

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4321160号  
(P4321160)

(45) 発行日 平成21年8月26日(2009.8.26)

(24) 登録日 平成21年6月12日(2009.6.12)

(51) Int. Cl.

F 1

<b>BO1J</b>	<b>23/80</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	23/80	Z
<b>BO1J</b>	<b>37/02</b>	<b>(2006.01)</b>	BO1J	37/02	1O1Z
<b>CO7C</b>	<b>67/08</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C	67/08	
<b>CO7C</b>	<b>69/14</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7C	69/14	
<b>CO7B</b>	<b>61/00</b>	<b>(2006.01)</b>	CO7B	61/00	300

請求項の数 12 (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2003-207402 (P2003-207402)  
 (22) 出願日 平成15年8月12日(2003.8.12)  
 (65) 公開番号 特開2005-58819 (P2005-58819A)  
 (43) 公開日 平成17年3月10日(2005.3.10)  
 審査請求日 平成18年4月28日(2006.4.28)

(73) 特許権者 000002071  
 チッソ株式会社  
 大阪府大阪市北区中之島3丁目6番32号  
 (73) 特許権者 596032100  
 チッソ石油化学株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目2番1号  
 (72) 発明者 乾 貫一朗  
 千葉県市原市五井海岸5番地の1 チッソ  
 石油化学株式会社 機能材料研究所内  
 審査官 後藤 政博

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 脱水素反応用触媒及び該触媒改善方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

触媒がモル比として、銅：酸化亜鉛：酸化ジルコニウム：酸化アルミニウム = 1 2 : 1 : 2 : 2 の組成比である触媒であり、該触媒の還元後に、該触媒に対しアルカリ溶液への浸漬後、水洗を行うことによるアルカリ処理を行った脱水素反応用触媒。

【請求項2】

アルカリ性溶液がアルカリ金属の、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物およびアルコキシドから任意に選ばれた溶液である請求項1に記載の脱水素反応用触媒。

【請求項3】

アルカリ性溶液がアルカリ土類金属の、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物およびアルコキシドから任意に選ばれた溶液である請求項1に記載の脱水素反応用触媒。

【請求項4】

アルカリ処理に用いられるアルカリ金属がナトリウムまたはカリウムである請求項2に記載の脱水素反応用触媒。

【請求項5】

脱水素反応が、アルコールからエステルを生成する反応である請求項1から4のいずれか1項に記載の脱水素反応用触媒。

【請求項6】

脱水素反応が、エタノールから酢酸エチルを生成する反応である請求項1から4のいずれか1項に記載の脱水素反応用触媒。

10

20

## 【請求項 7】

触媒がモル比として、銅：酸化亜鉛：酸化ジルコニウム：酸化アルミニウム = 1 2 : 1 : 2 : 2 の組成比である触媒であり、該触媒の還元後に、該触媒に対しアルカリ溶液への浸漬後、水洗を行うことによるアルカリ処理を行う脱水素反応用触媒改善方法。

## 【請求項 8】

アルカリ性溶液がアルカリ金属の、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物およびアルコキシドから任意に選ばれた溶液である請求項 7 に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

## 【請求項 9】

アルカリ性溶液がアルカリ土類金属の、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物およびアルコキシドから任意に選ばれた溶液である請求項 7 に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

10

## 【請求項 10】

アルカリ処理に用いられるアルカリ金属がナトリウム及びまたはカリウムである請求項 8 に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

## 【請求項 11】

脱水素反応が、アルコールからエステルを生成する反応である請求項 7 から 10 のいずれか 1 項に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

## 【請求項 12】

脱水素反応が、エタノールから酢酸エチルを生成する反応である請求項 7 から 10 のいずれか 1 項に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

## 【発明の詳細な説明】

20

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

本発明は、触媒の還元後にアルカリ処理を施し触媒性能の改善を図った脱水素反応用触媒、および脱水素反応用触媒の改善方法に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

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、エステル化反応、ティシチェンコ (Tishchenko) 反応等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 (例えば、特許文献 1 参照。)

30

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。

## 【0003】

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 (例えば、非特許文献 1 参照。)。また、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 (例えば、特許文献 2 参照。)。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。

