

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4432205号
(P4432205)

(45) 発行日 平成22年3月17日(2010.3.17)

(24) 登録日 平成22年1月8日(2010.1.8)

(51) Int. Cl.		F I	
C O 7 C 67/40	(2006.01)	C O 7 C	67/40
B O 1 J 23/80	(2006.01)	B O 1 J	23/80 Z
C O 7 C 69/14	(2006.01)	C O 7 C	69/14
C O 7 B 61/00	(2006.01)	C O 7 B	61/00 300

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-146198 (P2000-146198)	(73) 特許権者	000002071
(22) 出願日	平成12年5月18日(2000.5.18)		チッソ株式会社
(65) 公開番号	特開2001-328966 (P2001-328966A)		大阪府大阪市北区中之島三丁目3番23号
(43) 公開日	平成13年11月27日(2001.11.27)	(72) 発明者	乾 貫一郎
審査請求日	平成18年11月21日(2006.11.21)		千葉県君津市三田562-1
		(72) 発明者	倉林 徹
			千葉県市原市若宮2-21-12
		(72) 発明者	横多 正浩
			千葉県市原市大厩1796-10
		審査官	神野 将志

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エステルの製造法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

アルコールまたはアルコールとアルデヒドを加圧下において下記触媒に気相接触させることを特徴とするエステルの製造法（亜鉛、およびアルミニウムを含む金属塩、ジルコニウム塩および銅塩と、水酸化アルカリとの反応により得られる触媒前駆体を水素還元してなる酸化亜鉛、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウムおよび銅からなる $Cu - ZnO - Al_2O_3 - ZrO_2$ 触媒）。

【請求項2】

前記触媒が、銅1モルに対して、酸化亜鉛0.08～2モル、酸化アルミニウム0.1～5モルおよび酸化ジルコニウム0.05～5モルからなる請求項1に記載のエステル製造法。

【請求項3】

前記触媒が、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウムおよび硝酸ジルコニルの混合水溶液と水酸化アルカリとから得られる沈澱物の焼成体（触媒前駆体）を水素還元してなるエステル製造用 $Cu - ZnO - Al_2O_3 - ZrO_2$ 触媒である請求項1に記載のエステル製造法。

【請求項4】

反応圧力が2MPa以下である請求項1～3のいずれか1項に記載のエステルの製造法。

【発明の詳細な説明】

10

20

【 0 0 0 1 】

【 発明の属する技術分野 】

本発明は、新規なエステル製造法に関する。詳しくは、アルコールまたはアルコールとアルデヒドの気相接触反応による低級エステルの製造法に関する。

【 0 0 0 2 】

【 従来技術 】

酢酸エチルに代表される低級エステル類は塗料用溶剤をはじめ抽出溶媒、化成品中間体、医薬品中間体などとして多量に用いられ化学工業上重要な物質である。

従来、このような低級エステルは、カルボン酸とアルコールからの脱水エステル化反応、または T i s h c h e n k o 反応と呼ばれるアルデヒドの縮合反応によって製造された。近年、ヘテロポリ酸触媒を用いカルボン酸とオレフィンからエステルを製造する方法（特開平 5 - 6 5 2 4 8 など）が報告されており、新たな酢酸エチル製造法として注目されている。

しかしながら、これまでの酢酸エチル製造法は、酸とアルコールまたは酸とオレフィンといった複数の原料を用いるために複数の原料ソースの確保が必要となるか、或いはアセトアルデヒドのような非工業地帯では入手しにくく、取り扱いの困難な原料を用いるため、原料の確保、備蓄、ハンドリングが容易ではなかった。

さらに、炭素鎖の長さの異なるエステルを製造する場合、これまでは、対応する酸とアルコールから脱水エステル化反応によるエステル化反応が有効な手段ではあったが、原料に酸を用いることから装置の腐食などに問題があった。

