

明細書

[発明の名称]

アセチレン化合物の製造方法

[技術分野]

5 [0001]

本発明は、アレン化合物を異性化させてアセチレン化合物を製造する方法に関する。

[背景技術]

[0002]

10 アレン化合物をアセチレン化合物に異性化する方法として、特開平2-290831号公報には、γ-アルミナに炭酸カリウムが担持されてなる触媒の存在下でプロパジエンを反応させて、メチルアセチレンを製造する方法が記載されている。

[発明が解決しようとする課題]

[0003]

15 しかし、特開平2-290831号公報に記載のような従来の製造方法は、二酸化炭素が存在するとアレン化合物の転化率や、触媒活性の持続性の点で、必ずしも満足できるものではない。例えば、ケトン化合物の脱水反応によって得られるアレン化合物を原料として用いる場合、この原料（アレン化合物）には、脱水反応によっ
20 性の持続性の問題が顕著に現れる。

また、原料（アレン化合物）に二酸化炭素が含まれないようにするには、煩雑な操作が必要となり、製造工程数の増加やコストアップにもつながる。

[0004]

25 本発明の課題は、上記のように二酸化炭素が存在する条件下であっても触媒活性を安定に維持することができ、アレン化合物を高転化率で異性化して、良好な選択率で安定してアセチレン化合物を製造する方法を提供することである。

[課題を解決するための手段]

[0005]

本発明者は、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った結果、以下の構成からな

る解決手段を見出し、本発明を完成するに至った。

(1) アルミナ担体にアルカリ金属化合物が担持された触媒の存在下、アレン化合物および二酸化炭素を含有する混合物中のアレン化合物を異性化させるアセチレン化合物の製造方法であって、1時間あたりに供給される前記二酸化炭素のモル数
5 に対して、触媒に含まれるアルカリ金属元素が10倍モル以上となる触媒を使用する、アセチレン化合物の製造方法。

(2) 前記混合物が、ケトン化合物の脱水反応によって得られるものである、(1)に記載の製造方法。

(3) 前記ケトン化合物が、アセトンである、(2)に記載の製造方法。

10 (4) 前記触媒が、アルミナ担体を、アルカリ金属化合物を含む溶液で接触処理した後、焼成して得られるものである、(1)～(3)のいずれかに記載の製造方法。

(5) 前記アルカリ金属化合物が、カリウム化合物およびセシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物である、(1)～(4)のいずれかに記載の製造方法。
15

(6) アレン化合物がプロパジエンであり、アセチレン化合物がメチルアセチレンである、(1)～(5)のいずれかに記載の製造方法。

(7) 上記(6)に記載の製造方法により製造されたメチルアセチレンを、第10族金属化合物、プロトン酸およびホスフィン化合物を含む触媒の存在下、一酸化炭素およびアルコールと反応させることを特徴とする、メタクリル酸エステルの製造方法。
20

[発明を実施するための形態]

[0006]

本発明に係るアセチレン化合物の製造方法(以下、単に「本発明の製造方法」と記載する場合がある)は、アルミナ担体にアルカリ金属化合物が担持されてなる触媒の存在下、アレン化合物および二酸化炭素を含有する混合物中のアレン化合物を異性化させる際に、1時間あたりに供給される二酸化炭素のモル数に対して、触媒に含まれるアルカリ金属元素が10倍モル以上となる量の触媒を使用する。
25

[0007]

本発明の製造方法は、触媒として、アルミナ担体にアルカリ金属化合物が担持されてなる触媒を用いる。アルミナとしては特に限定されず、 γ -アルミナ、 α -アルミナ、 θ -アルミナなどが挙げられる。これらの中でも γ -アルミナが好ましい。 γ -アルミナは容易に入手することができ、特に、高比表面積を有するアルミナを使う場合に、 γ -アルミナは入手しやすい。

アルミナ担体中には、好ましくは50重量%以上、より好ましくは90重量%以上の割合でアルミナが含まれる。アルミナ担体には、さらに、シリカ、ジルコニア、セリア、チタニア、マグネシア、カルシア、イットリア、酸化ガリウムなどが含まれていてもよい。

必要に応じて、これらの酸化物は、2種以上からなる複合酸化物または混合酸化物として用いてもよい。アルミナ担体中に含まれるアルミナは、ベーマイトのように水和水を有するアルミナであってもよい。

[0008]

アルミナ担体の比表面積は、アルカリ金属酸化物の担持量の観点から、好ましくは $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、より好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。比表面積は、窒素吸着法（BET法）で測定して得られる値であり、通常、BET1点法で測定して得られる値である。

[0009]

アルミナ担体中に含まれるアルミナは、好ましくは4.5 nm以上、より好ましくは5.0 nm以上の平均細孔半径を有する。これにより、アセチレン化合物を良好な収率で製造できる。この理由としては、平均細孔半径を4.5 nm以上にする、と、細孔容積が適度に多くなり、細孔内で反応物や生成物、すなわちアレン化合物やアセチレン化合物が拡散し易くなり、反応速度が向上することに起因するものと推察される。アルミナの平均細孔半径の上限値は、好ましくは15 nm、より好ましくは10 nmである。アルミナの平均細孔半径は、水銀圧入法で測定して得られる値である。