40

## 【0004】

これらの問題点を解決するため、本出願人は、エタノール単体から酢酸エチルを直接合成する方法を見出した (例えば、特許文献 3 参照。)。しかし、反応においてメチルエチルケトンといった副生物が生成する問題があった。このメチルエチルケトンは製品である酢酸エチルを精留する際、酢酸エチルと共沸するだけでなく加圧、減圧どちらの精留法によっても分離は困難であるため、製品への混入は極力さけるべき不純物である。

一方、脱水素反応等に用いられる銅触媒に代表される脱水素反応用触媒は通常、反応に供する前に水素やメタンといった還元性ガスにより還元処理を施される。触媒の機能を改善

50

するために何らかの促進剤を添加する場合、通常は触媒の還元処理を行う前に添加する。この還元前に促進剤の添加を行う場合、還元によって影響を受けない触媒活性点であれば効率よく、触媒性能の改善を図ることが可能であるが、還元後に生成する副生成物を生成する触媒活性点を被毒するには無力であった。

【0005】

【特許文献1】

特開平5-65248号公報

【非特許文献1】

工業化学雑誌 1968年 71巻9号 1517~1522頁

【特許文献2】

特開平9-29099号公報

【特許文献3】

国際公開00/53314号パンフレット

【0006】

【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、還元後の脱水素反応用触媒にアルカリ処理を施すことによって触媒性能を改善した脱水素用触媒と、脱水素用触媒の改善方法を提供することである。

【0007】

【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、脱水素反応用触媒の還元後に該触媒をアルカリ性溶液に浸漬することによって触媒性能を改善する方法を見だし、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明の触媒は、以下の項(1)~(10)で定義される。

(1) 触媒の還元後に、該触媒に対しアルカリ処理を行った脱水素反応用触媒。

(2) 還元後のアルカリ処理が、触媒をアルカリ性溶液に浸漬することによってなされた(1)に記載の脱水素反応用触媒。

【0009】

(3) アルカリ性溶液がアルカリ金属の、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物およびアルコキシドから任意に選ばれた溶液である(2)に記載の脱水素反応用触媒。

(4) アルカリ性溶液がアルカリ土類金属の、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物およびアルコキシドから任意に選ばれた溶液である(2)に記載の脱水素反応用触媒。

【0010】

(5) アルカリ処理に用いられるアルカリ金属がナトリウムまたはカリウムである(3)に記載の脱水素反応用触媒。

(6) 触媒が銅を含有する触媒である(1)から(5)のいずれか1項記載の脱水素反応用触媒。

(7) 触媒が銅を必須元素として、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを任意に含有する触媒である(6)に記載の脱水素反応用触媒。

(8) 触媒がモル比として、銅：酸化亜鉛：酸化ジルコニウム：酸化アルミニウム = 1 : 2 : 1 : 2 : 2の組成比である(7)に記載の脱水素反応用触媒。

【0011】

(9) 脱水素反応が、アルコールからエステルを生成する反応である(1)から(8)に記載の脱水素反応用触媒。

(10) 脱水素反応が、エタノールから酢酸エチルを生成する反応である(1)から(8)のいずれか1項に記載の脱水素反応用触媒。

【0012】

また、本発明の触媒改善方法は(11)~(20)で定義される。

(11) 触媒の還元後に、該触媒に対しアルカリ処理を行う脱水素反応用触媒改善方法。

10

20

30

40

50

(12) 還元後のアルカリ処理が、触媒をアルカリ性溶液に浸漬することによってなされた(11)に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

【0013】

(13) アルカリ性溶液がアルカリ金属の、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物およびアルコキシドから任意に選ばれた溶液である(12)に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

(14) アルカリ性溶液がアルカリ土類金属の、炭酸塩、炭酸水素塩、水酸化物およびアルコキシドから任意に選ばれた溶液である(12)に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

(15) アルカリ処理に用いられるアルカリ金属がナトリウム及びまたはカリウムである(13)に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

10

【0014】

(16) 触媒が銅を含有する触媒である(11)から(15)のいずれか1項記載の脱水素反応用触媒改善方法。

(17) 触媒が銅を必須成分として、酸化亜鉛、酸化ジルコニウムおよび酸化アルミニウムを任意に含有する触媒である(16)に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

