

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7084471号
(P7084471)

(45)発行日 令和4年6月14日(2022.6.14)

(24)登録日 令和4年6月6日(2022.6.6)

(51)国際特許分類		F I	
C 0 7 C	45/39 (2006.01)	C 0 7 C	45/39
C 0 7 C	49/303 (2006.01)	C 0 7 C	49/303
B 0 1 J	23/46 (2006.01)	B 0 1 J	23/46 3 0 1 Z
B 0 1 J	23/63 (2006.01)	B 0 1 J	23/63 Z
B 0 1 J	23/656 (2006.01)	B 0 1 J	23/656 Z

請求項の数 15 (全9頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2020-511534(P2020-511534)	(73)特許権者	511008850 シムライズ アーゲー
(86)(22)出願日	平成29年8月26日(2017.8.26)		ドイツ連邦共和国 3 7 6 0 3 ニーダー
(65)公表番号	特表2020-532511(P2020-532511 A)		ザクセン ホルツミンデン ミューレンフ
(43)公表日	令和2年11月12日(2020.11.12)		ェルトシュトラッセ 1
(86)国際出願番号	PCT/EP2017/071478	(74)代理人	110003018弁理士法人プロテクトスタ
(87)国際公開番号	WO2019/042520		ンス
(87)国際公開日	平成31年3月7日(2019.3.7)	(72)発明者	クーリック アンナ
審査請求日	令和2年6月26日(2020.6.26)		ドイツ連邦共和国 1 8 0 5 9 ロストク
			トゥホルスキーシュトラッセ 4 0
		(72)発明者	エッケルト レインハート
			ドイツ連邦共和国 1 8 0 5 9 ロストク
			トゥホルスキーシュトラッセ 3 9
		(72)発明者	コックリッツ アンジェラ
			ドイツ連邦共和国 1 2 4 3 7 ベルリン

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 テルペンアルデヒドおよびテルペンケトンの製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対応するテルペンアルコールの酸化的脱水素化によりテルペンアルデヒドおよびテルペンケトンを製造する方法であって、

(a) ガス状のテルペンアルコールまたはテルペンアルコール含有反応物を提供する工程と、

(b) 工程 (a) の出発物質を不均一ルテニウム触媒と接触させる工程と、

(c) 酸素の存在下で、ステップ (b) の混合物を少なくとも 1 5 0 に加熱する工程と、
任意的に

(d) 得られた反応混合物からテルペンアルデヒドまたはテルペンケトンを分離する工程と、

を有し、

この製造する方法では、溶液は使用されず、ジオキシベンゼンは触媒として使用されない、方法。

【請求項 2】

メントールがテルペンアルコールとして使用される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

他の金属酸化物を含む不均一ルテニウム触媒が使用される請求項 1 および / または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

酸化セリウム、酸化銅、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化モリブデン、酸化銀およびそれらの混合物を含む群から選択される金属酸化物が使用される請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

金属酸化物が、 CeO_2 、 CuO 、 Cu_2O 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Co_3O_4 、 CoO 、 MoO_3 、 AgO 、 Ag_2O およびそれらの混合物を含む群から選択される、請求項 3 または請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

触媒活性種が担体材料に適用される不均一ルテニウム触媒が使用される、請求項 1 から請求項 5 のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項 7】

触媒的に活性である担体材料が使用される、請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

酸化物担体材料が使用される、請求項 6 または請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、シリカ、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニオブ、アルミノケイ酸塩、ハイドロタルサイト、ハイドロキシアパタイトおよびそれらの混合物を含む群から選択される担体材料が使用される、請求項 6 から請求項 8 の少なくとも 1 つに記載の方法。

【請求項 10】

活性炭が担体材料として使用される請求項 6 に記載の方法。

20

【請求項 11】

不均一ルテニウム触媒が使用され、前記担体材料上のルテニウムの濃度が 0.1 ~ 10 重量%である、請求項 1 から請求項 10 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 12】

反応が、150 ~ 350 の範囲の温度で行われる、請求項 1 から請求項 11 の少なくとも 1 つに記載の方法。

【請求項 13】

反応が、ガス流が連続的に流れる反応器内で行われ、前記ガス流が、前記反応器に入る際に、少なくとも 1 つのテルペンアルコールと酸素と、任意的に不活性ガスとを含む、請求項 1 から請求項 12 の少なくとも 1 つに記載の方法。