アルミナ担体中に含まれるアルミナは、細孔容積が好ましくは 0.40 mL/g 以上、より好ましくは 0.50 mL/g 以上である。アルミナの細孔容積は、好ましくは 2.5 mL/g 以下、より好ましくは 1.5 mL/g 以下である。細孔容積

がこのような範囲を満たすと、上述のように反応速度が向上すると推察され、アセチレン化合物をより良好な収率で製造することができる。アルミナの細孔容積は、水銀圧入法で測定して得られる値である。

[0010]

- 5 アルミナ担体は、アルカリ金属化合物を担持する前に熱処理してもよい。熱処理することによって、アルミナの表面に付着している不純物を除去して表面の活性化を図ることができる。熱処理は、酸化性ガスまたは不活性ガス雰囲気下で行われ、これらを組み合わせて多段階で行ってもよい。酸化性ガスとは、酸化性物質を含む
- 10 性ガスとしては、例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガスなどが挙げられる。

熱処理に使用するガスとしては、窒素ガス、酸素ガス、空気、または窒素ガスと酸素ガスとの混合ガスが好ましい。

[0011]

- 15 熱処理温度は、好ましくは100～600℃である。熱処理時間は、好ましくは1～48時間、より好ましくは2～24時間である。

[0012]

- このようなアルミナ担体に担持されるアルカリ金属化合物としては、例えば、アルカリ金属の酸化物、アルカリ金属のハロゲン化物、アルカリ金属の水酸化物、アルカリ金属の炭酸塩、アルカリ金属の硝酸塩、アルカリ金属の水素化物、アルカリ
- 20 金属アルコキシド、アルカリ金属の酢酸塩などが挙げられる。必要に応じて、これらの2種以上がアルミナに担持されていてもよい。アルカリ金属としては、カリウム、セシウム、リチウム、ナトリウムなどが挙げられる。

- これらのアルカリ金属化合物の中でも、カリウム化合物および／またはセシウム
- 25 化合物が好ましい。さらに、後述するように、アルミナにアルカリ金属化合物を担持した後に焼成することを考慮すると、熱分解性の塩を用いるのが好ましく、炭酸塩または水酸化物がより好ましい。

[0013]

触媒におけるアルカリ金属の担持量としては、触媒1gあたり好ましくは0.0

1～6. 7 mm o 1、より好ましくは0. 1 5～4. 0 mm o 1である。アルカリ金属の担持量は、例えば、誘導結合プラズマ発光分光分析法（以下、「ICP分析法」と記載する場合がある）によって定量できる。

[0014]

- 5 触媒は、成形体として使用するのが好ましく、その形状としては、例えば球形粒状（球状）、円柱状、ペレット状、押出形状、リング形状、ハニカム状、成形後に粉砕分級した適度な大きさの顆粒状などが挙げられる。触媒を、成形後に粉砕分級して適度な大きさの顆粒状にすると、触媒の表面積が大きくなり、アレン化合物との接触面積も大きくなる。
- 10 したがって、アレン化合物が異性化しやすくなり、アセチレン化合物の収率を向上させることができる。

[0015]

- アルミナ担体にアルカリ金属化合物を担持する方法としては、特に限定されないが、例えば、アルカリ金属化合物を含む溶液を用いて接触処理する方法などが挙げられる。このような接触処理としては、例えば含浸、浸漬、混練などが挙げられる。
- 15 含浸は、例えば、蒸発乾固法、ポアフィリング法、インシピエントウェットネス法、平衡吸着法などによって行われる。接触処理において、処理温度は、通常0～100℃、好ましくは0～50℃である。処理圧力は、通常0. 1～1 MP aであり、好ましくは大気圧である。接触処理は、空気雰囲気下、不活性ガス雰囲気下（例えば、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素などの雰囲気下）で行うことができる。これらの雰囲気は、水蒸気を含んでいてもよい。溶液の調製に使用する溶媒としては、水が好ましい。なお、担持方法としては、接触処理に限られず、共沈法なども挙げられる。
- 20

- 蒸発乾固法は、アルミナ担体を、アルカリ金属化合物を含む溶液に浸漬し、常圧または減圧下で加熱乾燥して該金属を担体上に担持させる方法である。また、ポアフィリング法は、担体の細孔容積を測定し、それと同じ容量のアルカリ金属化合物を含む溶液を担体に吸収させた後、常圧または減圧下、常温乾燥または加熱乾燥して、該金属を担体上に担持させる方法である。
- 25

[0016]

触媒は、アルミナ担体にアルカリ金属化合物を担持した後に焼成するのが好ましい。これにより、担持されたアルカリ金属化合物（但し、アルカリ金属の酸化物を除く）をアルカリ金属の酸化物に変換することができる。

[0017]

- 5 焼成は、酸化性ガス、還元性ガスまたは不活性ガス雰囲気下で行うことができ、これらを組み合わせて多段階で行ってもよい。酸化性ガスおよび不活性ガスとしては、上述したアルミナ担体の熱処理で例示したのと同じガスが挙げられる。還元性ガスとは、還元性物質を含むガスを意味し、例えば、水素含有ガス、一酸化炭素含有ガス、炭化水素含有ガスなどが挙げられる。これらの中でも、窒素ガス、酸素ガス、
10 空気、または窒素ガスと酸素ガスとの混合ガスが好ましい。