工業化学雑誌 1 9 6 8 年 7 1 巻 9 号 1 5 1 7 ~ 1 5 2 2 頁には、パラジウム触媒を用いた酸化的エステル化反応によりエチルアルコールから酢酸エチルを製造する方法が報告されている。特開平 9 - 2 9 0 9 9 には、パラジウム - 鉛系の触媒によるアルコールとアルデヒドからエステルを製造する方法が開示されている。しかし、これらの反応は酸素を消費する反応であり、エステルは生成するものの工業的に有用な水素を副生成物として利用することができない。

【 0 0 0 3 】

【 発明が解決しようとする課題 】

本発明の目的は、上記従来技術課題を解決することであり、新規なエステルの製造法を提供することである。詳しくは、低級アルコールから、または低級アルコールと低級アルデヒドとからエステルを製造する方法を提供することである。

【 0 0 0 4 】

【 課題を解決するための手段 】

本発明者らは、鋭意検討の結果、銅と酸化ジルコニウムを必須成分として含み、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の金属酸化物を含有する触媒を特別の方法で調製することによって、アルコールからエステルを、またはアルコールとアルデヒドからエステルを脱水素反応にて製造する方法を見だし、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 5 】

本発明のエステル製造法は、つぎの (1) ~ (1 1) 項で定義される。

1) アルコールまたはアルコールとアルデヒドを加圧下において下記触媒に気相接触させることを特徴とするエステルの製造法

(亜鉛、クロム、アルミニウムおよびケイ素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種を含む金属塩、ジルコニウム塩および銅塩と水酸化アルカリとの反応により得られる触媒前駆体を水素還元してなる酸化亜鉛、酸化クロム、酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物、酸化ジルコニウムおよび銅からなる触媒) 。

2) 前記触媒が、銅 1 モルに対して、5 モル以下の酸化亜鉛、5 モル以下の酸化クロム、5 モル以下の酸化アルミニウム、2 0 0 モル以下の酸化ケイ素および 0 . 0 5 ~ 5 モルの酸化ジルコニウムである前記 1 項に記載のエステル製造法。

3) 前記触媒が、銅 1 モルに対して、酸化亜鉛 2 モル以下、酸化アルミニウム 5 モル以

10

20

30

40

50

下および酸化ジルコニウム 0.05 ~ 5 モルからなる前記 1 項に記載のエステル製造法。

4) 前記触媒が、銅 1 モルに対して、酸化亜鉛 5 モル以下および酸化ジルコニウム 0.05 ~ 5 モルからなる前記 1 項に記載のエステル製造製造法。

5) 前記触媒が、銅 1 モルに対して、酸化アルミニウム 5 モル以下および酸化ジルコニウム 0.05 ~ 5 モルからなる前記 1 項に記載のエステル製造法。

【0006】

6) 前記触媒が、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウムおよび硝酸ジルコニルの混合水溶液と水酸化アルカリとから得られる沈澱物の焼成体（触媒前駆体）を水素還元してなるエステル製造用 $Cu - ZnO - Al_2O_3 - ZrO_2$ 触媒である前記 1 項に記載のエステル製造法。

10

7) 前記触媒が、硝酸銅、硝酸亜鉛および硝酸ジルコニルの混合水溶液と水酸化アルカリとから得られる沈澱物の焼成体（触媒前駆体）を水素還元してなるエステル製造用 $Cu - ZnO - ZrO_2$ 触媒である前記 1 項に記載のエステル製造法。

8) 前記触媒が、硝酸銅、硝酸アルミニウムおよび硝酸ジルコニルの混合水溶液と水酸化アルカリとから得られる沈澱物の焼成体（触媒前駆体）を水素還元してなるエステル製造用 $Cu - Al_2O_3 - ZrO_2$ 触媒ある前記 1 項に記載のエステル製造法。

9) 反応圧力が 2 MPa 以下である前記 1 ~ 8 項のいずれか 1 項に記載のエステルの製造法。

【0007】

【発明の実施の形態】

20

本発明のエステル製造法に用いる触媒は、酸化亜鉛、酸化クロム、酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素からなる群から選ばれた少なくとも 1 種の酸化物、酸化ジルコニウムおよび銅からなる触媒であって、該酸化物を構成する金属の少なくとも 1 種を含む塩、ジルコニウム塩および銅塩と水酸化アルカリとの反応により得られる触媒前駆体を水素還元して得られるのが特徴である。

