

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2019-513541

(P2019-513541A)

(43) 公表日 令和1年5月30日 (2019.5.30)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
B O 1 J 29/40 (2006.01)	B O 1 J 29/40 Z	4 G 1 6 9
B O 1 J 37/02 (2006.01)	B O 1 J 37/02 1 O 1 Z	4 H 0 0 6
B O 1 J 37/18 (2006.01)	B O 1 J 37/18	4 H 0 3 9
B O 1 J 37/06 (2006.01)	B O 1 J 37/06	4 H 1 2 9
B O 1 J 37/10 (2006.01)	B O 1 J 37/10	
審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 25 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2018-549456 (P2018-549456)	(71) 出願人	503190796
(86) (22) 出願日	平成28年7月12日 (2016.7.12)		中国科学院大▲連▼化学物理研究所
(85) 翻訳文提出日	平成30年9月20日 (2018.9.20)		DALIAN INSTITUTE OF
(86) 国際出願番号	PCT/CN2016/089725		CHEMICAL PHYSICS, C
(87) 国際公開番号	W02017/210954		HINESE ACADEMY OF S
(87) 国際公開日	平成29年12月14日 (2017.12.14)		C I E N C E S
(31) 優先権主張番号	201610397763.3		中華人民共和国遼寧省大連市中山路457
(32) 優先日	平成28年6月7日 (2016.6.7)		号
(33) 優先権主張国	中国 (CN)	(74) 代理人	110001508
			特許業務法人 津国
		(72) 発明者	潘秀蓮
			中華人民共和国遼寧省大連市中山路457
			号

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合成ガスを直接変換することによって芳香族炭化水素を製造するための触媒及び方法

(57) 【要約】

本発明は、合成ガスを用いる芳香族炭化水素の製造分野に関し、特に、合成ガスの直接変換によって芳香族炭化水素を製造するための触媒及び方法に関する。該方法は、一次反応物及び原材料として合成ガスを使用し、固定床又は移動床上で変換反応を実行する。触媒は、触媒 A 及び触媒 B の複合体であり、触媒 A 及び触媒 B を機械的に混合して複合体を形成する。触媒 A の活性成分は、活性金属酸化物である。触媒 B は、Z S M-5 分子篩又は金属修飾 Z S M-5 の 1 つ以上である。合成ガスは、0.1～6 MPa の圧力、300～600℃ の反応温度及び 500～8,000 h⁻¹ の流速に供される。反応プロセスは、極めて高い生成物収率及び選択性を有し、芳香族炭化水素の選択性が 50～85% に達する一方で、メタン副生成物の選択性は 15% 未満である。本発明は、将来の適用に優れた可能性を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

成分A+Bからなる複合触媒であり、触媒成分A及び触媒成分Bを機械的混合様式で配合することによって形成される触媒であって、触媒成分Aの活性成分が活性金属酸化物であり；触媒成分Bが、ZSM-5ゼオライト及び金属修飾ZSM-5の1つ又は両方であり；活性金属酸化物が MnO 、 $MnCr_2O_4$ 、 $MnAl_2O_4$ 、 $MnZrO_4$ 、 ZnO 、 $ZnCr_2O_4$ 及び $ZnAl_2O_4$ の1つ以上であり；好ましくは、活性金属酸化物が MnO 、 $MnCr_2O_4$ 、 $MnAl_2O_4$ 及び $MnZrO_4$ の1つ以上である、触媒。

【請求項2】

触媒成分Aの活性金属酸化物粒子の幾何学的中心と触媒成分B粒子の幾何学的中心との間隔が5nm～4mm、好ましくは5nm～1mm、より好ましくは5nm～500μmである、請求項1に記載の触媒。

【請求項3】

触媒成分A及び触媒成分B中の活性成分の質量比が0.1～20倍、好ましくは0.3～5の範囲内である、請求項1又は2に記載の触媒。

【請求項4】

触媒成分Aが分散剤を含み；分散剤が Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 ZrO_2 及び TiO_2 の1つ又は2つであり；活性金属酸化物が分散剤中に分散され；そして、触媒成分A中の分散剤の含量が0.05～90wt.%であり、そして、残りが活性金属酸化物である、請求項1に記載の触媒。

