

(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2009-509728

(P2009-509728A)

(43) 公表日 平成21年3月12日(2009.3.12)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>B 0 1 J</b> 23/04 (2006.01)	B 0 1 J 23/04 Z	4 G 1 6 9
<b>C 0 7 C</b> 45/45 (2006.01)	C 0 7 C 45/45	4 H 0 0 6
<b>C 0 7 C</b> 49/04 (2006.01)	C 0 7 C 49/04 A	4 H 0 3 9
<b>C 0 7 B</b> 61/00 (2006.01)	C 0 7 B 61/00 3 0 0	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2008-532461 (P2008-532461)	(71) 出願人	594055158
(86) (22) 出願日	平成18年9月22日 (2006. 9. 22)		イーストマン ケミカル カンパニー
(85) 翻訳文提出日	平成20年5月21日 (2008. 5. 21)		アメリカ合衆国 3 7 6 6 2 テネシー州
(86) 国際出願番号	PCT/US2006/037145		キングスポート ウイルコックス ドラ
(87) 国際公開番号	W02007/038370		イブ サウス 2 0 0
(87) 国際公開日	平成19年4月5日 (2007. 4. 5)	(74) 代理人	100099759
(31) 優先権主張番号	60/719, 873		弁理士 青木 篤
(32) 優先日	平成17年9月23日 (2005. 9. 23)	(74) 代理人	100077517
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 石田 敬
		(74) 代理人	100087413
			弁理士 古賀 哲次
		(74) 代理人	100102990
			弁理士 小林 良博
		(74) 代理人	100128495
			弁理士 出野 知

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メチルイソプロピルケトン製造用触媒

## (57) 【要約】

元素周期律表の第 1 族又は第 2 族金属の水酸化物又はその塩で処理された、アルミニウム及びチタンの酸化物を含む、メチルイソプロピルケトンの製造用触媒。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

元素周期律表の第 1 族もしくは第 2 族金属の水酸化物又はその塩で処理された、二酸化チタン及び酸化アルミニウムの混合物を含んでなるカルボン酸からケトンを製造する触媒。

**【請求項 2】**

50 重量 % までの二酸化チタンを含む請求項 1 に記載の触媒。

**【請求項 3】**

二酸化チタンを約 40 重量 % 含む請求項 1 に記載の触媒。

**【請求項 4】**

酸化アルミニウムを少なくとも 50 重量 % 含む請求項 1 に記載の触媒。

**【請求項 5】**

酸化アルミニウムを約 60 重量 % 含む請求項 1 に記載の触媒。

**【請求項 6】**

元素周期律表の第 1 族又は第 2 族金属の水酸化物が K O H である請求項 1 に記載の触媒。

**【請求項 7】**

1 種又はそれ以上のカルボン酸を、ケトンを生成するのに有効な条件で、元素周期律表の第 1 族もしくは第 2 族金属の水酸化物又はその塩で処理された、二酸化チタン及び酸化アルミニウムの混合物を含む触媒と接触させる工程を含んでなるケトンを製造する方法。

**【請求項 8】**

前記カルボン酸が酢酸及びイソ酪酸を含み、そして前記ケトンがメチルイソプロピルケトンである請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 9】**

前記触媒が 50 重量 % までの二酸化チタンを含む請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記触媒が二酸化チタンを約 40 重量 % 含む請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記触媒が酸化アルミニウムを少なくとも 50 重量 % 含む請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 12】**

前記触媒が酸化アルミニウムを約 60 重量 % 含む請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 13】**

元素周期律表の第 1 族又は第 2 族金属の水酸化物が K O H である請求項 7 に記載の方法。

**【請求項 14】**

K O H で処理された二酸化チタン及び酸化アルミニウムの混合物を含む触媒の存在下、メチルイソプロピルケトン生成するのに有効な条件で、酢酸とイソ酪酸を接触させることを含んでなるメチルイソプロピルケトン製造する方法。

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、元素周期律表の第 1 族もしくは第 2 族金属の水酸化物又はその塩で処理された、アルミニウム及びチタン酸化物の混合物を含む新規な触媒組成物に関する。この触媒組成物はカルボン酸からケトン製造するのに特に有用である。