30

【請求項 14】

酸素含有ガスが、20 および 1013.25 hPa で測定される、前記酸素含有ガスの総体積に基づいて少なくとも 0.1 体積%の酸素を含む、請求項 13 に記載の方法。

【請求項 15】

(i) 不均一触媒の体積に基づくガス流の流量 (ガス毎時空間速度 GHSV) は、100 h⁻¹ から 5000 h⁻¹ であり、および/または

(ii) 前記反応器に入るガス流中のテルペンアルコールの濃度は、1 mol% ~ 15 mol% である、請求項 13 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

40

【背景技術】

【0001】

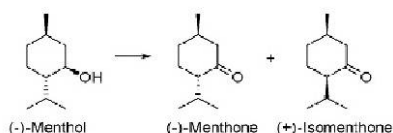
本発明は、不均一触媒の分野に属し、酸化的脱水素化によりテルペンアルコールからテルペンアルデヒドおよびテルペンケトンを製造する方法に関する。

【0002】

テルペンケトン、特にメントンは、香料組成物に特定のメントノートを作成するために香料に使用されている。この反応は以下のスキームで例示できます。

50

【化 1】



スキーム 1 (-) - メントールを与える (-) - メントンおよび (+) - - イソメントン (isomenthone) の反応

10

【0003】

メントールから出発して、例えば、メントンまたはメントンとイソメントンとの混合物を得ることができる多くの方法が先行技術から知られている。より古い方法には、ニクロム酸塩、過マンガン酸塩または二酸化塩素などの毒性学および生態学的観点から問題のある酸化剤が化学量論量で使用される非触媒法が含まれる [FROLOVA ET AL, Chem. Natural Comp. 44, pp. 724 ff. (2008)]。

【0004】

第二級アルコールのケトンへの好気性接触酸化は、様々な不均一触媒で既に実施されている。たとえば、金、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、鉄、銅、またはバナジウムは、適切な酸化段階で活性金属として使用され、適切な材料に組み込まれている。ファイネケミカル合成の分野での反応は、主に液相において不連続モードで行われた (RSC Green Chemistry Series (CARDONA ET AL, Volume 28: Transition Metal Catalysis in Aerobic Alcohol Oxidation, The Royal Society of Chemistry, Cambridge)、英国、2015年)。

20

【0005】

$Ru(OH)_x$ または $RuO_x \cdot xH_2O$ は、 $Ru + OH$ 種を含有し、アルコールの好氣的酸化的脱水素化のための非常に活性な触媒である。良好な触媒活性の前提条件は、例えば酸化アルミニウムなどの適切な担体材料に活性種を高度に分散させて適用することである。しかし、このようにして得られた担持触媒は、これまでのところ、バッチ反応器の液相で主に使用されてきた [例えば、YAMAGUCHI ET AL, Angew. Chem 114 (2002) 4720; YAMAGUCHI ET AL, Chem. Eur. J. 9 (2003) 4353; YAMAGUCHI ET AL, top. Catal. 57 (2014) 1196; PAGLIARO ET AL, Chem. Rev. 34 (2005) 837]。

30

【0006】

$Ru / MgO \cdot La_2O_3$ 混合酸化物は、80 °C でトルエン中の活性アルコールの好気性酸化にも使用された [KANTAM ET AL, J. Mol. Catal. A: Chem. 359, 1 (2012)]。 $Ru / CaO - ZrO_2$ も試験したが、基質として脂環式アルコールは使用しなかった [YASUEDA ET AL, J. Mol. Catal. A Chem. 323, 7 (2010)]。 $RuHAP$ (HAP = ハイドロキシアパタイト) は、ベンジルアルコール及び 1 - フェニルエタノールの酸化の触媒として適している [KIM ET AL, Bull. Korean Chem Soc. 34, 221 (2013)]。 Ru / CeO_2 を使用して、ベンジルアルコールをベンズアルデヒドに酸化した [WADA ET AL, Catal. Surv. Asia 15, 1 (2011)]。

