



<p>(51) 国際特許分類7 B01J 23/80, 23/85, 23/72, C07C 67/40, 67/42, 69/14</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/53314</p> <p>(43) 国際公開日 2000年9月14日(14.09.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP00/01397</p> <p>(22) 国際出願日 2000年3月8日(08.03.00)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平11/60136 1999年3月8日(08.03.99) JP 特願平11/263282 1999年9月17日(17.09.99) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) チッソ株式会社(CHISSO CORPORATION)[JP/JP] 〒530-0005 大阪府大阪市北区中之島三丁目6番32号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および</p> <p>(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 乾貫一郎(INUI, Kanichiro)[JP/JP] 〒292-0403 千葉県君津市三田562-1 Chiba, (JP) 高橋隆由(TAKAHASHI, Takayoshi)[JP/JP] 〒029-4208 岩手県胆沢郡前沢町字山下133-2 Iwate, (JP) 倉林 徹(KURABAYASHI, Toru)[JP/JP] 〒290-0006 千葉県市原市若宮2-21-12 Chiba, (JP)</p>	<p>(81) 指定国 AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>	
<p>(54) Title: CATALYST FOR ESTER PRODUCTION AND PROCESS FOR PRODUCING ESTER</p> <p>(54) 発明の名称 エステル製造用触媒およびエステル製造方法</p> <p>(57) Abstract A catalyst for ester production which comprises zirconium oxide, copper, and at least one oxide selected from the group consisting of zinc oxide, chromium oxide, aluminum oxide, and silicon oxide, and is obtained by reducing with hydrogen a catalyst precursor obtained by the reaction of an alkali hydroxide with a zirconium salt, a copper salt, and a salt of at least one of the metals as components of the oxides in the group; and a process for producing an ester which comprises bringing either an alcohol or an alcohol and an aldehyde into contact with this catalyst in a gas phase.</p>		

(57)要約

本発明は酸化亜鉛、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なるエステル製造用触媒を提供し、アルコール、またはアルコールとアルデヒドを気相でこの触媒と接触させてエステルを製造する方法を提供する。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AG	アンティグア・バーブーダ	DZ	アルジェリア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LS	レソト	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	MA	モロッコ	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TM	トルクメニスタン
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア 共和国	TR	トルコ
BY	ベラルーシ	GW	ギニア・ビサウ	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CA	カナダ	HR	クロアチア	MN	モンゴル	TZ	タンザニア
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IE	アイルランド	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IL	イスラエル	MZ	モザンビーク	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IN	インド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	YU	ユーゴスラヴィア
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KE	ケニア	NO	ノルウェー		
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PL	ポーランド		
DK	デンマーク	KR	韓国	PT	ポルトガル		
				RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## エステル製造用触媒およびエステル製造方法

## 5 技術分野

本発明は、新規なエステル製造用触媒、およびこの触媒による低級エステルの製造法に関する。

## 背景技術

10 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  
15 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5-65248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  
20 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、  
25 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 1968 年 7 1 巻 9 号 1517～1522 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 9-29099 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。

#### 10 発明の開示

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用触媒を提供することであり、また、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

15 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  
20 を見だし、本発明を完成するに至った。

本発明のエステル製造用触媒は、つぎの (1)～(11) 項で定義される。

(1) 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  
25 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なるエステル製造用触媒。

(2) 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前記(1)項に記載のエステル製造用触媒。

(3) 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用触媒。

(4) 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用触媒。

(5) 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用触媒。

(6) 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。

(7) 混合水溶液が、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ことからなる前記(6)項記載のエステル製造用触媒。

(8) 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。

(9) 混合水溶液が、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ことからなる前記（8）項記載のエステル製造用触媒。

（10） 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒。

（11） 混合水溶液が、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ことからなる前記（10）項に記載のエステル製造用触媒。