**【背景技術】****【0002】**

カルボン酸のケトンへのケトン化反応は、ほぼ一世紀の間知られている。多くの金属酸化物が、カルボン酸のケトンへの気相転化用触媒として提案されてきた。

**【0003】**

最近では、この工程にチタニア触媒を用いることが特許文献 1 に示唆されている。この

10

20

30

40

50

特許に従えば、明らかに低収率のために、二酸化チタンは触媒組成物の 50 重量% より多い量で使用しなければならない。

【0004】

しかしながら、この触媒には幾つかの不都合がある。チタニアのコストが高い。チタニア触媒はまた、焼結 (coking) に起因して寿命が短いことにより、頻繁に交換する必要がある。通常、その触媒の寿命は 7 週間未満である。

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 4,950,763 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0006】

従って、この技術分野では、より安価でより寿命の長いカルボン酸からケトンへの製造用触媒に対するニーズが存在する。

【課題を解決するための手段】

【0007】

1 つの側面において、本発明はカルボン酸からケトンを製造するための触媒に関する。この触媒は、元素周期律の第 1 族もしくは第 2 族金属の水酸化物又はその塩で処理された二酸化チタンと酸化アルミニウムとの混合物を含んでなる。

【0008】

別の側面において、本発明はケトンを製造する方法に関する。この方法は、1 種又はそれ以上のカルボン酸を、ケトンを生成するのに有効な条件で、元素周期律の第 1 族もしくは第 2 族金属の水酸化物又はその塩で処理された、二酸化チタンと酸化アルミニウムとの混合物を含む触媒と接触させる工程を含んでなる。

20

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

意外にも、酸化アルミニウムと混合した二酸化チタンは、メチルイソプロピルケトン (MIPK) を製造するための触媒として、純粋な二酸化チタンと同様に良好でありうることが見出された。二酸化チタンとの組成物に安価な酸化アルミニウムを用いることによって、触媒全体としてのコストを大幅に低下させることができる。同時にこの新規な触媒の寿命を増大させることができる。

30

【0010】

酸化アルミニウム (アルミナ) と二酸化チタン (チタニア) との混合物は、この技術分野では公知の任意の方法で製造することができる。アルミナ - チタニア混合物はまた、Saint-Gobain Norpro などから購入することもできる。この触媒は様々な濃度でアルミナとチタニアを含むことができる。望ましい濃度としては、触媒組成物の合計重量に基づいて、二酸化チタン 0.1 ~ 50 重量% 及び酸化アルミニウム 50 ~ 99.8 重量% が含まれる。

【0011】

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。

40

【0012】

アルミナ - チタニア混合物は、元素周期律表の第 1 族もしくは第 2 族金属の水酸化物又

50

は塩で変性することができる。好ましい金属には、元素周期律表の第 1 族からのナトリウム、カリウム、セシウム及びリチウム、並びに元素周期律表の第 2 族からのカルシウム、ストロンチウム、バリウム及びマグネシウムが含まれる。第 1 族及び第 2 族のその他の元素 (members) も、同様にケトンを生成させることができるが、それらは、一般にそれほど効果的ではないかもしれない。これら促進剤のより望ましいものには、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム及びバリウムが含まれる。

【0013】

それら金属塩の適当な対イオンには、炭酸塩、酸化物、炭素原子 1 ~ 20 を含むモノ - もしくはポリ - 塩基カルボン酸のカルボン酸塩、硝酸塩、亜硝酸塩又は、力焼条件下で水酸化物又は酸化物に酸化される種々の有機金属化合物 (organometallics) のいずれかが含まれる。

10

【0014】

元素周期律表の第 1 族又は第 2 族の促進剤の組み込みは、幾つかの方法で実施することができる。第一は、適当な溶媒中の交換剤溶液に固体のアルミナ - チタニア混合物を浸漬することによってもたらされる交換である。第二は、幾らかの量の交換剤との初期湿潤技法 (incipient wetness techniques) によるものである。その他の方法には、適当な先駆体とその促進剤からアルミナ - チタニアを同時に共沈させることが含まれる。

【0015】

第 1 族又は第 2 族の促進剤を組み込んだ後、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。

20

【0016】

組み込む方法の如何にかかわらず、最適である交換剤の最大量が存在する。ケトンの製造はその最適量的上又は下のレベルで起こるであろう ; しかしながらケトン、特に混成ケトン (mixed ketones) の製造は、これらのレベルでは最適でない。

【0017】

触媒促進剤の最適レベルはその実際の促進剤に依存する。しかし水酸化カリウムなどの促進剤では、典型的には 0 . 1 ~ 20 重量 % の範囲になる。より望ましいレベルは 0 . 25 ~ 10 重量 % の範囲に認められる。そして最も望ましいレベルは、その触媒組成物の合計重量基準で 0 . 5 ~ 5 重量 % である。