【請求項5】

活性金属酸化物が5～30nmのサイズを有する酸化物粒子から構成され、そして、金属酸化物の表面上、粒子の表面から粒子の内部方向へ0.3nmの距離内に大量の酸素空孔が存在し、酸素原子のモル量が金属酸化物中の酸素原子の理論化学量論の80%未満であり；好ましくは、酸素原子が酸化物の理論化学量論の80%～10%、より好ましくは60～10%、最も好ましくは50～10%であり；そして、対応する酸素空孔濃度が好ましくは20～90%、より好ましくは40～90%、最も好ましくは50～90%である、請求項1又は4に記載の触媒。

【請求項6】

好ましい活性金属酸化物の調製手順が以下の通りである：オレイン酸、ヘキサメチレンテトラミン、エチレンジアミン、アンモニア、ヒドラジン水和物などのエッチング剤の1つ以上から採用されるエッチング剤の溶液に金属酸化物を浸漬し；上記懸濁液を100～150℃で、好ましくは30～90分間加熱し；次いで、懸濁物質を取り出し洗浄及び濾過にかけ、大量の表面酸素空孔を有する活性金属酸化物材料を得て；次いで、濾過した物質を、不活性ガス又は不活性ガスと還元雰囲気とのガス混合物である雰囲気中で乾燥及び還元し、ここで、不活性雰囲気中のガスが N_2 、 He 及び Ar の1つ以上であり；還元雰囲気が H_2 及び CO の1つ以上であり；ガス混合物中の還元ガスに対する不活性ガスの体積比が100/10～0/100であり；処理時間が0.5～5時間であり；そして、処理温度が20～500℃、好ましくは200～400℃である、請求項5に記載の触媒。

【請求項7】

ZSM-5のアルミナに対するシリカのモル比(SiO_2/Al_2O_3)が20～1000、好ましくは150～800、より好ましくは300～800であり；

ZSM-5ゼオライトが、走査型電子顕微鏡によって観察することができる六角柱シート又は楕円体粒子又はパイ形状粒子の1つ以上を巨視的に提示し；ZSM-5が蓄積されたZSM-5粒子によって形成され；ZSM-5ゼオライトが、マクロ細孔、メソ細孔及びミクロ細孔を含む多段階の階層的細孔構造を有し；マクロ細孔の比表面積及びメソ細孔の比表面積が総比表面積の5～25%、好ましくは5～15%を占め；ミクロ細孔の比表面積が40～90%、好ましくは40～70%を占め；ミクロ細孔が2nm未満の直径を有する細孔チャネルであり；メソ細孔が2～50nmの直径を有する細孔チャネルであり；マクロ細孔が50nmより大きい直径を有する細孔チャネルであり；

ZSM-5結晶が、チャンネルが規則的に並んだ典型的なMFI構造を示すマイクロ細孔構造を有し；ZSM-5ゼオライトのマイクロ細孔がZSM-5結晶中に位置し；そして、メソ細孔及びマクロ細孔が不規則であり、積層された結晶によって形成される、請求項1に記載の触媒。

【請求項8】

シート構造が六角柱シートであり；(010)表面が六角形を提示し；6つの側面が等しいか又は等しくなく；MFI構造の(100)表面に垂直な軸が「a」軸であり；(010)表面に垂直な軸が「b」軸であり、その長さが上部と下部の六角形の末端表面間の距離に対応し；「a」軸及び「b」軸に同時に垂直である軸が「c」軸であり；「b」軸の厚さが30～500nmであり；「a」軸の長さが500～1500nmであり；「c」軸の長さが500～2000nmであり；好ましくは、「b」軸の厚さが30～200nmであり；

10

楕円形状のZSM-5結晶が1つの長軸と2つの短軸を有し、それぞれ、500nm～10μm、500nm～5μm及び500nm～5μmのサイズであり；

パイ形状のZSM-5が中国将棋の駒又は中国太鼓の形状と似た形状を示し；上部の末端表面及び下部の末端表面が平面であり；2つの末端表面及びその断面が円形又は楕円形表面であり；側壁表面が外側に突き出ているか突き出ている弓形状を提示し、すなわち、断面の面積がそれらの2つの末端表面の面積よりも大きい又は等しく；「b」軸の長さが上部の末端表面と下部の末端表面の距離であり、30～500nmの範囲であり；「a」軸の長さが100～800nmであり；「c」軸の長さが500～800nmであり；好ましくは、「b」軸の厚さが30～200nmである、請求項7に記載の触媒。

