時間の範囲から選ばれる。また反応形式については、回分式、連続式のいずれも採用することができる。

得られたメシチルオキシドを水添してメチルイソブチルケトンを得る方法として、水添触媒は、ニッケル、銅－クロム等の非貴金属系あるいはパラジウム、白金、ロジウム等の貴金属系触媒を用いることができる。非貴金属系は廉価であって比較的被毒しにくいだが、反応選択性が悪く、カルボニル基の水添によるアルコールの副生が多いため、選択性が高い貴金属系触媒が好ましい。貴金属系触媒は例えば、ロジウム、ルテニウム、白金、パラジウム、オスミウム等の中の1種または2種以上を組み合わせたもの、あるいはこれらを担体に担持させたものを用いることができる。上記の担体としては、例えばアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ、活性炭、カーボンブラック、珪藻土、セライト等を用いることができる。好ましくはパラジウム－活性炭である。反応温度は通常 80°C 以上、好ましくは

100℃以上であり、通常200℃以下、好ましくは160℃以下である。水素圧は通常0.1MPa/G以上、好ましくは0.5MPa/G以上であり、通常5MPa/G以下、好ましくは2MPa/G以下である。反応器はまた反応形式については、回分式、連続式のいずれも採用することができる。連続式で有れば、固定床、流動床のいずれでも良い。

<実施例>

以下に本発明の実施例について具体的に説明する。

<実施例1～16、比較例1～3>

<触媒の製造>

双腕型ニーダーで、粉碎した水酸化バリウム8重量部と水12重量部を混練した。次にポルトランドセメント20重量部を加えて混練し、最後にタルク7重量部を加えて混練した。その後、押出機により径1.5mm×長さ1～4mmのペレットに成形した。得られた成形物を金属トレイの上に均等に敷き、トレイを密閉容器に入れた。成形物を密閉状態で55℃の恒温槽内で25時間保持した後、室温まで放冷した。

得られた触媒のうち、8メッシュと16メッシュの篩を用いてふるいわけし、2つの篩いの間のものをアセトンの縮合反応に用いた。

縮合反応に用いる触媒の細孔容量は、水銀圧入法で測定した。また、触媒を550℃で乾燥させて、触媒中の水分量を求めた。さらに、550℃で1時間乾燥させた触媒中のバリウムの割合を酸化バリウム換算して求めた。細孔容量、組成を表-1に示す。

<アセトンの縮合反応>

1インチのジャケット付き反応管に表-1に示す固体塩基性触媒15g(15mL)を詰めて、10℃で、水分濃度1.3wt%のアセトンをアップフローで150mL/hrの速度で流通させ、反応を行った。

アセトンの流通を開始してから48時間後の反応器出口でのジアセトンアルコール(以下「DAA」と略記する)収率を初期活性とし、その結果を表-1に示

す。

触媒の失活速度は $(R_1 - R_2) / (A_2 - A_1)$ で求められ、ここでは、 R_1 はアセトン流液量 $A_1 = 480$ (L/触媒 kg) (150 mL/hr の流速でアセトンを 48 時間流通させた時点) における DAA の収率 (%), R_2 はアセトン流液量 $A_2 = 5000$ (L/触媒 kg) (150 mL/hr の流速でアセトンを 500 時間流通させた時点) における DAA の収率 (%) から求めた。結果を表 1 に示す。

表 1

	触媒組成 (重量%)		細孔容積 (ml / g)				初期活性 (%)	失活速度 (%・触媒 kg/アセトン L)
	バリウム*	水	0.01~0.1 μm	0.1~1 μm	0.01~1 μm	2.05		
実施例 1	46.7	42.3	0.84	1.21	2.05	2.05	13.9	0.00070
実施例 2	46.0	42.1	0.94	1.34	2.28	2.28	15.0	0.00088
実施例 3	46.1	42.6	1.07	1.30	2.37	2.37	14.7	0.00048
実施例 4	43.0	41.6	1.01	1.21	2.22	2.22	14.5	0.00071
実施例 5	44.5	41.8	0.96	1.15	2.11	2.11	14.3	0.00069
実施例 6	44.5	42.7	1.06	1.17	2.23	2.23	14.4	0.00048
実施例 7	45.5	42.1	0.83	1.22	2.05	2.05	14.9	0.00082
実施例 8	45.1	42.4	0.82	1.30	2.12	2.12	14.4	0.00070
実施例 9	45.5	44.0	1.16	1.59	2.75	2.75	15.1	0.00050
実施例 10	46.6	43.4	1.10	1.77	2.87	2.87	15.7	0.00057
実施例 11	46.8	43.5	1.20	1.57	2.77	2.77	15.3	0.00039
実施例 12	47.1	43.7	1.11	1.56	2.67	2.67	14.9	0.00051
実施例 13	48.7	44.7	0.99	1.21	2.20	2.20	13.8	0.00058
実施例 14	48.3	44.3	1.00	1.11	2.11	2.11	14.7	0.00063
実施例 15	48.8	44.7	1.06	1.19	2.25	2.25	14.6	0.00047
実施例 16	48.5	43.6	1.00	1.09	2.09	2.09	14.5	0.00069
比較例 1	45.0	41.4	0.82	0.88	1.70	1.70	14.1	0.00106
比較例 2	44.3	42.5	0.74	0.91	1.65	1.65	12.9	0.00102
比較例 3	45.1	42.3	0.71	0.86	1.57	1.57	13.8	0.00114