30

【0018】

好ましくは、本発明の触媒組成物は、ケトン化反応に触媒的に活性である別の物質、例えば二酸化ジルコニウムなどは 10 重量 % より少ない量で含む。より好ましくは、本触媒組成物は触媒的に活性なその他の物質を含まない。

【0019】

本発明の触媒組成物は、カルボン酸からケトンを製造するのに特に有用である。本発明の方法は、ケトンを生成するのに有効な条件で、少なくとも 1 種のカルボン酸を前記触媒組成物と接触させる工程を含んでなる。

40

【0020】

本発明の触媒を用いて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 (I a) 及び (I b) :

【0021】

## 【化 1】



10

## 【0022】

[ 式中、 $\text{R}^1$ と $\text{R}^2$ は異なり、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ 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。

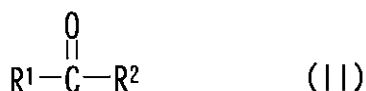
## 【0023】

生成されるケトン は、一般式 (II) :

## 【0024】

## 【化 2】

20



## 【0025】

[ 式中、 $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は式 (Ia) 及び (Ib) の場合と同じである ]  
を有する。 $\text{R}^1$ が $\text{R}^2$ と同一である場合には、ケトンは対称形となる。 $\text{R}^1$ が $\text{R}^2$ と同一でない場合には、ケトンは非対称となる。

30

## 【0026】

$\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ 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  $\text{R}^1$  及び  $\text{R}^2$  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。

## 【0027】

本発明の方法によって対応する酸から得ることができるケトンの例としては、ジエチルケトン、ジ - n - プロピルケトン、ジイソプロピルケトン、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、ノナン - 5 - オン、オクタン - 2 , 7 - ジオン、シクロペンタノン、シクロヘプタノン、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、1 , 2 - ジフェニルアセトン、シクロヘキシルメチルケトン、シクロヘキシルフェニルケトン、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。

40

## 【0028】

接触工程は当業界で知られた任意の反応器で実施することができる。

## 【0029】

反応ゾーンの温度は 250 ~ 550 の範囲とすることができる。温度は 300 ~ 500 の範囲とすることができる。或いは反応温度は 400 ~ 450 の範囲とすることができる。

50

## 【 0 0 3 0 】

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 ~ 8 0 0 p s i が挙げられ、特に 5 0 ~ 1 0 0 p s i が挙げられる。

## 【 0 0 3 1 】

本明細書で用いる「供給速度」とは、システムを通して供給される濃縮反応体の量を指すが、実際に反応領域でどのような形態で存在するかにはよらない。最適の供給速度は温度により直接変化し、温度が高いほど供給速度もそれだけ速くなる。この供給速度は、通常、触媒の体積当たり、時間当たり、濃縮反応体の体積 0 . 1 ~ 1 0 0 の範囲となる。

## 【 0 0 3 2 】

最も好ましい供給速度は、反応を、副反応が支配的になり始めるほど極端な状態にはせず、未反応出発原料の量を最少にするように選ばれる。即ち最も少ない反応性の酸の転化率は、望ましくは 8 5 ~ 9 9 % である。より望ましい範囲は 9 0 ~ 9 8 % である。そして最も望ましい出発酸の転化率は 9 5 ~ 9 7 % である。反応はこれらの限界を超えても起るが、転化率が 8 5 % より低ければ、ほとんど副生物を伴わず優れた全体としてのケトン選択率を与えるが、生成物の回収の間に生成物から未反応出発原料を再循環用に分離するために、更なる、よりコストの嵩む蒸留が必要になる。そして転化率が 9 9 % を超えると、出発原料はもとより、既に生成した生成物をも副生物に転化させる副反応による影響が増加するにつれて、相当な生成物損失を必然的に伴い始める。

## 【 0 0 3 3 】

出発原料の割合を適正に選択することで、反応の全体としての成果を改善することができる。混成生成物の最大量を達成し、同時に 2 種の対称ケトンの生成を最少にするためには、混成ケトン（又は非対称ケトン）（mixed ketone）製造の化学量論は出発カルボン酸類のモル比 1 : 1 を示唆している。しかしながら、実際には、出発酸の一方が他方よりより消耗してよい（expendable）ものであれば、消耗してもよい方の酸をより多く使用することにより、非対称ケトン（asymmetrical ketone）生成物の収率は、消耗してもよい酸がより少ない場合より増大する。