20

【請求項9】

金属修飾ZSM-5がZn、Ga、Sn、Mn、Ag及びZrの1つ又は2つによって修飾されたZSM-5であり；そして、修飾金属の総含量が0.5～2wt.%である、請求項1に記載の触媒。

【請求項10】

合成ガスの直接変換を経由した芳香族炭化水素の合成法であって、供給原料として合成ガスを使用し、固定床又は移動床反応器で操作され；そして、採用される触媒が請求項1～9のいずれか一項に記載の触媒である、方法。

【請求項11】

30

合成ガスの圧力が0.1～6MPaであり；反応温度が300～600℃であり、好ましくは、反応温度が400～600℃であり；そして、空間速度が500～8000h⁻¹である、請求項10に記載の方法。

【請求項12】

反応のための合成ガス中のH₂/COの体積比が0.2～3.5、好ましくは0.3～2である、請求項10又は11に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、合成ガスからの芳香族炭化水素の合成技術を包含し、特に、合成ガスの直接変換を経由して芳香族炭化水素を合成するための触媒及び方法に関する。

40

【背景技術】

【0002】

背景

ベンゼン環構造を含有する炭化水素を指す芳香族炭化水素は、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどを主に含む基礎製品及び基礎原料の1つであり、かつ、化学繊維、プラスチック、ゴム及び他の化学製品の生産に広く使用されている。近年、世界ではポリエステルの生産が継続的に拡大しており、PTA（テレフタル酸）及びPX（p-キシレン）に対する需要が急速に高まっている。

【0003】

50

従来、芳香族化合物は、石油から生産することができる。石油からの芳香族化合物の生産には2つの技術経路がある。第一の経路は、ナフサ接触改質を包含し、そして、その後、複合混合物からの抽出によって芳香族化合物が得られる。第二の経路：熱分解ガソリンを水素化し、そして、価値の低い芳香族炭化水素を抽出し、次いで、これを付加価値の高い芳香族化合物生産へと変換する。石油経路から芳香族化合物を生産するための技術は、成熟しているが、熱力学的平衡によって制限されており、芳香族化合物生産におけるPX含量は低い。したがって、原料及びエネルギー消費の喪失を低減し、ひいては石油経路を経由したPXの生産コストを低減するために、さらなる処理及び濃縮が吸着分離又は結晶化分離を通して必要とされている。芳香族炭化水素の生産のための原料の別の供給源は、石炭である。石炭化学技術（石炭ガス化、石炭コークス化、石炭液化などを含む）を石油化学技術、例えばトルエン及びメタノールのメチル化を経由したPXの生産技術と組み合わせることによって、芳香族化合物を生産することができる。石油精製業の発展に伴って、石油を原料として使用した芳香族炭化水素の割合が徐々に増加しており、中国以外では98%超を占め、中国では85%超を占めている。近年、中国における芳香族炭化水素の生産能力は、大幅に増加しており、ある特定の規模に達したが、まだ実際の市場の需要を満たすことができない。芳香族化合物及びエチレンは、中国における石油及び化学産業の2つの最も重要な製品であり、これを使用して、ポリエチレン、ポリプロペン、スチレン、ポリエステル及びナイロンなどの様々な他の重要な化学物質及び高分子を製造することができる。2004年以前、中国ではベンゼン川下製品の低い生産能力に起因して、製品はその需要を基本的には満たすことができ、いくつかの製品は輸出されている。しかしながら、中国におけるベンゼン川下製品の生産能力は、ここ2年急速に、とりわけ、スチレン、フェノール、アニリン、シクロヘキサノンなどの生産装置の大規模建設と共に増加しており、ベンゼン市場の需要は著しく増加している。それ故、中国は、ベンゼンの輸出国から純輸入国へと変化している。数年以内に、中国のベンゼンは、川下市場の需要を満たさなくなるであろうと予想されている。中国にとって、石油以外の資源からの新たな芳香族炭化水素の合成技術を開発することが、特に「石炭埋蔵量は豊富であるが石油及び天然ガスが欠乏している」という現在のエネルギー供給状況下では非常に重要である。メタノール及びジメチルエーテルを経由した又は合成ガスを経由した芳香族化合物の合成技術は、石炭からのBTX生産の新たな技術経路を直接切り開く。それは、中国における芳香族炭化水素の不十分な供給とメタノールの過剰生産能力との間の矛盾を効果的に取り除くことができ、有望な可能性を有する。