【0015】

(18) 触媒がモル比として、銅：酸化亜鉛：酸化ジルコニウム：酸化アルミニウム = 12 : 1 : 2 : 2 の組成比である(17)に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

(19) 脱水素反応が、アルコールからエステルを生成する反応である(11)から(18)のいずれか1項に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

20

【0016】

(20) 脱水素反応が、エタノールから酢酸エチルを生成する反応である(11)から(18)のいずれか1項に記載の脱水素反応用触媒改善方法。

【0017】

【発明の実施の形態】

本発明の脱水素反応用触媒は、好ましくは銅を必須成分とする。より好ましくは酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、および酸化アルミニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の酸化物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、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た触媒前駆体をアルカリ処理して得られるのが特徴である。

30

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 - 酸化物触媒前駆体とする。すなわち、本発明の脱水素反応用触媒前駆体の成分は、金属銅が必須であり、これに酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、および酸化アルミニウムから選ばれた少なくとも1種の酸化物が含まれるものである。

【0018】

好ましい本脱水素反応用触媒前駆体中の金属酸化物の含有量は、銅1モルに対して、5モル以下の酸化亜鉛、5モル以下の酸化アルミニウム、および5モル以下の酸化ジルコニウムであり、より好ましくは銅1モルに対して、1モル以下の酸化亜鉛、1モル以下の酸化アルミニウム、および1モル以下の酸化ジルコニウムであり、より好ましくは銅1モルに対して、0.2モル以下の酸化亜鉛、0.2モル以下の酸化アルミニウム、および0.1モル以下の酸化ジルコニウムである。さらに好ましくは触媒がモル比として、銅：酸化亜鉛：酸化ジルコニウム：酸化アルミニウム = 12 : 1 : 2 : 2 の組成比である。

40

【0019】

本発明の脱水素反応用触媒の性能改善方法は、脱水素反応用触媒を還元後、アルカリ性溶液に浸漬するアルカリ処理によってなされる。詳しくは、脱水素反応用銅系触媒の還元後に生成する触媒表面の酸点に対して、アルカリ性物質を供給することによってなされる。さらに詳しくは、脱水素反応用銅系触媒の還元後に生成する酸点により増大する副生成物の生成を、アルカリ性物質を供給することにより酸点を被毒し、副生成物の生成を抑制するこ

50

とによってなされる。

【0020】

本発明のアルカリ処理におけるアルカリ性溶液濃度は、触媒前駆体を還元後、溶液1リットルあたりの含有量が0.001から5モルのアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩またはアルコキシドの溶液に浸漬することによってなされ、好ましくは溶液1リットルあたりの含有量が0.1から1モルのアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、またはアルコキシドの溶液に浸漬することによってなされ、より好ましくは溶液1リットルあたりの含有量が0.5から1モルのアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、またはアルコキシドの溶液に浸漬することによってなされる。十分な塩基処理効果を得るためには、溶液のアルカリ濃度が高くする必要があり、目的生成物の選択率を高めるためには、アルカリ濃度を低くして、触媒成分の一部がアルカリ溶液に溶出しないようにする必要がある。

10

【0021】

本発明のアルカリ処理に用いるアルカリ金属またはアルカリ土類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、および水酸化カルシウムが挙げられる。炭酸塩としては、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、炭酸ナトリウム、炭酸リチウム、および炭酸セシウムが挙げられる。炭酸水素塩としては、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カルシウム、および炭酸水素カリウムが挙げられる。アルコキシドとしては、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシドが挙げられる。

20

【0022】

本発明のアルカリ処理に用いるアルカリとしては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、および炭酸塩が好ましい。好ましい水酸化物は、水酸化ナトリウム、および水酸化カリウムである。好ましい炭酸塩は、炭酸カリウム、炭酸カルシウム、および炭酸ナトリウムである。アルカリとして、より好ましくは、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の炭酸塩であり、さらに好ましくは、炭酸ナトリウムである。

【0023】

本発明のアルカリ処理によるアルカリ溶液への浸漬時間は1分から48時間の範囲であり、好ましくは30分から36時間の範囲であり、より好ましくは3時間から24時間の範囲である。