40

【0007】

さらなる酸化活性酸化物金属種の添加は、第一級アルコールの転化およびアルデヒドの収率に好ましい効果を有する。例えば、二次酸化物でドーブされた Ru / TiO_2 または Ru / ZrO_2 が調査された [KOCKRITZ ET AL, J. Mol. Catal 50

50

． A : Chem . 246 , 85 (2006)] 。このタイプの触媒の活性のさらなる改善は、酸化物金属種、特にRuMnCeがナノ粒子としてCeO₂上に分布している場合に達成される [CHECINSKI ET AL , Appl . Catal . A : Gen . 366 , 212 (2009)] 。さまざまな第一級および第二級アルコールのアルデヒドおよびケトンへの酸化は、ヒドロタルサイト上のRuMnMn種の存在下で特に成功した [EBITANI ET AL , Angew . Chem . Int . Ed . 44 , 3423 (2005)] 。

【 0008 】

活性炭は、有機溶媒中の一級および二級アルコールの酸化のためのルテニウム触媒の担体材料としても適しているが、テルペンは研究されておらず、ルテニウムの活性酸化状態に関する情報も与えられていない [MORI ET AL , Chem . Comm . 5159 (2009)] 。

10

【 0009 】

Ru(OH)_x / Al₂O₃もまた、溶媒を使用する液相での連続プロセスに適した触媒であるが、芳香族またはヘテロ芳香族によって活性化されるアルコールのみが基質として使用された [MANNEL ET AL , Org . Process Res . Dev . 18 , 1503 (2014)] 。

【 0010 】

全体として、テルペンは、そのような反応のため反応物としてほとんど説明されない。メンソールはまた、テルペンアルコールを酸化するのが困難である。アルコール性OH基は活性化されず、エカトリアル位 (equatorial position) にもある。したがって、反応は、150 よりかなり低い温度で液相中で起こる反応のみが先行技術から知られている。例えば、10気圧の酸素圧でRu(OH)_x / Fe₂O₃

20

【 0011 】

SiO₂を使用したメントールの酸化は、120 °Cで17%の転化率とメントンの収率でのみ可能であった [COSTA ET AL , J . Catal . 282 , 209 (2011)] 。110 でトルエン中のRu / CeO₂を使用すると、わずか15%のメントンの収率を達成することができた [VOCANSON ET AL , Synth Comm . 28 , 2577 (1998)] 。

【 0012 】

メントンを製造する他のバッチ法は、反応物としてチモールを使用し、これは175 でオートクレーブ中のPd触媒上で部分水素化にかけられるか (米国特許第3 , 124 , 614) 、またはイソプレゴールを均一なRuジヒドリドと混合するか、またはIr[?]ジヒドリド[?]ホスフィン触媒が水素化 / 脱水素化シーケンス (欧州特許公開 2706054 A1) を介してメントンに変換された。

30

【 0013 】

メントールのメントンへの連続的な非酸化的脱水素は、気相においてCu / ZnまたはCu亜クロム酸塩触媒 (ドイツ公報 4236111 A1) またはZnO / CaCO₃触媒 (国際公報 2005 085160 A1) 上で可能であるが、ここでは、装置のアップグレードを必要とする減圧作業、または望ましくない副生成物の形成に有利に働く300をはるかに超える温度が必要とされる減圧作業のいずれかが好ましい。

40

【 0014 】

一般に気相でのテルペンアルデヒドまたはテルペンケトン、特にメントンの合成のための連続的な酸化的脱水素プロセスはない。したがって、本発明の特定の目的は、これを改善し、同時に以下を特徴とする方法を提供することである。

- ・一般にテルペンアルデヒドまたはテルペンケトン、特にメンソン / イソメントン混合物の良好な収率が得られる。
- ・キラル中心にラセミ化がない。
- ・溶剤を使用および除去の必要がない。
- ・触媒の除去の必要がない。

50

- ・減圧下での操作が不要。
- ・使用される触媒は、副産物の生成が比較的低い温度での操作を可能にする。
- ・気相での活性金属の製品への浸出が発生しない。
- ・香水産業に適した品質が得られる。つまり、反応製品に嗅覚的に好ましくない副産物が含まれない。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明は、対応するテルペンアルコールの酸化的脱水素化によりテルペンアルデヒドおよびテルペンケトンを提供する方法を提供し、以下の工程を含むか、またはそれらからなる： 10