【0004】

メタノール又はジメチルエーテルの触媒反応によって芳香族炭化水素を合成する技術が調査されており、そして、それは、パイロットプラント試験まで実証されている。しかしながら、この技術は、複数の反応工程を必要とする。最初に、合成ガスがメタノール又はジメチルエーテルなどへと変換される。次いで、メタノール又はジメチルエーテルがいわゆるMTAプロセスを介して芳香族化合物へと変換される。このプロセスでは、合成ガス中の H_2/CO 比は、メタノール合成について2とする。合成ガスが石炭ガス化に由来し、そして、 H_2/CO の割合が一般に0.5~1である場合、 H_2/CO の割合は、高いエネルギー消費及び高い水消費プロセスである水-気体シフトプロセスによって、2に調整されなければならない。加えて、その技術は、メタノール市場の変動に影響を受けやすい。Fe/MnO-ZnZSM-5を使用した合成ガスの直接変換を介して芳香族炭化水素をおそらく合成できると報告されており、これは、フィッシャー・トロプシュ（Fischer-Tropsch）反応を介して合成ガスを軽質オレフィン中間体へ、次いで、ゼオライト上で芳香族化合物へと変換した。それは、より高い亜鉛含量が芳香族炭化水素生成物の形成を有利にし、気相の低炭素炭化水素の形成を低減することを示した。しかしながら、そのプロセスにおける芳香族化合物の選択性は低く、わずか約53%であった（Chinese Journal of Catalysis, 2002, 23, Vol.4, 333-335）。また、芳香族化合物の合成についてFe-Pd/HZSM-5も研究された。340℃の温度、8.62MPaの圧力及び3000h⁻¹の空間速度下で、CO変換は75.7%に達したが、液相生成物における芳香族化合

10

20

30

40

50

物の選択性はわずか32.0%であった (Energy Fuels, 2014, 28, 2027-2034)。また、Pd/SiO₂+HZSM-5又はH-モルデナイト触媒を使用し、メタノールからの経路を経由して芳香族化合物を合成した。生成物分布及び収率に対する異なる反応条件の影響が議論された。また、芳香族化合物の選択性はわずか約50%と低く、そして、生成物は、主にテトラメチルベンゼン及びペンタメチレンである (Journal of Catalysis, 1984, 87, 136-143)。それ故、中国における芳香族化合物の不十分な供給を緩和するために、合成ガスから芳香族化合物を高い選択性で合成する技術を開発することが特に急がれる。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

10

【0005】

上記問題を考慮して、本発明は、合成ガスの直接変換を経由して芳香族炭化水素を合成するための触媒及び方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、以下の通り記載される：

【0007】

触媒は、成分A+Bからなる複合触媒であり、触媒成分A及び触媒成分Bを機械的混合様式で配合することによって形成される。触媒Aの活性成分は、活性金属酸化物であり；そして、触媒Bは、ZSM-5ゼオライト及び金属修飾ZSM-5の1つ又は両方である。活性金属酸化物は、MnO、MnCr₂O₄、MnAl₂O₄、MnZrO₄、ZnO、ZnCr₂O₄及びZnAl₂O₄の1つ以上であり；好ましくは、活性金属酸化物は、MnO、MnCr₂O₄、MnAl₂O₄及びMnZrO₄の1つ以上である。

20

【0008】

触媒成分Aの活性金属酸化物粒子の幾何学的中心と触媒成分Bの粒子の幾何学的中心との間隔は、5nm～4mm、好ましくは5nm～1mm、より好ましくは5nm～500μmである。

【0009】

触媒成分A及び触媒成分B中の活性成分の質量比は、0.1～20倍、好ましくは0.3～5の範囲内である。

30

【0010】

触媒成分Aは、分散剤を含み；分散剤は、Al₂O₃、Cr₂O₃、ZrO₂及びTiO₂の1つ又は2つであり；活性金属酸化物が分散剤中に分散され；そして、触媒成分A中の分散剤の含量は、0.05～90wt%であり、そして、残りは、活性金属酸化物である。