本発明のエステル製造法は、つぎの（12）～（18）項で定義される。

（12） 前記（1）～（12）項のいずれか1項に記載の触媒にアルコールを気相で接触させ、脱水素反応によりエステルを生成することを特徴とするエステルの製造法。

（13） 前記アルコールが、1から4個の炭素原子を有するアルコールである前記（12）項に記載のエステルの製造法。

（14） エチルアルコールから酢酸エチルを製造することからなる前記（12）項に記載のエステルの製造法。

（15） 前記前記（1）～（11）項のいずれか1項に記載の触媒にアルコールとアルデヒドとを気相で接触させ、エステルを生成することを特徴とするエステルの製造法。

（16） 前記アルコールとアルデヒドが、それぞれ1から4個の炭素原子を有するアルコールもしくはアルデヒドである前記（15）項に記載のエステルの製造法。

（17） エチルアルコールとアセトアルデヒドから酢酸エチルを製造する前記（15）項に記載のエステルの製造法。

（18） ブチルアルコールとアセトアルデヒドから酢酸ブチルを製

造する前記（15）項に記載のエステルの製造法。

発明を実施するための最良の形態

- 本発明のエステル製造用触媒は、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。
- 10     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。
- 15     すなわち、本発明のエステル製造用触媒の成分は、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。
- 20     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
- 25     本発明のエステル製造用触媒の製造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、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。

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。

本発明の  $Cu-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2$  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。

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。

本発明の  $Cu-ZnO-ZrO_2$  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、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。

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。

- 5 本発明の  $Cu-Al_2O_3-ZrO_2$  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
- 10 択率が低下する。

- 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、
- 15 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。

本発明のエステル製造方法は、前記本発明の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。

- 20 本発明のエステル製造方法に用いられる好ましい本発明のエステル製造用触媒は、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、 $Cu-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2-SiO_2$ ； $Cu-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2$ ； $Cu-ZnO-ZrO_2$ ； $Cu-ZrO_2$ ； $Cu-Cr_2O_3-ZrO_2$ などがあげられる。

- 25 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、 $Cu-ZnO-Al_2O_3-Zr$

$O_2-SiO_2$ ;  $Cu-ZnO-Al_2O_3-ZrO_2$ ;  $Cu-ZnO-ZrO_2$ ;  $Cu-ZrO_2$ ;  $Cu-Cr_2O_3-ZrO_2$ などが好ましい。

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、  
5 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、ぎ酸メチル、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。

10 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。

本発明のエステル製造方法の反応温度は、150℃から400℃の温度範囲が好適に使用される。すなわち、アルコール、アルデヒドが気相状態として存在する温度である。150℃未満では反応の進行が十分で  
15 なく400℃を越えると生成物選択率が悪くなる。

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。

## 20 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常圧気相流通反応装置は、内径17mm、全長600mm（上部400mm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  
25 であり、その上端にキャリアー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。

（実施例 1）

（触媒の調製）

フラスコ内に硝酸銅 97 g、硝酸亜鉛 40 g、硝酸アルミニウム 504 g、硝酸ジルコニル 36 g を水 5 リットルに溶解した。この溶液に水酸化ナトリウム 227 g を水 1 リットルに溶解した水溶液を加えて得られる（いわゆる共沈法による）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 15 g を固定床常圧気相流通反応装置の触媒層（内径 17 mm 長さ約 100 mm）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、この反応装置内にエステル製造用 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 触媒層を設定した。

（エステルの製造）

上記 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 触媒層の設定された固定床常圧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 20 ml/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、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℃である。

エタノールの LHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 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】

LHSV (h <sup>-1</sup> )	エタノール転化率 (%)	酢酸エチル選択 (%)	酢酸エチル収率 (%)
0.2	82.4	71.5	58.9
0.5	67.0	61.0	40.9

(実施例 2)

(触媒の調製)

5 硝酸銅 97 g、硝酸亜鉛 40 g、硝酸ジルコニル 36 g を水 5 リットルに溶解した。この溶液に水酸化ナトリウム 64 g を水 1 リットルに溶解した水溶液を加えて得られる（いわゆる共沈法による）沈澱物を、水洗、乾燥、焼成したものを触媒前駆体とした。

10 溶解したものに、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。

以下実施例 1 に準じて、固定床常圧気相流通反応装置にエステル製造用 Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 触媒層を設定した。

(エステルの製造)

15 上記 Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 触媒層の設定された固定床常圧気相流通反応装置、99% エチルアルコールを用いる以外は実施例 1 に準じて反応を行い酢酸エチルを製造した。反応を行った結果をつぎの表に示す。

【表 2】

LHSV (h <sup>-1</sup> )	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	86.0	62.0	53.3
1.0	80.5	60.5	48.7