たとえば、触媒に含まれる金属の硝酸塩の水溶液に水酸化アルカリの水溶液を添加し金属水酸化物からなる触媒前駆体を沈殿させ、この触媒前駆体を水洗、乾燥、焼成した後、120 ~ 500、1 ~ 48 時間で水素還元することにより、酸化銅を還元して活性な金属銅 - 酸化ジルコニウム - 酸化物触媒とする。

すなわち、本発明のエステルの製造法に用いる触媒の成分は、金属銅、酸化ジルコニウムが必須であり、これに酸化亜鉛、酸化クロム、酸化アルミニウムおよび酸化ケイ素から選ばれた 1 つまたは 2 種以上の酸化物が含まれるものである。酸化物、酸化ジルコニウムの含有量は、銅 1 モルに対して、5 モル以下の酸化亜鉛、5 モル以下の酸化クロム、5 モル以下の酸化アルミニウム、200 モル以下の酸化ケイ素および 0.05 ~ 5 モルの酸化ジルコニウムである

30

【0008】

本発明のエステル製造法に用いる触媒は、触媒前駆体の段階でエステル製造に使用する反応装置に所定量採り入れこれを水素還元して活性化して触媒とし、これにエステル原料を供給するのが適当な方法である。たとえば、高压気相流通反応装置に所定量の触媒前駆体を入れ、これを水素還元することにより活性な触媒層をエステル製造装置内に形成させる

40

。また、金属硝酸塩と水酸化アルカリとの反応により金属水酸化物からなる沈澱物の調製には、特に限定しないが共沈法、含浸法などの方法が好適に適用される。

【0009】

本発明の製造法に用いる $Cu - ZnO - Al_2O_3 - ZrO_2$ 触媒における銅または金属酸化物の含有量は、銅 1 モルに対して、酸化亜鉛が 2 モル以下、酸化アルミニウムが 5 モル以下、酸化ジルコニウム 0.05 ~ 5 モルが好ましく、より好ましくは銅 1 モルに対して、酸化亜鉛が 0.05 ~ 1 モル、酸化アルミニウム 0.1 ~ 1 モル、酸化ジルコニウムが 0.1 ~ 1 モルである。含有量が好ましい範囲を外れると目的エステルの選択率が低下する。

50

この触媒は、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウムおよび硝酸ジルコニルの混合水溶液と水酸化アルカリとから得られる沈澱物の焼成体（触媒前駆体）を水素還元して調製される。その混合水溶液は、硝酸銅 1 モルに対して、2 モル以下の硝酸亜鉛、10 モル以下の硝酸アルミニウムおよび 0.05 ~ 5 モルの硝酸ジルコニルを含有するのが好ましく、より好ましくは 0.05 ~ 1 モルの硝酸亜鉛、0.2 ~ 2 モルの硝酸アルミニウムおよび 0.1 ~ 1 モルの硝酸ジルコニルである。

【0010】

本発明の製造法に用いる Cu - ZnO - ZrO₂ 触媒における銅または金属酸化物の含有量は、銅 1 モルに対し、酸化亜鉛が 5 モル以下、酸化ジルコニウム 0.05 ~ 5 モルが好ましく、より好ましくは銅 1 モルに対し、酸化亜鉛が 0.1 ~ 1 モル、酸化ジルコニウム 0.1 ~ 1 モルである。含有量が好ましい範囲を外れると目的エステルの選択率が低下する。

10

この触媒は、硝酸銅、硝酸亜鉛および硝酸ジルコニルの混合水溶液と水酸化アルカリとから得られる沈澱物の焼成体（触媒前駆体）を水素還元して調製される。その混合水溶液は、硝酸銅 1 モルに対して、5 モル以下の硝酸亜鉛および 0.05 ~ 5 モルの硝酸ジルコニルを含有するのが好ましく、より好ましくは、0.1 ~ 1 モルの硝酸亜鉛および 0.1 ~ 1 モルの硝酸ジルコニルである。