【0011】

活性金属酸化物は、5～30nmのサイズを有する酸化物粒子から構成され、そして、金属酸化物の表面上、粒子の表面から粒子の内部方向へ0.3nmの距離内に大量の酸素空孔が存在し、酸素原子のモル量は、酸化物中の酸素原子の理論化学量論の80%未満であり；好ましくは、酸素原子は、酸化物の理論化学量論の80%～10%、より好ましくは60～10%、最も好ましくは50～10%であり；表面酸素空孔の含量は、以下の通り定義される：100%－理論上の酸素の化学量論量中の表面酸素原子の百分率；そして、したがって、対応する酸素空孔濃度は、好ましくは20～90%、より好ましくは40～90%、最も好ましくは50～90%である。

40

【0012】

好ましい活性金属酸化物の調製手順は、以下の通りである：オレイン酸、ヘキサメチレンテトラミン、エチレンジアミン、アンモニア、ヒドラジン水和物などのエッチング剤の1つ以上から採用されるエッチング剤の溶液に金属酸化物を浸漬し；上記懸濁液を100～150℃、好ましくは120～140℃で30～90分間加熱し；次いで、懸濁物質を取り出し洗浄及び濾過にかけ、大量の表面酸素空孔を有する活性金属酸化物材料を得て；

50

次いで、濾過した物質を、不活性ガス又は不活性ガスと還元雰囲気とのガス混合物である雰囲気中で乾燥及び還元し、ここで、不活性雰囲気中のガスが N_2 、He及びArの1つ以上であり；還元雰囲気が H_2 及びCOの1つ以上であり；ガス混合物中の還元ガスに対する不活性ガスの体積比が $100/10 \sim 0/100$ であり；処理時間が0.5～5時間であり；そして、処理温度が $20 \sim 500^\circ C$ 、好ましくは $200 \sim 400^\circ C$ である。

【0013】

ZSM-5のアルミナに対するシリカのモル比(SiO_2/Al_2O_3)は、 $20 \sim 1000$ 、好ましくは $150 \sim 800$ 、より好ましくは $300 \sim 800$ である。

【0014】

ZSM-5ゼオライトは、走査型電子顕微鏡によって観察することができる六角柱シート又は楕円体粒子又はパイ形状粒子の1つ以上を巨視的に提示する。ZSM-5は、蓄積されたZSM-5粒子によって形成される。

10

【0015】

ZSM-5ゼオライトは、マクロ細孔、メソ細孔及びミクロ細孔を含む多段階の階層的細孔構造を有し；マクロ細孔の比表面積及びメソ細孔の比表面積は、総比表面積の $5 \sim 25\%$ 、好ましくは $5 \sim 15\%$ を占め；ミクロ細孔の比表面積は、 $40 \sim 90\%$ 、好ましくは $40 \sim 70\%$ を占める。ミクロ細孔は、2nm未満の直径を有する細孔チャンネルであり；メソ細孔は、2nm～50nmの直径を有する細孔チャンネルであり；マクロ細孔は、50nmより大きい直径を有する細孔チャンネルである；

【0016】

ZSM-5結晶は、チャンネルが規則的に並んだ典型的なMFI構造を示すミクロ細孔構造を有し；ZSM-5ゼオライトのミクロ細孔は、ZSM-5結晶中に位置し；そして、メソ細孔及びマクロ細孔は不規則であり、積層された結晶によって形成される。

20

【0017】

シート構造は、六角柱シートであり；(010)表面は、六角形を提示し；6つの側面は、等しいか又は等しくなく；MFI構造の(100)表面に垂直な軸は、「a」軸であり；(010)表面に垂直な軸は、「b」軸であり、その長さ又は厚さは、上部と下部の六角形の末端表面間の距離に対応し；「a」軸及び「b」軸に同時に垂直である軸は、「c」軸であり；「b」軸の厚さは、 $30 \sim 500\text{nm}$ であり；「a」軸の長さは、 $500 \sim 1500\text{nm}$ であり；「c」軸の長さは、 $500 \sim 2000\text{nm}$ であり；好ましくは、「b」軸の厚さは、 $30 \sim 200\text{nm}$ である。

30

【0018】

楕円形状のZSM-5結晶は、1つの長軸と2つの短軸を有し、それぞれ、 $500\text{nm} \sim 10\mu\text{m}$ 、 $500\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ 及び $500\text{nm} \sim 5\mu\text{m}$ のサイズである。