(a) テルペンアルコールまたはテルペンアルコール含有反応物を提供する工程；

(b) 工程(a)の出発物質を不均一ルテニウム触媒と接触させる工程；

(c) 酸素の存在下で、工程(b)の混合物を少なくとも150℃に加熱する工程；そして任意に

(d) 得られた反応混合物からテルペンアルデヒドまたはテルペンケトンを分離する工程。

【0016】

驚くべきことに、最初に記載された要件プロファイルは、本発明による方法によって完全に満たされることが見出された。テルペンアルデヒドまたはテルペンケトンは、高収率および高選択率で得られ、先行技術に従って以前に達成可能であった。溶媒を使用する必要も、複雑な方法で触媒を除去する必要もなく、減圧を必要としない。維持すべき温度範囲は非常に低いため、目に見える副産物の形成はない。つまり、香水業界の厳しい要件を満たす品質が得られる。 20

【0017】

テルペンアルコール

【0018】

原則として、本発明による方法は、すべてのテルペンアルコールに適用することができる。適切なテルペンアルコールの例には、ボルネオールおよびフェンコールが含まれ、特定のカルベオール、シトロネロール、クミンアルコール、ジヒドロカルベオール、ファルネソール、ゲラニオール、ネロール、ペリリルアルコール、フィトールおよびロジノールおよびそれらの混合物が含まれる。メントールは、メントンまたはメントンとイソメントンの混合物に変換される、本発明に従った方法で使用されることが好ましい。 30

【0019】

テルペンアルコールを個々の物質として使用することが可能である。さまざまなテルペンアルコールの混合物、または他の成分に加えてこれらのテルペンアルコールを含む天然物抽出物も反応させることができる。

【0020】

触媒

【0021】

本発明によれば、好ましくはゼロより大きい酸化状態を有する不均一ルテニウム触媒が使用される。これらの触媒は、他の触媒活性種、特に他の金属酸化物も有することができる。 40

これらは、酸化セリウム、酸化銅、酸化鉄、酸化マンガン、酸化コバルト、酸化モリブデン、酸化銀およびそれらの混合物を含む群から選択することができる。以下の酸化物が特に好ましい例である： CeO_2 、 CuO 、 Cu_2O 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 、 MnO 、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 、 Co_3O_4 、 CoO 、 MoO_3 、 AgO 、 Ag_2O およびそれらの混合物。例えば、ルテニウムの量に対して約10から約50重量%の量のドーピングは、触媒活性の著しい増加をもたらす。

【0022】

本発明の文脈において、使用される触媒は、特に、触媒活性種が担体材料に適用されるものである。この場合、ルテニウムと他の金属の両方をベースとするこれらの酸化金属種を非常に細かく分割した形で担体に適用することが有利である。触媒担体自体が酸化に対し 50

て触媒的に活性な材料からなる場合、本発明を実施することが特に好ましい。活性触媒は、含浸、湿気の開始への含浸、沈殿または共沈殿などの湿式化学法を使用して製造される。触媒合成に導入される金属は、適切な前駆体の形で、例えば金属塩化物、金属硝酸塩または金属酢酸塩として使用される。本発明に従って連続反応器で使用できるようにするために、粗触媒塊は、その後、押出またはペレット化および熱処理などの成形にかけられる。担体は、好ましくは、酸化セリウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ケイ素、シリカ、酸化鉄、酸化マンガン、酸化ニオブ、アルミノケイ酸塩、ハイドロタルサイト、ハイドロキシアパタイトおよびそれらの混合物を含む群から選択される酸化物材料である。あるいは、担体としての役割も果たすことができる。

【0023】

担体材料上のルテニウムまたはルテニウムと他の金属とのそれらのそれぞれの酸化物形態の混合物の濃度は、約0.1から約10重量%の間、好ましくは約0.5から約5重量%の間であり得る。