【0011】

本発明の製造法に用いる Cu - Al₂O₃ - ZrO₂ 触媒における銅または金属酸化物の含有量は、銅 1 モルに対して、酸化アルミニウムが 5 モル以下、酸化ジルコニウム 0.05 ~ 5 モルが好ましく、より好ましくは銅が 1 モルに対して、酸化アルミニウムが 0.1 ~ 1 モル、酸化ジルコニウム 0.1 ~ 1 モルである。含有量が好ましい範囲を外れると目的エステルの選択率が低下する。

20

この触媒は、硝酸銅、硝酸アルミニウムおよび硝酸ジルコニルの混合水溶液と水酸化アルカリとから得られる沈澱物の焼成体（触媒前駆体）を水素還元して調製される。その混合水溶液は、硝酸銅 1 モルに対して、10 モル以下の硝酸アルミニウムおよび 0.05 ~ 5 モルの硝酸ジルコニルを含有するのが好ましく、さらに好ましくは、0.1 ~ 1 モルの硝酸アルミニウムおよび 0.1 ~ 1 モルの硝酸ジルコニルである。

【0012】

本発明のエステル製造法は、本発明に特有の前記触媒にアルコールまたはアルコールとアルデヒドとを気相加圧下で接触させ、脱水素反応によりエステルを生成することが特徴である。

30

【0013】

本発明のエステル製造法に用いられる好ましい触媒は、金属銅 - 酸化ジルコニウム - 金属酸化物であるが、具体的には、Cu - ZnO - Al₂O₃ - ZrO₂ - SiO₂; Cu - ZnO - Al₂O₃ - ZrO₂; Cu - ZnO - ZrO₂; Cu - ZrO₂; Cu - Cr₂O₃ - ZrO₂などがあげられる。

また、アルコールから酢酸エチルの製造、アルコールとアセトアルデヒドとから酢酸エチルの製造などには、Cu - ZnO - Al₂O₃ - ZrO₂ - SiO₂; Cu - ZnO - Al₂O₃ - ZrO₂; Cu - ZnO - ZrO₂; Cu - ZrO₂; Cu - Cr₂O₃ - ZrO₂などが好ましい。

40

【0014】

原料となるアルコールはメチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコールなどが好ましい。またアルデヒドはアセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、ブチルアルデヒドなどが好ましい。

また、これらの原料から得られるエステルとしては、ギ酸メチル、酢酸エチル、プロピオン酸プロピル、酪酸ブチル、酢酸 n - ブチル、酢酸 n - プロピルなどがあげられる。

特に本発明のエステル製造法は、エチルアルコールから酢酸エチル、エチルアルコールとアセトアルデヒドから酢酸エチルの製造に好ましく用いられる。

50

【0015】

本発明のエステル製造法は、加圧下好ましくはゲージ圧2MPa以下、より好ましくは1～0.05MPaで行う。反応温度は、180 から400 の温度範囲が好適に使用される。180 未満では反応の進行が十分でなく400 を越えると生成物選択率が悪くなる。

【0016】

原料のアルコール、アルデヒド中の水分は、0～30重量%の範囲で使用可能であり、好ましくは0～15重量%の範囲である。

【0017】

【実施例】

以下、実施例および比較例により本発明の効果を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

なお、実施例、比較例に用いた固定床気相流通反応装置は、内径27mm、全長600mm（上部500mmはセラミックリングの充填した気化層であり、下部に長さ100mmの触媒層を有する）の反応器であり、その上端にキャリアガス導入口と原料流入口があり、下端にガス抜け口を有する反応粗液捕集容器（冷却）を有するものである。

また、捕集容器に捕集された反応粗液は、ガスクマトグラフィーにて測定し、検量線補正と水分補正後、酢酸エチルなどの収量、エチルアルコールなどの原料の残量を決定し、この値から転化率（重量%）、選択率（重量%）、収率（重量%）を求めた。