【0019】

パイ形状のZSM-5ゼオライトは、中国将棋の駒又は中国太鼓の形状と似た形状を示し；上部の末端表面及び下部の末端表面は、平面であり；2つの末端表面及びその断面は、円形又は楕円形表面であり；側壁表面は、外側に突き出ているか突き出していない弓形状を提示し、すなわち、断面の面積は、それらの2つの末端表面の面積よりも大きい又は等しく；「b」軸の長さ又は厚さは、上部の末端表面と下部の末端表面の距離であり、 $30 \sim 500\text{nm}$ の範囲であり；「a」軸の長さは、 $100 \sim 800\text{nm}$ であり；「c」軸の長さは、 $500 \sim 800\text{nm}$ であり；好ましくは、「b」軸の厚さは、 $30 \sim 200\text{nm}$ である。

40

【0020】

金属修飾ZSM-5は、Zn、Ga、Sn、Mn、Ag及びZrの1つ又は2つによって修飾されたZSM-5であり；そして、修飾金属の総含量は、 $0.5 \sim 2\text{wt.}\%$ である。

【0021】

機械的混合は、以下の方法の1つ以上を採用する：機械的攪拌、ボールミリング、ロッキングベッド混合及び機械的粉碎。

【0022】

50

合成ガスの直接変換を経由した芳香族炭化水素の合成法は、供給原料として合成ガスを使用し、固定床又は移動床反応器で操作される。採用される触媒は、上記の触媒である。

【0023】

合成ガスの圧力は、0.1～6MPaであり；反応温度は、300～600℃であり、好ましくは、反応温度は、400～600℃であり；そして、空間速度は、500～8000h⁻¹である。

【0024】

反応のための合成ガス中のH₂/COの体積比は、0.2～3.5、好ましくは0.3～2である。

【0025】

合成ガスの1工程直接変換を経由した芳香族炭化水素の合成のために、二官能性複合触媒が使用される。全ての炭化水素生成物における芳香族炭化水素の選択性は、50～85%、好ましくは64～85%である一方で、メタン副生成物の選択性は、15%未満、好ましくは10%未満、より好ましくは5%未満である。

【発明の効果】

【0026】

本発明は、以下の利点を有する：

【0027】

1. 従来のメタノールを経由した芳香族炭化水素の合成技術（略してMTA）とは異なり、本発明は、合成ガスの1工程直接変換を経由した芳香族炭化水素の合成技術を提供する。

【0028】

2. 本特許における複合触媒は、調製するのが簡単かつ容易であり、温和な調製条件で済む。反応プロセスは、極めて高い生成物収率及び選択性を有し、芳香族化合物の選択性は50～85%、好ましくは64～85%に達する一方で、メタン副生成物の選択性は、非常に低く（<15%）、好ましくは<10%、より好ましくは<5%である。本発明は、工業適用への大きな可能性を有する。

【0029】

3. 本特許におけるZSM-5ゼオライトは、ナノ構造のシート又は楕円又はパイの形状を有し；そして、触媒Aと触媒Bとの間の間隔は、適時の拡散及び反応中間体の変換に好都合であり、副反応及び二次反応が回避され、その結果として芳香族炭化水素の選択性が増強される。

【発明を実施するための形態】

【0030】

詳細な説明

本発明は、実施態様によって以降さらに説明されるが、その実施態様によって本発明の特許請求の範囲は限定されない。その一方で、その実施態様は、目的を達成するためのいくつかの条件を与えるだけで、目的を達成するためにその条件が満たされなければならないことを意味するわけではない。

【実施例】

【0031】

実施態様1

I. 触媒A成分の調製

(I) エッチング法を経由した極性表面を有するZnO材料の合成：

(1) Zn(NO₃)₂・6H₂O 0.446g (1.5mmol)を量り取り；NaOH 0.480g (12mmol)を量り取り；脱イオン水30mlを量り取り、容器に加え；0.5時間を超える期間攪拌して、溶液を均一に混合し；20時間の反応時間で温度を160℃に上げ；沈殿物を分解して酸化亜鉛にし；室温まで自然に冷まし；反応液を遠心分離して、遠心分離した沈殿物を収集し；そして、脱イオン水で2回洗浄してZnO酸化物を得る；