焼成温度は、好ましくは500～900℃、より好ましくは550～700℃である。

また、焼成時間は、好ましくは0.5～48時間、より好ましくは2～24時間である。

15 [0018]

- 触媒は、焼成の前に乾燥するのが好ましい。焼成のように急激に加熱して水分を除去すると、アルミナ担体内から水分が移動する際に、担持されているアルカリ金属化合物が水分とともに移動してしまい、アルカリ金属化合物の担持状態が不均一になるおそれがある。焼成の前に触媒を乾燥し、焼成前に水分を適度に除去することによって、焼成時におけるアルカリ金属化合物の移動を抑制し、触媒の担持状態を均一にすることができる。

- 乾燥方法としては、従来公知の方法を採用することができる。乾燥温度は、通常、室温から100℃程度であり、圧力は、通常、0.001～1MPaであり、好ましくは大気圧である。乾燥は、空気雰囲気下や、窒素ガス、ヘリウムガス、アルゴンガス、二酸化炭素などの不活性ガス雰囲気下で行うことができる。これらの雰囲気は、水蒸気を含んでいてもよい。

[0019]

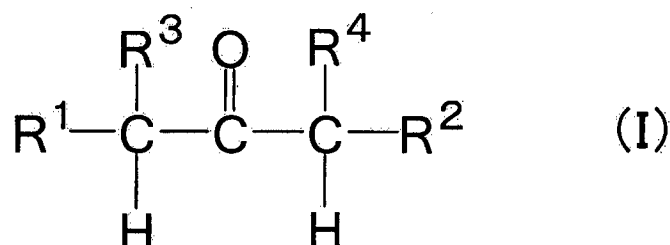
本発明の製造方法では、上述した触媒の存在下、アレン化合物および二酸化炭素を含有する混合物中のアレン化合物を異性化させることによって、アセチレン化合

物を製造する。

[0020]

アレン化合物および二酸化炭素を含有する混合物としては、特に限定されないが、ケトン化合物の脱水反応によって得られるものが好ましい。ケトン化合物としては
5 特に限定されず、例えば、下記の式 (I) および (I I) で示されるケトン化合物が挙げられる。

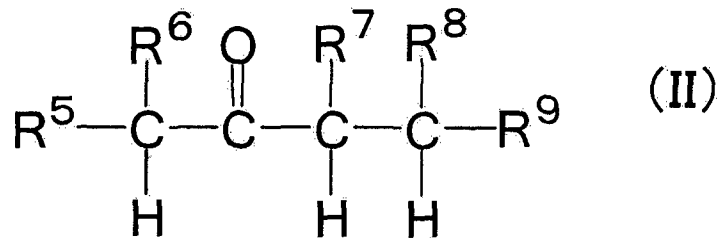
[0021]



[0022]

10 ここで式 (I) 中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 4～10 のアルキルシクロアルキル基またはフェニル基を表すか、あるいは
15 R^1 および R^2 は一緒になって、 R^1 が結合する炭素原子と、 R^2 が結合する炭素原子と、カルボニル基の炭素原子と共に炭素数 5～15 の環を形成し、 R^3 および R^4
は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 のシ
クロアルキル基、炭素数 4～10 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 4～10 の
シクロアルキルアルキル基、炭素数 7～10 のアラルキル基又はフェニル基を表す
か、あるいは R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～6 のアル
キル基、炭素数 4～10 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 4～10 のシクロア
ルキルアルキル基、炭素数 7～10 のアラルキル基またはフェニル基を表し、 R^2
20 および R^4 は一緒になって、 R^2 および R^4 が結合する炭素原子と共に炭素数 3～1
3 の環を形成するか、あるいは R^1 および R^3 は一緒になって、 R^1 および R^3 が結合
する炭素原子と共に炭素数 3～13 の環を形成し、 R^2 および R^4 は一緒になって、
 R^2 および R^4 が結合する炭素原子と共に炭素数 3～13 の環を形成する。

[0023]



[0024]

- 式 (I I) 中、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 4～10 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 4～10 のシクロアルキルアルキル基、炭素数 7～10 のアラルキル基またはフェニル基を表すか、あるいは R^5 、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 4～10 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 4～10 のシクロアルキルアルキル基、炭素数 7～10 のアラルキル基またはフェニル基を表し、 R^8 および R^9 は一緒になって、 R^8 および R^9 が結合する炭素原子と共に炭素数 3～13 の環を形成するか、あるいは R^5 および R^6 は一緒になって、 R^5 および R^6 が結合する炭素原子と共に炭素数 3～13 の環を形成し、 R^7 は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 4～10 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 4～10 のシクロアルキルアルキル基、炭素数 7～10 のアラルキル基またはフェニル基を表し、 R^8 および R^9 は、それぞれ独立して、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 4～10 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 4～10 のシクロアルキルアルキル基、炭素数 7～10 のアラルキル基またはフェニル基を表すか、あるいは R^5 および R^6 は一緒になって、 R^5 および R^6 が結合する炭素原子と共に炭素数 3～13 の環を形成し、 R^7 は、水素原子、炭素数 1～6 のアルキル基、炭素数 3～6 のシクロアルキル基、炭素数 4～10 のアルキルシクロアルキル基、炭素数 4～10 のシクロアルキルアルキル基、炭素数 7～10 のアラルキル基またはフェニル基を表し、 R^8 および R^9 は一緒になって、 R^8 およ