【0024】

方法

【0025】

本発明によれば、メントールの酸化的脱水素のために連続管状反応器が使用される。この場合、触媒は固定床または流動床で反応物と接触することができる。本発明による反応プラントの設計には、管束反応器も含まれる。

【0026】

ガス状反応物は、反応器に導入された触媒を通して流れる。これらの反応物は、ガス状メントールおよび酸素含有ガスからなる。酸素含有ガスは、マスフローコントローラによって適切な濃度で供給される。酸素含有ガス中の酸素濃度は、少なくとも0.1%である。テルペンアルコールはポンプによって供給され、気相への転換は従来の蒸発器設計によって行われる。

【0027】

本発明による方法は、転化率と選択性が重要であるため、反応が気相で進行することを保証するために150の最低温度を必要とする。そうでなければ、好ましい温度範囲は、150から約350、好ましくは約180から約320、特に250から約300である。

【0028】

最適な温度および滞留時間またはGHSV（ガス毎時空間速度）を設定することにより、例えば、所望のメントン/イソメントン混合物の収率および選択性を最大化することができる。これは、本発明によるこの連続プロセスの利点として見るることができる。

【0029】

ガス流が連続的に流れる反応器内で反応を行うことがさらに好ましく、前記ガス流は、反応器に入るときにテルペンアルコール、好ましくはメントール、酸素含有ガス、および任意に不活性ガスを含む。この場合、酸素含有ガスは、20および1013.25 hPaで測定した酸素含有ガスの総体積に基づいて、少なくとも0.1体積%の酸素を含むことが好ましい。

【0030】

本発明による方法のさらに好ましい実施形態は以下からなる。

(i) 不均一触媒の体積に基づくガス流の流量（ガス毎時空間速度GHSV）は、約100時間⁻¹から約5000時間⁻¹、好ましくは約200時間⁻¹から約1000時間⁻¹である。および/または

(ii) 反応器に入るガス流中のテルペンアルコールの濃度は、約1mol%から約15mol%、好ましくは約3mol%から約10mol%である。

【0031】

適切な滞留時間は、= 1から20秒の範囲にある。反応器の出口で、ガス状生成物混合物は凝縮され気液分離にかけられる。次いで、液体生成物混合物を蒸留により精製する

10

20

30

40

50

ことができる。

【0032】

この方法は、バッチ式で、または好ましくは連続的に実施することができる。

【0033】

実施例1から実施例9

【0034】

使用した装置の概要と反応手順

【0035】

使用される連続管状反応器装置は、飽和器、サーモスタット、ガスライン、デジタルMFCによるガス計量および制御、オープン付き管状反応器、高沸点物用の油浴で温度制御された1つのサンプル収集容器(6 mLのo-キシレン)、低沸点物用のクライオスタットで冷却された1つのサンプル収集容器、および制御装置と熱電対を備えた複数のヒーターを有する。

10

【0036】

試験を実施するために、ステンレス鋼管型反応器に最初に予め粒状化された触媒(3 mL)を充填した。次に、メントールを満たしたサチュレーターをサーモスタット溶液に浸し、サーモスタット溶液を所望の温度(通常120°C)に加熱した。飽和器へのガスラインを除き、他のすべてのラインの温度は、熱電対と制御装置とを備えたヒーター(加熱バンド)によって200°Cに設定され、一定に保たれた。加熱段階中、飽和器を通過するガスラインを介して、試験装置全体をN₂でパージした。次に、N₂パージガスの供給が閉じられた後、5体積% O₂/Ar(30 mL/min)の混合ガスを飽和器に通した。反応は、飽和器から反応器へのガスバルブを開くことによって開始した。反応器出口で未反応のメントールが結晶化するのを防ぐため(m.p.: 41-45°C)、反応器出口から収集容器までのガスラインをさらに100°Cに加熱した。さらに、回収溶液として6 mLのo-キシレンを含むサンプル容器を、反応時間全体にわたって温度制御された油浴を使用して60 に加熱した。より揮発性の高い製品を収集するためのコールドトラップは、実際のサンプリングポイントのすぐ下流に配置された。反応が完了した後、飽和器から反応器へのバルブを閉じ、システムをN₂でパージしました。次に、ガス計測と温度制御のための他のすべての制御要素のスイッチが切られた。