## (実施例 3)

反応原料に 95% エタノールを用いた以外は実施例 2 と同条件で反応を行った。結果をつぎの表に示す。

【表 3】

L H S V (h <sup>-1</sup> )	エタノール転化率 (%)	酢酸エチル選択率 (%)	酢酸エチル収率 (%)
0.2	67.9	57.5	39.0

5

## (実施例 4)

反応温度を 300℃ にした以外は実施例 2 と同条件で行った。結果をつぎの表に示す。

【表 4】

L H S V (h <sup>-1</sup> )	エタノール転化率 (%)	酢酸エチル選択率 (%)	酢酸エチル収率 (%)
0.2	80.2	49.2	39.5

10

## (実施例 5)

原料に n-ブタノールとアセトアルデヒド (n-ブタノール : アセトアルデヒド = 80 : 20 mol 比) を用いた以外は実施例 2 と同条件で行った。結果をつぎの表に示す。

15

【表 5】

L H S V (h <sup>-1</sup> )	n-ブタノール 転化率 (%)	酢酸 n-ブチル 選択率 (%)	酢酸 n-ブチル 収率 (%)
0.2	69.3	14.5	10.0

## (実施例 6)

原料にn-ブタノールを用いた以外は実施例2と同条件で行った。結果をつぎの表に示す。

【表6】

LHSV (h <sup>-1</sup> )	n-ブタノール 転化率 (%)	酪酸ブチル 選択率 (%)	酪酸ブチル 収率 (%)
0.2	69.0	46.2	31.9

## 5 (実施例7)

## (触媒の調製)

フラスコ内に硝酸銅156g、硝酸アルミニウム、162g、硝酸ジルコニル58gを水5リットルに溶解したものに、水酸化ナトリウム191g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15gを固定床常圧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-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>エステル製造用触媒層を設定した。

## 15 (エステルの製造)

上記Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒層の設定された固定床常圧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て触媒層へと供給される。キャリアガスである窒素の供給量は20ml/min.とした。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。

エタノールのLHSV (Liquid Hourly Space Velocity) 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】

L H S V (h <sup>-1</sup> )	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 (%)
0.5	280	88.5	56.6	50.1
	260	86.3	70.5	60.8
	240	79.3	78.1	61.9
0.2	260	88.7	58.7	52.1
0.5		86.3	70.5	60.8
1.0		83.7	69.9	58.5

(実施例 8)

5 (触媒の調製)

フラスコ内に硝酸銅 195 g、硝酸亜鉛 20 g、硝酸アルミニウム、101 g、硝酸ジルコニル 36 g を水 5 リットルに溶解したものに、水酸化ナトリウム 179 g 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。

10 この触媒前駆体 15 g を実施例 7 と同様にして固定床常圧気相流通反応装置内にエステル製造用 Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 触媒層を設定した。

(エステルの製造)

上記 Cu-ZnO-ZrO<sub>2</sub> 触媒層の設定された固定床常圧気相流通反応装置を用いる以外は実施例 7 に準じて反応を行い酢酸エチルを製造  
15 した。

エタノールの L H S V に対する結果をつぎの表に示す。

【表 8】

LHSV ( $h^{-1}$ )	反応温度 ( $^{\circ}C$ )	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	280	88.0	62.1	54.7
	260	85.9	74.8	64.2
	240	78.6	80.2	63.1
	220	66.4	83.8	55.6
0.2	260	88.5	59.8	52.9
0.5		85.9	74.8	64.2
1.0		82.5	74.7	61.6

(実施例 9)

(触媒の調製)

- 5 フラスコ内に硝酸銅 209 g、硝酸亜鉛 21 g、硝酸アルミニウム、  
54 g、硝酸ジルコニル 39 g を水 5 L に溶解したものに、水酸化ナト  
リウム 165 g を水 1 L 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 15 g を実施例 7 と同様の方法で、固定床常圧気相流  
10 通反応装置内にエステル製造用 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層を設定し  
た。

(エステルの製造)

- 上記 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層の設定された固定床常圧気相流通  
反応装置を用いる以外は実施例 7 に準じて反応を行い酢酸エチルを製造  
15 した。

エタノールの LHSV に対する結果をつぎの表に示す。



【表 9】

LHSV ( $h^{-1}$ )	反応温度 ( $^{\circ}C$ )	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	280	87.6	65.2	57.1
	260	84.2	78.8	66.3
	240	74.4	83.6	62.2
	220	55.0	83.2	45.7
1.0	240	59.1	75.2	44.4
	260	80.3	78.6	63.1
	280	85.0	70.7	60.1