びR⁹が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成する。

[0025]

ケトン化合物(I)および(II)において、炭素数1～6のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル
5 基などが挙げられる。炭素数3～6のアルキル基の場合は、全ての構造異性体を含む。例えば、プロピル基の場合は、n-プロピル基及びイソプロピル基を含み、ブチル基の場合は、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基及びtert-ブチル基を含む。

[0026]

10 ケトン化合物(I)および(II)において、炭素数3～6のシクロアルキル基としては、例えば、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などが挙げられる。

[0027]

ケトン化合物(I)および(II)において、炭素数4～10のアルキルシクロ
15 アルキル基としては、例えば、メチルシクロプロピル基、メチルシクロブチル基、メチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、メチルシクロオクチル基、エチルシクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、エチルシクロオクチル基などが挙げられる。

[0028]

20 ケトン化合物(I)および(II)において、炭素数4～10のシクロアルキルアルキル基としては、例えば、シクロプロピルメチル基、シクロブチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロオクチルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロオクチルエチル基などが挙げられる。

[0029]

25 ケトン化合物(I)および(II)において、炭素数7～10のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、トリルメチル基、フェニルブチル基などが挙げられる。

[0030]

ケトン化合物(I)において、R¹およびR²が一緒になって、R¹が結合する炭

素原子と、 R^2 が結合する炭素原子と、カルボニル基の炭素原子と共に炭素数5～15の環を形成する場合、その環は5～15員環の脂環式炭化水素が好ましく、より好ましくは5～8員環の脂環式炭化水素である。炭素数5～15の環としては、例えば、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロペンタ
5 デカン環などが挙げられる。

[0031]

ケトン化合物(I)において、 R^2 および R^4 が一緒になって、 R^2 および R^4 が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成する場合、および、 R^1 および R^3 が一緒になって、 R^1 および R^3 が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形
10 成する場合のそれぞれにおいて、炭素数3～13の環は3～13員環の脂環式炭化水素が好ましく、より好ましくは3～8員環の脂環式炭化水素である。炭素数3～13の環としては、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペンタン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロトリデカン環などが挙げられる。

[0032]

15 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数4～10のアルキルシクロアルキル基またはフェニル基を表す場合、ケトン化合物(I)としては、例えば、アセトン、1,3-ジフェニル-2-プロパノンなどが挙げられる。

[0033]

R^1 および R^2 は一緒になって、 R^1 が結合する炭素原子と、 R^2 が結合する炭素原子と、それらの炭素原子が結合する炭素原子と共に炭素数5～15の環を形成し、 R^3 および R^4 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数4～10のアルキルシクロアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキルアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基またはフェ
20 ニル基を表す場合、ケトン化合物(I)としては、例えば、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロオクタノンなどが挙げられる。

[0034]

R^1 および R^3 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数4～10のアルキルシクロアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキルアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基またはフェニル基を表し、 R^2 および R^4

は一緒になって、 R^2 および R^4 が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成する場合、ケトン化合物(I)としては、例えば、1-シクロプロピルエタノン、1-シクロプロピル-1-プロパノン、1-シクロヘキシル-1-プロパノンなどが挙げられる。

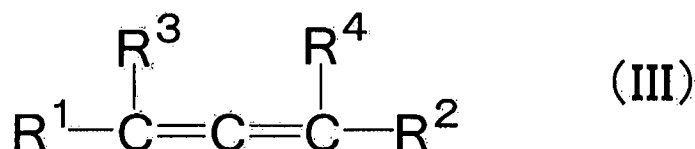
5 [0035]

R^1 および R^3 は一緒になって、 R^1 および R^3 が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成し、 R^2 および R^4 は一緒になって、 R^2 および R^4 が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成する場合、ケトン化合物(I)としては、例えば、ジシクロプロピルケトン、ジシクロヘキシルケトンなどが挙げられる。

10 [0036]

ケトン化合物(I)を脱水反応させることにより、下記式(III)

[0037]



[0038]

15 (式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 および R^4 は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

で示されるアレンが得られる。

[0039]

ケトン化合物(II)において、 R^8 および R^9 は一緒になって、 R^8 および R^9 が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成する場合、および、 R^5 および
20 R^6 は一緒になって、 R^5 および R^6 が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成する場合のそれぞれにおいて、炭素数3～13の環は3～13員環の脂環式炭化水素が好ましく、より好ましくは3～8員環の脂環式炭化水素である。炭素数3～13の環としては、例えば、シクロプロパン環、シクロブタン環、シクロペン

タン環、シクロヘキサン環、シクロオクタン環、シクロトリデカン環などが挙げられる。

[0040]