20

【0037】

反応中のメントール消費量を決定するために、各試験後に飽和器を取り外し、計量した。温度当たりの全反応時間は常に3時間であり、1時間毎にサンプリングした。試験は以下の条件下で行った。試験は次の条件で実行された。

30

? 3 mLの触媒、

? ガス流中の5 mol%メントール、

? 30 mL/min体積で5% O₂/Ar。

【0038】

使用した触媒:

? [a]: Ru/C、

? [b]: 0.2% Ru/CeO₂、

? [c]: 0.2-1.0/1.2/1.6% RuMnCe/CeO₂、

ここで、触媒[a]および[b]は市販品であり、触媒[c]は以下の標準手順に従って得られた。

40

【0039】

100 mLの脱イオン水中の4.46 gのCeO₂の懸濁液に、20 mLの水に23.4 mgのRuCl₃·H₂O、260.6 mgのMn(NO₃)₂·4H₂O及び225.4 mgのCe(NO₃)₃·6H₂Oの入った溶液が、加えられる。次に、シリンジポンプを使用して、8 mLの水中の415.2 mgのNaOH及び314.4 mgのNa₂CO₃の溶液を、懸濁液を攪拌しながら5時間かけて連続的に滴下した。添加が完了した後、反応懸濁液を65 に加熱し、18時間攪拌した。固体を遠心分離により除去し、各回

50

20 mLの水で3回洗浄し、乾燥キャビネット内で90 で一晩乾燥させた。活性成分のRu、MnおよびCeは、酸化物および/または水酸化物として担体上に存在する。

【0040】

観察された転化率および収率を以下の表1に示す。

【0041】

【表1】

転化率と収率

実施例	Ru content	T [° C]	X _{OL} [モル%]	Y _{ON} [モル%]	Y _{ISO} [モル%]	Y _{NP} [モル%]	S _{ON} [%]	S _{ISO} [%]
1	5[a]	300	99	4	2	59	4	2
2	0.2[b]	300	92	31	22	11	34	24
3	0.2[b]	350	93	31	23	10	33	25
4	0.2[c]	300	52	20	17	4	39	32
5	0.2[c]	350	68	27	23	6	40	34
6	0.5[c]	300	94	38	26	5	40	28
7	0.5[c]	350	96	37	27	5	38	28
8	1.0[c]	300	92	40	28	6	43	31
9	1.0[c]	350	93	40	29	9	42	32

10

キー：

X_{OL} = メントールの転化率 (モル%)

20

Y_{ON} = メントンの収率 (モル%)

Y_{ISO} = イソメントンの収率 (モル%)

Y_{NP} = 副産物の収率 (モル%)

S_{ON} = メントンの選択性

S_{ISO} = イソメントンの選択性

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類 F I
 C 0 7 B 53/00 (2006.01) C 0 7 B 53/00 F
 C 0 7 B 61/00 (2006.01) C 0 7 B 61/00 3 0 0

ダムヴェーグ 6 1

(72)発明者 ノイバウワー カーチャ
 ドイツ連邦共和国 1 8 0 5 9 ロストク デサーディングシュトラーセ 8 4

審査官 阿久津 江梨子

(56)参考文献 特開 2 0 0 4 - 8 9 4 (J P , A)
 特開平 1 1 - 2 2 6 4 1 7 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 8 7 8 6 1 (J P , A)
 Aerobic oxidation of monoterpene alcohols catalyzed by ruthenium hydroxide supported on silica-coated magnetic nanoparticles , Journal of Catalysis , 2011年 , Vol. 282 , pp. 209-214
 Butyraldehyde production by butanol oxidation over Ru and Cu catalysts supported on ZrO₂, TiO₂ and CeO₂ , Studies in Surface Science and Catalysis , 2010年 , Vol. 175 , pp. 453-456

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)
 C 0 7 C 4 5 / 3 9
 C 0 7 C 4 9 / 3 0 3
 B 0 1 J 2 3 / 4 6
 B 0 1 J 2 3 / 6 3
 B 0 1 J 2 3 / 6 5 6
 C 0 7 B 5 3 / 0 0
 C 0 7 B 6 1 / 0 0