## 【 0 0 3 4 】

従って、使用する出発原料の比率をどのように選択するかということは、全体としての目的物に、これらの統計的限界からの実際の触媒の偏りに、そして副生物をどうするかに依存する。

## 【 0 0 3 5 】

この理由のため、出発カルボン酸の好ましい比率は、一般に、より重要でない物質を多くして 5 : 1 ~ 1 : 1 の範囲である。多量の副生物を共生成させずに、収量を最適にするためのより好ましい範囲は 3 : 1 ~ 1 : 1 である。そして出発カルボン酸の最も好ましい範囲は 2 : 1 ~ 1 : 1 である。後者の場合には、非対称ケトンの選択率は、受け入れ難いほど多量の副生物を生成させることがなく、良好である。

## 【 0 0 3 6 】

カルボン酸は 5 0 重量 % 以下の水と共に反応器に供給できる。水は、触媒上のコークス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。

## 【 0 0 3 7 】

触媒の活性及び / 又は選択率がコークス化によって低下する場合には、触媒は、 0 . 1 ~ 1 0 0 % 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。好ましい範囲は酸素 1 ~ 2 0 % であり、より好ましい範囲は酸素 3 ~ 1 0 % 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希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。

## 【 0 0 3 8 】

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。偶然の一致ではあるが、これらは、再生用酸化体は存在していないとはいえ、ケトン化反応の起る温度に類似している。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。

#### 【0039】

この処理は、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。アルミナ - チタニア材料の固有強度 (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。

10

#### 【0040】

再生プロセスの間に使用する適当な不活性剤には、水、窒素、二酸化炭素、アルゴン、ヘリウム及びネオンが含まれる。最も好ましい不活性化剤は、単に最も入手しやすく、最も安価であるので、水及び窒素である。

#### 【0041】

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。

#### 【0042】

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。

20

#### 【0043】

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。

30

#### 【実施例】

#### 【0044】

本発明を更に以下の例によって例証し且つ説明する。

#### 【0045】

活性触媒材料、チタニア及びアルミナは、商業的供給元から入手した。分析は、直径が 0.53 mm の 30 m 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。

40

#### 【0046】

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。

#### 【0047】

##### 例 1

チタニア 40 重量 % 及びアルミナ 60 重量 % を含む触媒材料 100 g を、60 において真空下で KOH の 10 % 水溶液 100 ml 中に 24 時間浸漬した。KOH 溶液を排出した。触媒を脱イオン水 100 ml で 3 回洗浄し、130 で 4 時間乾燥させた。

#### 【0048】

50

得られた触媒 70 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 ml のガラスビーズを充填した。反応器を電気炉内部で加熱した。水 10 重量 % を含む、モル比 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 に予熱したラインを通して、70 ml / 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 ~ 2 時間毎に集め、秤量し、GC によって分析した。結果を以下の表 I に要約する。

【 0 0 4 9 】



【表 1】

表 1 : KOH処理チタニア-アルミナ触媒によるイソ酪酸に対する酢酸のモル比1.6でのMIPK実験

温度 (°C)	イソ酪酸基準 (%)						酢酸基準 (%)				物質収支 (%)	GC計算 (%)	
	転化率	MIPK 収率	MIPK 選択率	DIPK 収率	DIPK 選択率	転化率	MIPK 収率	MIPK 選択率	アセトン 収率	アセトン 選択率		有機相	水性相
450	83.0	67.8	80.8	12.2	14.5	99.6	42.3	42.5	51.6	51.8	97.1	98.8	99.1
475	93.0	66.6	71.3	16.3	17.5	100.0	41.6	41.6	49.1	49.1	92.6	97.1	99.3
475	92.5	65.3	70.6	15.5	16.8	100.0	40.8	40.8	47.9	47.9	91.1	97.1	99.2
475	91.2	69.8	76.6	16.5	18.2	100.0	43.6	43.6	51.9	51.9	97.4	97.9	99.1
500	99.5	64.7	65.0	18.5	18.6	100.0	40.4	40.4	43.3	43.3	90.5	94.9	99.6

10

20

30

40

【0050】

例 2 (比較例)

100%チタニアを含む触媒以外は例1を繰り返した。この例の空時速度 (space time velocity) は  $1.0 \text{ hr}^{-1}$  であった。結果は以下の表IIに要約する。