30

【0024】

本発明のアルカリ処理における浸漬時の溶液温度は-10から80の範囲であり、好ましくは0から60の範囲であり、より好ましくは10から40の範囲である。

【0025】

本発明の脱水素反応用触媒の調製で使用される反応装置は特に限定しないが、触媒前駆体の段階で脱水素反応用を使用する反応装置に所定量採り入れこれを水素還元した後、アルカリ処理を行って触媒とし、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、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、アルカリ処理することにより活性化触媒層をエステル製造装置内に形成させる。

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。

40

【0026】

本発明に用いる触媒は特に限定されないが、金属銅を触媒成分として含有する触媒が好適に使用される。好ましくは、銅-酸化ジルコニウム、銅-酸化亜鉛、銅-酸化アルミニウム、銅-酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム、銅-酸化ジルコニウム-酸化亜鉛、銅-酸化アルミニウム-酸化亜鉛、銅-酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム-酸化亜鉛であり、より好ましくは、銅-酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム-酸化亜鉛である。さらに好ましくは、銅-酸化ジルコニウム-酸化アルミニウム-酸化亜鉛の組成が、モル比として12:1:2:2である組成物である。

【0027】

50

本発明に用いられる触媒が適応される触媒反応は脱水素反応、脱水素エステル化反応等に好適に使用され、好ましくはアルコールの脱水素反応、アルコールとアルデヒドのクロス脱水素エステル化反応であり、さらに好ましくはアルコールの脱水素二量化エステル化反応である。用いるアルコールまたはアルデヒドの炭素鎖は同一のもので異なるものでもよい。

#### 【0028】

脱水素反応の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、これらの単一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、異なる2種類以上の混合原料に対して、例えばメチルアルコールとエチルアルコールの混合物を反応原料とした場合、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、および酢酸エチルの混合物が得られる。また、アルコールとアルデヒドと混合物を反応原料とした場合、例えば、エチルアルコールとプロピオンアルデヒドの混合物を原料とした場合、酪酸エチルが得られる。

特に本発明の触媒性能改善方法により性能を改善された触媒が応用される反応は、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。

#### 【0029】

##### 【実施例】

以下、実施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。

実施例、比較例に用いた固定床常圧気相流通反応装置は、内径17mm、全長600mm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。

実施例、比較例に用いた触媒重量は、すべて27gであった。

捕集容器に捕集された反応粗液は、ガスクロマトグラフィーにて測定し、検量線補正後、酢酸エチルなどの収量、エタノールなどの原料の残量を決定し、この値から転化率（モル/モル；%）、選択率（モル/モル；%）を求めた。

#### 【0030】

##### 実施例1

##### （還元後アルカリ処理）

触媒の組成比が銅：酸化亜鉛：酸化ジルコニウム：酸化アルミニウム = 12 : 1 : 2 : 2 である触媒を水素気流中下で還元処理を行った後、室温にて0.38規定の炭酸カリウム水溶液50mlに12時間浸漬（アルカリ処理）させ、純水で水洗、乾燥窒素気流中で乾燥を行って、還元後アルカリ処理触媒を得た。

##### （還元前アルカリ処理）

触媒の組成比が銅：酸化亜鉛：酸化ジルコニウム：酸化アルミニウム = 12 : 1 : 2 : 2 である触媒を室温にて0.38規定の炭酸カリウム水溶液50mlに12時間浸漬（アルカリ処理）させた後、水素気流中下で還元処理を行い、純水で水洗、乾燥窒素気流中で乾燥を行って、還元前アルカリ処理触媒を得た。

##### （アルカリ処理なし）

触媒の組成比が銅：酸化亜鉛：酸化ジルコニウム：酸化アルミニウム = 12 : 1 : 2 : 2 である触媒を水素気流中下で還元処理を行った後、純水で水洗、乾燥窒素気流中で乾燥を行って、アルカリ処理なし触媒を得た。

##### （酢酸エチルの製造）

上記の3種類の触媒を用いて、エタノールの脱水素二量化反応を行った。エタノールの供給量はLHSV = 1.0 (h<sup>-1</sup>)とし、反応温度は220とした。触媒層の設定され