R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6の
5 アルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数4～10のアルキルシクロ
アルキル基、炭素数4～10のシクロアルキルアルキル基、炭素数7～10のアラ
ルキル基またはフェニル基を表す場合、ケトン化合物(I I)としては、例えば、
2-ブタノン、2-ペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、4-
メチル-2-ペンタノン、4-メチル-3-ペンタノン、2,5-ジメチル-3-
10 -ヘキサノン、5-シクロヘキシル-4-メチル-3-ヘキサノン、3-メチル-
4-フェニル-2-ブタノンなどが挙げられる。

[0041]

R⁵、R⁶およびR⁷は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～6のアルキル
基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数4～10のアルキルシクロアルキル
15 基、炭素数4～10のシクロアルキルアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基
またはフェニル基を表し、R⁸およびR⁹は一緒になって、R⁸およびR⁹が結合する
炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成する場合、ケトン化合物(I I)として
は、例えば、1-シクロプロピル-2-プロパノン、1-シクロヘキシル-2-ブ
ロパノンなどが挙げられる。

20 [0042]

R⁵およびR⁶は一緒になって、R⁵およびR⁶が結合する炭素原子と共に炭素数3
～13の環を形成し、R⁷は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～
6のシクロアルキル基、炭素数4～10のアルキルシクロアルキル基、炭素数4～
10のシクロアルキルアルキル基、炭素数7～10のアラルキル基またはフェニル
25 基を表し、R⁸およびR⁹は、それぞれ独立して、炭素数3～6のシクロアルキル基、
炭素数4～10のアルキルシクロアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキルア
ルキル基、炭素数7～10のアラルキル基またはフェニル基を表す場合、ケトン化
合物(I I)としては、例えば、1-シクロヘキシル-2,3,3-トリフェニル
-1-プロパノンなどが挙げられる。

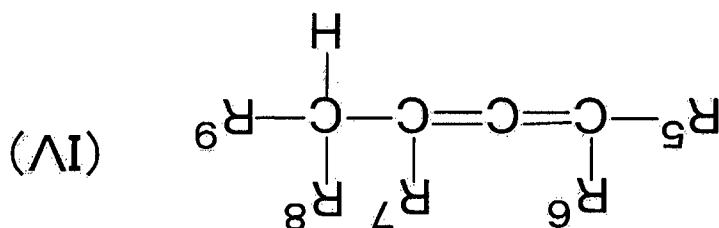
[0043]

R⁵およびR⁶は一緒にあって、R⁵およびR⁶が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成し、R⁷は、水素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数3～6のシクロアルキル基、炭素数4～10のアルキルシクロアルキル基、炭素数4～10のシクロアルキルアルキル基、炭素数7～10のラルキル基またはフェニル基を表し、R⁸およびR⁹は一緒にあって、R⁸およびR⁹が結合する炭素原子と共に炭素数3～13の環を形成する場合、ケトン化合物(11)としては、例えば、1,2-ジシクロヘキシルエタノールなどが挙げられる。

[0044]

10 ケトン化合物(11)を脱水反応させることにより、下記式(1V)

[0045]



[0046]

(式中、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸およびR⁹は、それぞれ前記と同じ意味を表す。)

15 で示されるアレンが得られる。

[0047]

20 これらの中でも、好ましくはアセトレン、2-ブタノレン、2-ペンタノレン、3-ペンタノレンであり、特にアセトレンが、本発明の製造方法において有利に採用される。例えば、ケトン化合物としてアセトレンを用いると、アセトレンの脱水反応によってプロパジエンおよびメチルアセチレンを主成分とする反応混合物が得られる。さらに、反応混合物中には、未反応のアセトレン、水、二酸化炭素、副生成物としてプロパジエンの2量体、メチルアセチレンの2量体などが少量含まれる。この反応混合物を精製して得られるプロパジエンおよび二酸化炭素を含有する混合物を、本発明

の製造方法における出発原料として用いればよい。

[0048]

ケトン化合物の脱水反応は、好ましくは所定の触媒存在下で行われる。反応温度は、好ましくは200～1200℃程度、圧力は、好ましくは0.001～5 MPa程度である。

脱水反応の反応方式としては、例えば、固定床方式、流動床方式、移動床方式などが挙げられる。これらの中でも、好ましくは固定床方式または流動床方式である。固定床方式を採用する場合、ケトン化合物の供給速度は、触媒1 Lあたりのケトン化合物の供給速度 (L/時: 0℃、1気圧換算)、すなわちGHSV (Gas Hourly Space Velocity) で表すと、通常、1～20000 h⁻¹程度である。この脱水反応に用いられる触媒としては、ケイ素と、アルカリ金属元素およびアルカリ土類金属元素からなる群より選ばれる少なくとも1種とを含有する触媒が好ましい。このような触媒としては、例えば、シリカを含む担体に、アルカリ金属元素を含む化合物 (例えば、アルカリ金属元素のハロゲン化物、酸化物、水酸化物、ケイ酸塩など) が担持された触媒などが挙げられる。

[0049]

脱水反応によって得られる反応混合物は、適宜精製した後、ケトン化合物の脱水反応によって得られるアレン化合物および二酸化炭素を含有する混合物として後述の異性化に使用することができる。精製は、例えば蒸留などによって行うことができ、これにより得られる混合物中のアレン化合物に対する二酸化炭素などの不純物の含有量を低減させることができる。