(実施例 10)

(触媒の調製)

- 5 フラスコ内に硝酸銅 213 g、硝酸亜鉛 22 g、硝酸アルミニウム、  
110 g、硝酸ジルコニル 20 g を水 5 リットルに溶解したものに、水  
酸化ナトリウム 186 g 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 15 g を実施例 7 と同様の方法で、固定床常圧気相流  
10 通反応装置内にエステル製造用 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層を設定し  
た。

(エステルの製造)

- 上記 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒層の設定された固定床常圧気相流通  
反応装置を用いる以外は実施例 7 に準じて反応を行い酢酸エチルを製造  
15 した。

エタノールの LHSV に対する結果をつぎの表に示す。

【表 10】

LHSV (h <sup>-1</sup> )	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 (%)
0.5	280	89.9	56.8	51.1
	260	87.4	73.0	62.9
	240	81.0	77.5	62.8
0.2	260	89.8	62.7	56.3
0.5		87.4	73.0	62.9
1.0		79.0	69.7	55.0

(比較例 1)

(触媒の調製)

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

以下実施例 1 に準じて、固定床常圧気相流通反応装置にエステル製造用 Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> 触媒層を設定した。

- 10 (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常圧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 20 ml/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 °C で行った。反応を行った結果をつぎの表に示す。

【表 1 1】

L H S V (h <sup>-1</sup> )	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

(比較例 2)

- 水酸化ナトリウム 227 g を 30% アンモニア水 540 ml に替える  
5 以外は、実施例 1 と同様に行った。結果をつぎの表に示す

【表 1 2】

L H S V (h <sup>-1</sup> )	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

## 産業上の利用可能性

- 10 本発明の触媒は、脱水素反応触媒として優れた活性を示し、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、高選択率で製造することができる。特に酢酸エチルなどの製造に適し、工業上意義のあるものである。

## 請求の範囲

1. 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なるエステル製造用触媒。
- 5
2. 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請求の範囲第1項に記載のエステル製造用触媒。
- 10
3. 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モル以下および酸化ジルコニウム0.05～5モルからなる請求の範囲第1項に記載のエステル製造用触媒。
- 15
4. 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モルからなる請求の範囲第1項に記載のエステル製造用触媒。
- 20
5. 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モルからなる請求の範囲第1項に記載のエステル製造用触媒。
- 25
6. 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。
7. 混合水溶液が、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

ニルを含有することからなる請求の範囲第6項に記載のエステル製造用触媒。

8. 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  
5 エステル製造用  $Cu-ZnO-ZrO_2$  触媒。

9. 混合水溶液が、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ことからなる請求の範囲第8項に記載のエステル製造用触媒。

10. 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。

11. 混合水溶液が、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ことからなる請求の範囲第10項に記載のエステル製造用触媒。

12. 前記請求項1～11のいずれか1項に記載の触媒にアルコールを気相で接触させ、脱水素反応によりエステルを生成することを特徴とするエステルの製造法。

13. 前記アルコールが、1から4個の炭素原子を有するアルコールである請求の範囲第12項に記載のエステルの製造法。

20. 14. エチルアルコールから酢酸エチルを製造することからなる請求の範囲第12項に記載のエステルの製造法。

15. 前記請求項1～11のいずれか1項に記載の触媒にアルコールとアルデヒドとを気相で接触させ、エステルを生成することを特徴とするエステルの製造法。

25. 16. 前記アルコールとアルデヒドが、それぞれ1から4個の炭素原子を有するアルコールもしくはアルデヒドである請求の範囲第15項

に記載のエステルの製造法。

17. エチルアルコールとアセトアルデヒドから酢酸エチルを製造する請求の範囲第15項に記載のエステルの製造法。

18. ブチルアルコールとアセトアルデヒドから酢酸ブチルを製造する請求の範囲第15項に記載のエステルの製造法。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP00/01397