10

20

30

40

50

た反応装置の上部からキャリアガスとして窒素を30 ml/min.の流速で流した。還元後アルカリ処理触媒、比較としてアルカリ処理なし触媒、および還元前アルカリ処理触媒の結果を表1に示す。

【0031】

表1

処理	エタノール転化率	酢酸エチル選択率	メチルエチルケトン選択率
アルカリ処理なし	67.6%	78.0%	7.3%
還元前アルカリ処理	66.5%	81.3%	6.5%
還元後アルカリ処理	66.0%	85.0%	3.9%

10

還元後アルカリ処理触媒の場合、副生成物であるメチルエチルケトンが少なくなり、酢酸エチル選択率が向上している。

【0032】

実施例2

アルカリ処理を行うアルカリ溶液に、炭酸ナトリウムを用いた以外は実施例1の(還元後アルカリ処理触媒)と(酢酸エチルの製造)に準じて実験を行った。結果を表2に示す。

【0033】

表2

炭酸ナトリウム濃度	エタノール転化率	酢酸エチル選択率	メチルエチルケトン選択率
0.12規定	62.3%	81.3%	4.6%
0.23規定	60.3%	82.2%	4.4%
0.38規定	65.1%	86.1%	3.2%
0.54規定	64.7%	82.8%	4.2%

20

【0034】

実施例3

アルカリ処理を行うアルカリ溶液を種々のアルカリ金属炭酸塩に変更した以外は実施例1の(還元後アルカリ処理触媒)と(酢酸エチルの製造)に準じて実験を行った。結果を表3に示す。

【0035】

表3

アルカリ金属種	エタノール転化率	酢酸エチル選択率	メチルエチルケトン選択率
リチウム	45.5%	56.7%	4.4%
ナトリウム	65.1%	86.1%	3.2%
カリウム	66.0%	85.0%	3.9%
セシウム	62.4%	80.2%	2.2%

30

40

【0036】

実施例4

アルカリ処理を行うアルカリ溶液を水酸化ナトリウム水溶液および水酸化カルシウム水溶液に変更した以外は実施例1の(還元後アルカリ処理触媒)と(酢酸エチルの製造)に準じた。結果を表4に示す。

【0037】

表4

アルカリ溶液	エタノール転化率	酢酸エチル選択率	メチルエチルケトン選択率
水酸化ナトリウム	62.2%	81.9%	4.0%
水酸化カルシウム	66.4%	80.9%	4.8%

【0038】

比較例1

処理を行う溶液に、塩化ナトリウムおよびホウ酸を用いた以外は実施例1の（還元後アルカリ処理触媒）と（酢酸エチルの製造）に準じた。結果を表5に示す。

10

【0039】

表5

処理溶液	エタノール転化率	酢酸エチル選択率	メチルエチルケトン選択率
処理なし	67.6%	78.0%	7.3%
塩化ナトリウム	66.0%	76.1%	7.2%
ホウ酸	60.3%	68.0%	9.5%

塩化ナトリウムやホウ酸で処理をしても、メチルエチルケトンが多く生成し、酢酸エチル選択率が低い。

20

【0040】

【発明の効果】

本発明の触媒性能改善方法は、反応後の副生成物中に含有される分離困難な化合物の生成を抑制する効果が顕著であり、特にエタノールからの酢酸エチル製造に適し、工業上意義のあるものである。

---

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開平 1 1 - 3 4 7 4 1 1 ( J P , A )  
特公昭 5 8 - 0 1 0 1 3 6 ( J P , B 2 )  
特公昭 5 8 - 0 3 5 0 9 4 ( J P , B 2 )  
特公平 0 4 - 0 2 8 4 1 6 ( J P , B 2 )  
特開 2 0 0 1 - 3 2 8 9 6 6 ( J P , A )  
乾貫一郎 他, Cu-Zr-Zn-Al-O触媒上でのエタノールからの酢酸エチル直接合成, 第88回触媒討論会 討論会A予稿集, 2 0 0 1年 9月2 0日, page.337

(58)調査した分野(Int.Cl., D B名)

B01J 21/00 - 38/74  
C07C 67/08  
C07C 69/14  
C07B 61/00