[0050]

混合物中のアレン化合物に対する二酸化炭素の含有量は、アレン化合物と二酸化炭素との合計を100重量%として、好ましくは0.0001～5重量%、より好ましくは0.0001～1重量%、さらに好ましくは0.0001～0.1重量%、最も好ましくは0.0001～0.01重量%である。

[0051]

混合物中のアレン化合物の異性化は、触媒を入れた反応器内に、アレン化合物および二酸化炭素が供給される形式であれば、半回分式および連続式のいずれの方式

で行ってもよい。生産性の観点から、連続式で行うことが好ましい。異性化における温度は、通常、 $-30 \sim 600^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $0 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 200^{\circ}\text{C}$ である。

反応時の圧力は、好ましくは $0.1 \sim 20 \text{ MPa}$ である。

- 5 反応方式は、固定層、移動層および流動層のいずれの流通方式でもよく、好ましくは、固定層流通方式である。固定層流通方式の反応器は、例えば、粒状触媒を所定の部材で保持するタイプの反応器である。触媒は単独で使用してもよいし、反応に実質的に不活性な物質と希釈、混合して使用してもよい。

[0052]

- 10 異性化を連続式で行う場合には、不活性ガスまたは酸化性ガスを原料とともに供給してもよい。不活性ガスおよび酸化性ガスは、上述の通りである。また、連続式の反応においては、例えば液相または気相条件下に固定層方式を採用して異性化を行うのが好ましい。

- 15 触媒重量あたりのアレン化合物の供給速度である重量空間速度 (WHSV) は、好ましくは $0.001 \sim 10000 \text{ h}^{-1}$ 、より好ましくは $0.001 \sim 1000 \text{ h}^{-1}$ 、最も好ましくは $0.005 \sim 500 \text{ h}^{-1}$ である。

[0053]

- 20 異性化においては、希釈剤を使用してもよい。希釈剤としては、例えばメタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、オクタン、プロピレンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素；N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミドなどの非プロトン性極性溶媒などが挙げられ、必要に応じてこれらの2種以上を用いることもできる。これらの中でも、好ましくは脂肪族炭化水素であり、より好ましくはプロパンまたはプロピレンである。

- 25 [0054]

本発明の製造方法において、触媒は、1時間あたりに供給される二酸化炭素の量 (モル数) に対して、触媒に含まれるアルカリ金属元素の10倍モル以上の量で使用される。10倍モル未満の場合、異性化を効率よく進行させることが困難となる。触媒は、1時間あたりに供給される二酸化炭素の量 (モル数) に対して、触媒に含

まれるアルカリ金属元素の、好ましくは20倍モル以上、より好ましくは100倍モル以上の量で用いられる。上限は、二酸化炭素およびアレン化合物の供給量によって適宜設定される。例えば、1000000倍モル以下に設定される。

[0055]

- 5 反応後の後処理操作については適宜選択される。例えば、蒸留などの操作を行うことによって、アセチレン化合物とアレン化合物とを分離することができる。

例えば、アレン化合物としてプロパジエンを用いた場合、アセチレン化合物としてメチルアセチレンが得られる。得られたメチルアセチレンは、例えばメタクリル酸エステルを製造するための原料として好適に使用される。メタクリル酸エステルは、メチルアセチレンを、第10族金属化合物、プロトン酸およびホスフィン化合物を含む触媒の存在下、一酸化炭素およびアルコールと反応させることによって得られる。この反応は、例えば、特開2010-120921号公報などに記載の方法に準じて行うことができる。好ましい実施形態としては、アルコールとしてメタノールを使用することにより、メタクリル酸メチルを製造する形態が挙げられる。

- 15 [実施例]

[0056]

以下、実施例および比較例を挙げて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0057]

- 20 <触媒の調製>

(調製例1)

- 担体として、球状の γ -アルミナ(2.0~4.0mm球)を用いた。この担体を、空気雰囲気下において、500℃で16時間、熱処理に供した。熱処理された γ -アルミナを、アルカリ金属化合物を含む溶液に接触させた。具体的には、熱処理された γ -アルミナ22.70gを、炭酸カリウム(K_2CO_3 :和光純薬工業(株)製)5.68gを純水10.36gに溶解させた水溶液に接触させ、熱処理された γ -アルミナに水溶液を含浸させた。この接触処理は、空気雰囲気中(23℃、大気圧下)で行った。

[0058]

次に、接触処理によって得られた炭酸カリウム担持 γ -アルミナを、空気雰囲気中（0～30℃、大気圧下）で15時間以上、乾燥（風乾）した。乾燥後、炭酸カリウム担持 γ -アルミナを粉砕・整粒して、16～32メッシュの顆粒状にした。この顆粒状の γ -アルミナを、窒素ガス流通下、620℃で6時間保持して焼成した。なお、室温（24℃）から620℃まで1時間かけて昇温させた。このようにして、カリウム担持 γ -アルミナ触媒（A）を得た。