【0018】

（実施例1）

（触媒の調製）

フラスコ内に硝酸銅195g、硝酸亜鉛20g、硝酸アルミニウム、101g、硝酸ジルコニル36gを水5リットルに溶解したものに、水酸化ナトリウム179gを水1リットルに溶解した水溶液を加える。生じた沈澱を水洗、乾燥、焼成したものを触媒前駆体とする。

この触媒前駆体72gを固定床気相流通反応装置の触媒層（内径27mm、長さ約100mm）に採り、つぎに窒素で希釈した水素を還元剤として200 以下で12時間水素還元し、この反応装置内にCu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂エステル製造用触媒層を設定した。

（エステルの製造）

上記Cu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂触媒層の設定された固定床気相流通反応装置の上部から原料のエチルアルコール（99.5%）とキャリアガスの窒素を供給することにより反応は開始される。気化層でエチルアルコールは気化され、反応器を密閉することで反応器内は加圧状態となる。気化されたエチルアルコールは触媒層へと供給される。反応器内の圧力は反応圧力として、気化層および触媒層の温度は反応温度として表に示した。所定の反応圧力下での、反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表1】

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	56.1	93.1	52.2
220	69.7	89.3	62.2
240	76.4	81.4	62.1

10

20

30

40

50

反応圧力：0.1 MPa (ゲージ圧)、LHSV = 0.5 h⁻¹

【0019】

(実施例2)

(エステル製造)

反応圧力が0.3 MPaであること以外は、実施例1と同条件でエステル化を行った。
反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表2】

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	55.3	96.7	53.4
220	65.6	90.1	59.1
240	69.8	84.4	58.9

10

反応圧力：0.3 MPa (ゲージ圧)、LHSV = 0.5 h⁻¹

【0020】

(実施例3)

(エステル製造)

反応圧力が0.5 MPaであること以外は、実施例1と同条件でエステル化を行った。
反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表3】

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	51.2	96.6	49.5
220	59.9	93.4	55.9
240	65.4	86.2	56.3

30

反応圧力：0.5 MPa (ゲージ圧)、LHSV = 0.5 h⁻¹

【0021】

(実施例4)

(エステル製造)

反応圧力が0.7 MPaであること以外は、実施例1と同条件でエステル化を行った。
反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表4】

40

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	50.3	96.9	48.8
220	58.2	94.0	54.7
240	61.9	87.9	54.4

10

反応圧力：0.7 MPa (ゲージ圧)、LHSV = 0.5 h⁻¹

【0022】

(実施例5)

(エステルの製造)

LHSVが1.0であること以外は、実施例2と同条件でエステル化を行った。

反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表5】

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	43.7	95.2	41.6
220	59.0	93.4	55.1
240	68.9	88.8	61.1

20

30

反応圧力：0.3 MPa (ゲージ圧)、LHSV = 1.0 h⁻¹

【0023】

(実施例6)

(エステルの製造)

LHSVが2.0であること以外は、実施例2と同条件でエステル化を行った。

反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表6】

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	31.8	90.4	28.8
220	47.2	91.0	43.0
240	62.5	88.8	55.5

40

反応圧力：0.3 MPa (ゲージ圧)、LHSV = 2.0 h⁻¹

50

【0024】

(実施例7)

(エステル製造)

LHSVが3.0であること以外は、実施例2と同条件でエステル化を行った。

反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表7】

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	21.7	87.0	18.8
220	36.7	87.2	32.0
240	53.6	87.6	47.0

10

反応圧力：0.3MPa(ゲージ圧)、LHSV = 3.0 h⁻¹

【0025】

(実施例8)

(エステル製造)

反応原料が4重量%の水を含むエチルアルコールであること以外は、実施例5と同条件でエステル化を行った。

反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表8】

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	30.2	88.9	26.8
220	47.6	91.5	43.5
240	63.4	89.5	56.7

30

反応圧力：0.3MPa(ゲージ圧)、LHSV = 1.0 h⁻¹

【0026】

(実施例9)