*バリウムは、酸化バリウム換算。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2003年5月15日出願の日本特許出願（特願2003-137370）に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

<産業上の利用可能性>

本発明により、長期運転が可能なジアセトンアルコールの製造方法を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤からなる固体塩基性触媒の存在下、アセトンからジアセトンアルコールを製造する方法において、固体塩基性触媒として、細孔径0.01～1 μm の細孔容量が1.8 ml/g以上であるものを用いることを特徴とするジアセトンアルコールの製造方法。

2. 少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤からなる固体塩基性触媒の存在下、アセトンからジアセトンアルコールを製造する方法において、予め固体塩基性触媒の細孔容量を測定し、細孔径0.01～1 μm の細孔容量が1.8 ml/g以上であるものを選択して反応に用いることを特徴とするジアセトンアルコールの製造方法。

3. 固体塩基性触媒の細孔容量が、細孔径0.1～1 μm の細孔容量が0.9 ml/g以上、かつ、細孔径0.01～0.1 μm の細孔容量が0.9 ml/g以上であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項記載の製造方法。

4. 固体塩基性触媒が、水酸化バリウム、結合剤、不活性固体及び水を混合し、密閉下で加熱処理をすることによって得られたものであって、固体塩基性触媒に対する水の割合が40～50重量%、550℃で1時間乾燥させた固体塩基性触媒に占めるアルカリ金属及び／またはアルカリ土類金属の割合が酸化物換算で40～55重量%であることを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載のジアセトンアルコールの製造方法。

5. 少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤からなり、細孔径0.01～1 μm の

細孔容量が 1.8 ml/g 以上である固体塩基性触媒の存在下、アセトンからジアセトンアルコールを製造し、得られたジアセトンアルコールを脱水反応に供してメシチルオキサイドを得、次いで該メシチルオキサイドを水添触媒の存在下水添し、メチルイソブチルケトンを製造する方法。

6. 少なくとも(i)アルカリ金属水酸化物およびアルカリ土類金属水酸化物から選ばれた金属水酸化物と(ii)結合剤とからなり、細孔径 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の細孔容量が 1.8 ml/g 以上であることを特徴とする固体塩基性触媒。

7. アルデヒド類又はケトン類から縮合反応物を製造するためのものであることを特徴とする請求の範囲第6項記載の固体塩基性触媒。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/006408

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C07C45/72, 45/74, 49/17, 49/04, 45/62, B01J23/02, 35/10, C07B61/00 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) Int.Cl ⁷ C07C45/72, 45/74, 49/17, 49/04, 45/62, B01J23/02, 35/10, C07B61/00 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 practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-259756 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 18 November, 1986 (18.11.86), (Family: none)	1-7
A	JP 63-123440 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 27 May, 1988 (27.05.88), (Family: none)	1-7
A	JP 11-228464 A (Mitsui Chemicals, Inc.), 24 August, 1999 (24.08.99), (Family: none)	1-7
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search 30 July, 2004 (30.07.04)		Date of mailing of the international search report 17 August, 2004 (17.08.04)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C45/72, 45/74, 49/17, 49/04, 45/62,
B01J23/02, 35/10, C07B61/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C07C45/72, 45/74, 49/17, 49/04, 45/62
B01J23/02, 35/10, C07B61/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 61-259756 A (三菱化成工業株式会社), 1986. 11. 18 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 63-123440 A (三菱化成工業株式会社), 1988. 05. 27 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 11-228464 A (三井化学株式会社), 1999. 08. 24 (ファミリーなし)	1-7

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

30. 07. 2004

国際調査報告の発送日

17. 8. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松本 直子

4H

9546

電話番号 03-3581-1101 内線 3443