得られた触媒（A）のカリウム担持量を、ICP発光分析装置（ICPS-8100：（株）島津製作所製）を用いて、ICP分析法によって算出した。触媒（A）1g当たりのカリウム担持量は、2.56mmolであった。

[0059]

<触媒の活性試験>

（実施例1）

固定層流通反応装置を用いて、プロパジエン（PD）の異性化によるメチルアセチレン（MA）の合成を行った。外径10mmおよび内径8mmのステンレス鋼（SUS）製反応管に、調製例1で得られた触媒（A）を1.22g充填した。反応管内に充填された触媒中のカリウム量は3.12mmolであった。触媒層の上下に石英ウールを充填し、反応管内の液滞留時間を短くするため、さらにその上下には直径2mmのガラスビーズを充填した。反応管の入口から、24℃、窒素圧1.5MPaGで加圧された液化状態のプロパジエン（二酸化炭素濃度：約400重量ppm）を12.2g/時で反応管内に供給した。反応は24℃、0.8～1.2MPaGの圧力条件下、液相で行った。（WHSV（Weight Hourly Space Velocity）=10h⁻¹）。この反応において、1時間あたりに供給される二酸化炭素の量は0.11mmolであり、反応管内に充填された触媒中のカリウム量は28倍モルであった。

反応開始から0時間、1時間、および2時間経過後に反応管の出口からの反応液をサンプリングし、ガスクロマトグラフィーによって分析して、プロパジエン（PD）転化率およびメチルアセチレン（MA）選択率を、下記の式によって求めた。結果を表1に示す。

なお、反応開始から0時間の反応液とは、反応管の出口から最初に生成される反応

液のことをいう。

[0060]

PD転化率(%)=(反応したPDのモル数/供給したPDのモル数)×100
MA選択率(%)=(生成したMAのモル数/反応したPDのモル数)×100

[0061]

(実施例2)

二酸化炭素の濃度が約100重量ppmのプロパジエンを、12.4g/時の割合で反応管に供給した以外は、実施例1と同様の方法で触媒の活性試験を行った。

この反応において、1時間当たりに供給される二酸化炭素の量は0.028mmolであり、反応管内に充填された触媒中のカリウム量は111倍モルであった。結果を表1に示す。

[0062]

(比較例1)

触媒(A)を1.21g使用し、二酸化炭素の濃度が約5900重量ppmのプロ

15 ロパジエンを、12.4g/時の割合で反応管に供給した以外は、実施例1と同様

の方法で触媒の活性試験を行った。この反応において、反応管内に充填された触媒

中のカリウム量は3.10mmolであり、1時間当たりに供給される二酸化炭素

の量は1.66mmolであり、反応管内に充填された触媒中のカリウム量は1.

9倍モルであった。結果を表1に示す。

[0063]

(比較例2)

二酸化炭素の濃度が約2200重量ppmのプロパジエンを、12.5g/時の割合で反応管に供給した以外は、実施例1と同様の方法で触媒の活性試験を行った。

この反応において、1時間当たりに供給される二酸化炭素の量は0.63mmolであり、反応管内に充填された触媒中のカリウム量は5.0倍モルであった。結果

を表1に示す。

[0064]

(比較例3)

触媒(A)を1.23g使用し、二酸化炭素の濃度が約1300重量ppmのプロ

ロパジエンを、12.3 g/時の割合で反応管に供給した以外は、実施例1と同様の方法で触媒の活性試験を行った。この反応において、反応管内に充填された触媒中のカリウム量は3.15 mmolであり、1時間あたりに供給される二酸化炭素の量は0.36 mmolであり、反応管内に充填された触媒中のカリウム量は8.

5 8倍モルであった。結果を表1に示す。

[0065]

[表1]

	CO ₂ 流量に対するカリウム量 (mmol-K/(mmol-CO ₂ /時))	反応 時間 (時間)	PD 転化率 (%)	MA 選択率 (%)
実施例 1	28	0	91.6	100
		1	82.3	100
		2	47.5	100
実施例 2	111	0	91.6	100
		1	92.2	100
		2	92.1	100
比較例 1	1.9	0	2.8	100
		1	0.1	100
		2	0.1	100
比較例 2	5.0	0	62.9	100
		1	5.3	100
		2	1.9	100
比較例 3	8.8	0	90.5	100
		1	18.3	100
		2	2.7	100

[0066]

10 表1から明らかなように、1時間あたりに供給される二酸化炭素の量(モル数)に対して、触媒に含まれるアルカリ金属元素を10倍モル以上の量で触媒を使用した実施例1および2は、反応開始から2時間経過しても高いPD転化率を維持(すなわち、高い触媒活性を維持)しており、メチルアセチレンが効率よく製造されて

いることがわかる。

一方、10倍モル未満の量で触媒を使用した比較例1～3は、反応時間が長くなるにつれて、PD転化率が著しく低下しており、触媒活性が維持されていないことがわかる。

5 [0067]

(参考例1：アセトンからメチルアセチレン（プロピン）およびプロパジエンの合成)