(エステル製造)

反応圧力が大気圧であること以外は、実施例1と同条件でエステル化を行った。

反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表9】

40

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	59.3	88.2	52.3
220	75.3	85.4	64.3
240	82.3	77.7	63.9

10

反応圧力：0.01 MPa (ゲージ圧)、LHSV = 0.5 h⁻¹

【0027】

(実施例10)

(エステル製造)

LHSVが1.0 h⁻¹であること以外は、実施例5と同条件でエステル化を行った。

反応温度に対するエタノール転化率、酢酸エチル選択率、酢酸エチル収率をつぎの表に示す。

【表10】

反応温度 (°C)	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
200	44.4	97.4	43.3
220	56.1	95.4	53.5
240	63.8	90.8	57.9

20

反応圧力：0.5 MPa (ゲージ圧)、LHSV = 1.0 h⁻¹

【0028】

(比較例1)

(触媒調製)

酸化銅48g、酸化亜鉛16g、酸化アルミニウム102gおよび酸化ジルコニウム25gを水150gと共に物理的に混合し乾燥したものを200℃で焼成し灰白色の固体の触媒前駆体を得る。

この触媒前駆体20gを固定床気相流通反応装置の触媒層(内径17mm、長さ約100mm)に採り、つぎに窒素で希釈した水素を還元剤として200℃以下で4時間水素還元し、この反応装置内にCu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂エステル製造用触媒層を設定した。

40

(エステル製造)

上記エステル製造用触媒層の設定された固定床気相流通反応装置の上部からキャリアガスである窒素の供給量は一律としたキャリアガスとして窒素ガスを20ml/min.の速度で流した。この窒素ガスと共に99.5重量%のエチルアルコールを供給し、触媒層上部に設けられたセラミックリングを充填した気化層でエチルアルコールを気化して触媒層へ供給し反応を行った。なお気化層と触媒層の温度は260℃で行った。反応を行った結果をつぎの表に示す。

【表11】

LHSV (h^{-1})	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
0.5	27.7	0.9	0.2
1.0	21.8	0.7	0.2

【0029】

(比較例2)

(触媒の調製)

フラスコ内に硝酸銅97g、硝酸亜鉛40g、硝酸アルミニウム504g、硝酸ジルコニル36gを水5リットルに溶解した。この溶液に30%アンモニア水540mlを水1リットルに溶解した水溶液を加えて得られる沈澱物を、水洗、乾燥、焼成したものを触媒前駆体とした。

この触媒前駆体20gを固定床気相流通反応装置の触媒層(内径17mm、長さ約100mm)に採り、つぎに窒素で希釈した水素を還元剤として200以下で4時間水素還元し、この反応装置内にCu-ZnO-Al₂O₃-ZrO₂エステル製造用触媒層を設定した。

(エステルの製造)

上記エステル製造用触媒層の設定された固定床気相流通反応装置の上部からキャリアガスである窒素の供給量は一律としたキャリアガスとして窒素ガスを20ml/min.の速度で流した。この窒素ガスと共に99.5重量%のエチルアルコールを供給し、触媒層上部に設けられたセラミックリングを充填した気化層でエチルアルコールを気化して触媒層へ供給し反応を行った。なお気化層と触媒層の温度は260で行った。反応を行った結果をつぎの表に示す。

【表12】

LHSV (h^{-1})	エタノール 転化率 (%)	酢酸エチル 選択率 (%)	酢酸エチル 収率 (%)
0.5	79.6	57.4	45.7

【0030】

【発明の効果】

本発明の製造法は、特有の触媒が優れた活性を示し、特に加圧下で効果を示すことが特徴である。このことにより、アルコール、またはアルコールとアルデヒドからエステルを高収率、高選択率で得ることができる。特に酢酸エチルなどの製造に適し、工業上意義のある製造法である。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2000-38366(JP,A)
特開平9-227452(JP,A)
特開平9-77705(JP,A)
特開平9-29099(JP,A)
特開平8-243401(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 67/39-67/42、69/14