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl<sup>7</sup> B01J 23/80, 23/85, 23/72, C07C 67/40, 67/42, 69/14</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>																							
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74, C07B 61/00</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-2000</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CA(STN) esterification * Cu * Zr * catalys?</p>																							
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>WEN Tao, et.al., "CHARACTERIZATION OF Cu/Zn/Al/Zr</td> <td>1-3, 6, 7, 12-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CATALYSTS FOR DIRECT SYNTHESIS OF ESTER FROM ALCOHOL"</td> <td>4, 8, 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>Cuihua Xuebao, 1998, Vol.19, No. 1, pages 77 and 80.</td> <td>5, 10, 11, 18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US, 4149009, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),</td> <td>4, 8, 9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>10 April, 1979 (10.04.79), Claims; example 2 &amp; JP, 53-46821, B2, Claims; example 2 &amp; DE, 2753634, A &amp; GB, 1546004, A &amp; EP, 879915, A</td> <td>1-3, 5-7, 10-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP, 58-4701, B2 (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd), 27 January, 1983 (27.01.83), Claims; specification, page 4, Column 8, lines 7 to 15; page 4, table 1, catalyst 10; page 6, table 2, catalyst 10 (Family: none)</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	WEN Tao, et.al., "CHARACTERIZATION OF Cu/Zn/Al/Zr	1-3, 6, 7, 12-17	Y	CATALYSTS FOR DIRECT SYNTHESIS OF ESTER FROM ALCOHOL"	4, 8, 9	A	Cuihua Xuebao, 1998, Vol.19, No. 1, pages 77 and 80.	5, 10, 11, 18	Y	US, 4149009, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),	4, 8, 9	A	10 April, 1979 (10.04.79), Claims; example 2 & JP, 53-46821, B2, Claims; example 2 & DE, 2753634, A & GB, 1546004, A & EP, 879915, A	1-3, 5-7, 10-18	A	JP, 58-4701, B2 (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd), 27 January, 1983 (27.01.83), Claims; specification, page 4, Column 8, lines 7 to 15; page 4, table 1, catalyst 10; page 6, table 2, catalyst 10 (Family: none)	1-11
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																					
X	WEN Tao, et.al., "CHARACTERIZATION OF Cu/Zn/Al/Zr	1-3, 6, 7, 12-17																					
Y	CATALYSTS FOR DIRECT SYNTHESIS OF ESTER FROM ALCOHOL"	4, 8, 9																					
A	Cuihua Xuebao, 1998, Vol.19, No. 1, pages 77 and 80.	5, 10, 11, 18																					
Y	US, 4149009, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.),	4, 8, 9																					
A	10 April, 1979 (10.04.79), Claims; example 2 & JP, 53-46821, B2, Claims; example 2 & DE, 2753634, A & GB, 1546004, A & EP, 879915, A	1-3, 5-7, 10-18																					
A	JP, 58-4701, B2 (Nitto Chem. Ind. Co., Ltd), 27 January, 1983 (27.01.83), Claims; specification, page 4, Column 8, lines 7 to 15; page 4, table 1, catalyst 10; page 6, table 2, catalyst 10 (Family: none)	1-11																					
<p><input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>																							
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p>																							
<p>Date of the actual completion of the international search 02 June, 2000 (02.06.00)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 13.06.00</p>																					
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>																					
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>																					

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.<sup>7</sup> B01J 23/80, 23/85, 23/72, C07C 67/40, 67/42, 69/14

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.Cl.<sup>7</sup> B01J 21/00-38/74, C07B 61/00

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

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2000年
日本国登録実用新案公報	1994-2000年
日本国実用新案掲載公報	1996-2000年

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)

CA (STN) esterification \* Cu \* Zr \* catalys?

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
X Y A	WEN Tao, et.al., "CHARACTERIZATION OF Cu/Zn/Al/Zr CATALYSTS FOR DIRECT SYNTHESIS OF ESTER FROM ALCOHOL" Cu ihua Xuebao, 1998, Vol 19, No. 1, pages 77 and 80.	1-3, 6, 7, 12-17 4, 8, 9 5, 10, 11, 18
Y A	US, 4149009, A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.) 10.4月. 1979 (10.04.79), 特許請求の範囲, 実施例2&JP, 53-46821, B2, 特許請求の範囲, 実施例2&DE, 2753634, A&GB, 1546004, A&E P, 879915, A	4, 8, 9 1-3, 5-7, 10-18

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 02.06.00

国際調査報告の発送日 13.06.00

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)  
 関 美 祝  
 4G 9045  
 電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 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, 58-4701, B2(日東化学工業株式会社)27.1月.1983(27.01.83), 特許請求の範囲, 明細書第4頁第8欄第7-15行, 第4頁第1表触媒10, 第6頁第2表触媒10(ファミリーなし)	1-11