50

【 0 0 5 1 】

【 表 2 】

表II：KOH処理チタニア触媒によるイソ酪酸に対する酢酸のモル比1.6でのMIPK実験

温度 (°C)	イソ酪酸基準 (%)					酢酸基準 (%)					物質収支 (%)	GC計算 (%)	
	転化率	MIPK 収率	MIPK 選択率	DIPK 収率	DIPK 選択率	転化率	MIPK 収率	MIPK 選択率	アセトン 収率	アセトン 選択率		有機相	水性相
475	96.8	60.0	61.8	14.8	34.8	99.6	37.5	37.6	12.8	31.7	84.1	94.2	100.0
475	94.4	67.2	70.9	13.2	29.7	99.4	42.0	42.2	15.7	46.6	89.2	97.4	99.9
475	93.4	65.4	69.7	12.0	28.5	99.3	40.9	41.2	15.1	40.7	86.3	97.1	100.0
475	98.7	63.8	64.5	18.8	40.6	99.6	39.8	40.0	12.2	32.4	76.2	95.8	99.6

10

20

30

40

【 0 0 5 2 】

上記表I及びIIに示すように、触媒がアルミナ60重量%及びチタニア（アナターゼ型）40重量%から構成された場合には、触媒の寿命は、純粋なチタニア（アナターゼ型）

50

に比較して、ほぼ2倍に増大した。M I P Kの収率は低下しなかった（いくつかの場合にはむしろ僅かに増大した）。両方の触媒とも米国特許第4,950,763号に記載の方法と同じ方法で第1族金属水酸化物で処理した。従って、触媒の前記改良は酸化アルミニウムの存在に帰固するものであるに違いない。

【0053】

酸化アルミニウムは酸化チタンより安価であるので、より長い寿命を有する安価な触媒を達成した。

【0054】

本発明を、特にその好ましい実施態様に関して記述したが、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/US2006/037145
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. C07C45/48 B01J23/02 B01J21/06		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> 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		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HARLE V ET AL: "Catalysis assisted characterizations of nanosized TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> mixtures obtained in molten alkali metal nitrates - Effect of the metal precursor" APPLIED CATALYSIS A: GENERAL, ELSEVIER SCIENCE, AMSTERDAM, NL, vol. 196, no. 2, 10 April 2000 (2000-04-10), pages 261-269, XP004272284 ISSN: 0926-860X abstract paragraph [03.2]; tables 1-3 ----- -/--	1,2
<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 *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		Date of mailing of the international search report
7 February 2007		15/02/2007
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/US2006/037145

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

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ABRAHAMS I ET AL: "Lithium ion conductivity and thermal behaviour of glasses and crystallised glasses in the system Li2O-Al2O3-TiO2-P2O5" SOLID STATE IONICS, NORTH HOLLAND PUB: COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 134, no. 3-4, 2 October 2000 (2000-10-02), pages 249-257, XP004238093 ISSN: 0167-2738 abstract paragraph [02.1]; table 1	1,2
X	US 6 369 276 B1 (WARREN JACK S [US]) 9 April 2002 (2002-04-09) claims 1-4	1,6-14
X	US 4 950 763 A (SCHOMMER CHARLES [DE] ET AL) 21 August 1990 (1990-08-21) cited in the application claims 1-3; example 1	1-14
A	US 6 265 618 B1 (ZOELLER JOSEPH ROBERT [US] ET AL) 24 July 2001 (2001-07-24) claims 9,10	

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

Information on patent family members

International application No

PCT/US2006/037145

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6369276	B1	09-04-2002	NONE	
US 4950763	A	21-08-1990	CA 1331004 C EP 0352674 A2 ES 2041906 T3 JP 2073031 A JP 2834481 B2	26-07-1994 31-01-1990 01-12-1993 13-03-1990 09-12-1998
US 6265618	B1	24-07-2001	WO 0206198 A2	24-01-2002

## 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, LC, 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 蛸谷 厚志

(72)発明者 イグナチenko, アレクセイ ブイ .

アメリカ合衆国, テキサス 7 5 6 0 5 , ロングビュー , グリーンリーフ ストリート 3 2 1

(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 8 0 6 3 4 , グリーリー , トゥエンティースード アベニュー コート  
1 2 2 3

F ターム(参考) 4G169 AA02 AA08 BA01A BA01B BA04A BA04B BB05C BC01A BC01B BC03A

BC03B BC03C BC08A CB72 DA06 FA01 FB14 FC08

4H006 AA02 AC44 BA09 BA10 BA30 BB31 BC32

4H039 CA62 CL25