まず、触媒を調製した。担体としてシリカ球（富士シリシア化学（株）製、Q-50：1.7～4.0mm球）を用い、この担体32.6gを、水酸化カリウム（KOH：和光純薬工業（株）製）0.71gを純水32.6gに溶解させた水溶液に接触させ、シリカ球に水溶液を含浸させた。次に、空気雰囲気中（20～30℃、大気圧下）で15時間以上、乾燥（風乾）した。乾燥後、空気流通下、200℃で2時間保持して焼成した。なお、室温（24℃）から200℃まで0.5時間かけて昇温させた。得られた焼成物を粉碎し、粒径0.85～1.4mmに分級して触媒を得た。

得られた触媒を、反応管に充填した。すなわち、外径4mmの温度計鞘管が設けられた石英製反応管（内径14mm）に、下部から順に仕切り剤として石英ウール、SiC（7.1mL）、石英ウール、触媒（2.4g（6.2mL））、石英ウール、およびSiC（12.7mL）を充填した。

20 [0068]

次に、触媒を充填した反応管の入口から窒素ガスを2.7mL／分の割合で反応管内に供給しながら、ダイヤフラムポンプを用いて反応管内を0.01MPa以下に減圧した。

その後、反応管を電気炉で加熱して昇温させた。

25 アセトン（和光純薬工業（株）製）を、ポンプを用いて反応管の入口から供給してガス化させ、反応圧力0.008MPaで反応を開始した（アセトンガス流量：25.6mL／分、アセトン供給速度：0.069モル／時、供給ガス中のアセトン濃度：90.5体積％）。触媒体積に対する全ガス流量の比（GHSV）は、257h⁻¹であった。

[0069]

反応開始後、触媒層の温度を $59.8 \pm 4^\circ\text{C}$ に維持した。反応開始から 60 分経過した時点で、反応器の出口ガスをガスタイトシリンジにて採取した。採取したガスを、FID 検出器を有するガスクロマトグラフィーで分析した。さらに、反応器の出口ガスをサンプリンググループに充填後、TCD 検出器を有するガスクロマトグラフィーでオンライン分析することにより、各生成物を定量した。

次に、反応管出口に接続した SUS 製のトラップをエタノール/ドライアイス浴で冷却し、アセトンおよび高沸点成分を凝縮させた。得られた凝縮液を、FID 検出器を有するガスクロマトグラフィーにて分析して、アセトンおよび高沸点成分を定量した。

[0070]

アセトンの転化率を、下記の式によって求めた。

$$\text{アセトンの転化率 (\%)} = [b / (a + b)] \times 100$$

a : 反応器の出口ガスにおけるアセトン流量 (モル/時)

b : 反応器の出口ガスにおける全生成物の生成速度 (モル/時)

各生成物の選択率 (%) を、下記の式によって求めた。生成速度の単位はモル/時である。

$$\text{選択率 (\%)} = (\text{各生成物の生成速度} / \text{全生成物の生成速度}) \times 100$$

生成物には、メチルアセチレン、プロパジエン、メタン、イソブチレン、2-メチル-1-ペンテン-3-イン、2-ヘキセン-4-イン、4-メチル-3-ペンテン-2-オン、4-メチル-4-ペンテン-2-オン、2-メチルフラン、メチルシクロペンタジエン、3, 5, 5-トリメチル-2-シクロヘキセン-1-オン、フェノール、メチルフェノール、3, 5-ジメチルフェノール、および二酸化炭素が含まれていた。

[0071]

アセトンからメチルアセチレンおよびプロパジエンを合成する参考例 1 において、アセトンの転化率は 24.6 % であり、メチルアセチレンの選択率は 67.7 %、プロパジエンの選択率は 22.0 %、および二酸化炭素の選択率は 0.8 % であった。

[0072]

[産業上の利用の可能性]

本発明によれば、二酸化炭素が存在する条件下であっても触媒活性を安定に維持することができ、アレン化合物を高転化率で異性化して、良好な選択率で安定してア

5 セチレン化合物を製造することができる。

請求の範囲

[請求項 1]

アルミナ担体にアルカリ金属化合物が担持されてなる触媒の存在下、アレン化合物および二酸化炭素を含有する混合物中のアレン化合物を異性化させるアセチレン化合物の製造方法であって、

1 時間あたりに供給される前記二酸化炭素のモル数に対して、触媒に含まれるアルカリ金属元素の 10 倍モル以上となる触媒を使用する、アセチレン化合物の製造方法。

[請求項 2]

- 10 前記混合物が、ケトン化合物の脱水反応によって得られるものである、請求項 1 に記載の製造方法。

[請求項 3]

前記ケトン化合物が、アセトンである、請求項 2 に記載の製造方法。

[請求項 4]

- 15 前記触媒が、アルミナ担体を、アルカリ金属化合物を含む溶液で接触処理した後、焼成して得られるものである、請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項 5]

- 20 前記アルカリ金属化合物が、カリウム化合物およびセシウム化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の化合物である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項 6]

前記アレン化合物がプロパジエンであり、前記アセチレン化合物がメチルアセチレンである、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の製造方法。

[請求項 7]

- 25 請求項 6 に記載の製造方法により製造されたメチルアセチレンを、第 10 族金属化合物、プロトン酸およびホスフィン化合物を含む触媒の存在下、一酸化炭素およびアルコールと反応させることを特徴とする、メタクリル酸エステルの製造方法。