10

20

30

40

50

【0032】

(2) エッチング剤とZnO酸化物とを、周囲温度で均一に超音波混合し；ZnO酸化物をエッチング剤の溶液に浸漬し；そして、エッチング剤及び酸化亜鉛によって錯体形成又は直接還元反応を起こし；上記懸濁液を加熱し；次いで、取り出し洗浄及び濾過にかけて、大量の表面酸素空孔を有する活性なナノZnO材料を得る。

【0033】

表1では：触媒とエッチング剤の質量比は、1：3である。オレイン酸とヘキサメチレンテトラミンの質量比は、溶媒なしで1：1である。オレイン酸とヒドラジン水和物の質量比は、溶媒なしで95：5である。特定の処理条件は、以下の表1に示されている通り、温度、処理時間及び雰囲気の種類を含む。

【0034】

(3) 乾燥するか又は乾燥及び還元する：

【0035】

上記で得られた生成物を遠心分離又は濾過し、生成物を脱イオン水で洗浄した後、生成物を、不活性ガス又は不活性ガスと還元雰囲気とのガス混合物である雰囲気中で乾燥するか又は乾燥及び還元し、ここで、不活性ガスがN₂及びCOの1つ以上であり、ガス混合物中の還元ガスに対する不活性ガスの体積比は、100/10～0/100であり、乾燥及び還元の温度は350℃であり、そして、時間は4時間である。表面上に豊富な酸素空孔を有するZnO材料が得られる。試料及びその調製条件を以下の表1に示す。表面上の酸素空孔は、以下の通り定義される：100%－理論上の酸化物中の酸素の化学量論量に対する表面酸素原子の百分率。

【0036】

【表1】

表1 ZnO材料の調製、調製条件及び構造的特徴

試料番号	エッチング剤	温度/℃及び キャリアガス (V/V)	時間 /分	乾燥又は乾燥 及び還元の温 度/℃及び 雰囲気	表面酸素 空孔
ZnO 1	オレイン酸－ヘキサメ チレンテトラミン	100, N ₂	30	30, N ₂	21%
ZnO 2	オレイン酸	100, 5%H ₂ /N ₂	30	300, 5%H ₂ /N ₂	45%
ZnO 3	オレイン酸	120, 5%CO/Ar	60	350, 5%CO/Ar	67%
ZnO 4	オレイン酸－5wt% ヒドラジン水和物	140, 5%H ₂ /Ar	60	310, 5%H ₂ /Ar	73%
ZnO 5	エチレンジアミン	100, 5%NH ₃ /Ar	30	250, 5%NH ₃ /Ar	30%
ZnO 6	エチレンジアミン	140, 5%NO/Ar	90	150, 5%NO/Ar	52%
ZnO 7	20wt%水酸化アンモ ニウム	100, Ar	30	120, 5%CO/Ar	22%
ZnO 8	20wt%水酸化アンモ ニウム	140, 5%NH ₃ /5%NO/Ar	90	400, He	29%

【0037】

表面酸素空孔は、粒子のまさに表面から粒子の内部方向への距離範囲が0.3nm内の触媒表面上の酸素空孔である。表面酸素空孔は、以下の通り定義される：100%－理論上の酸化物中の酸素の化学量論量に対する表面酸素原子の百分率。

【0038】

参考例として、工程(2)でエッチングせずに表面上の酸素空孔を有さないZnO 9を調製し；そして、金属Zn 10は、完全に還元されているZn試料である。

【0039】

(I I) エッチング法による極性表面を有するMnO材料の合成：調製プロセスは、上記ZnOの場合と同じである。違いは、Znの前駆体が、硝酸マンガン、塩化マンガン及び酢酸マンガンの1つ（ここでは硝酸マンガン）である対応するMnの前駆体に交換されていることである。

【0040】

エッチングプロセスは、上記(I)の工程(2)と同じであり、そして、乾燥又は乾燥及び還元のプロセスは、上記(I)の工程(3)における生成物ZnO₃、ZnO₅及びZnO₈の調製プロセスと同じである。多数の表面酸素空孔を有する触媒を合成する。表面酸素空孔は、67%、29%及び27%である。

【0041】

対応する生成物は、MnO₁～3と定義される。

【0042】

(I I I) 高い表面積及び高い表面エネルギーを有するナノZnCr₂O₄、ZnAl₂O₄、MnCr₂O₄、MnAl₂O₄及びMnZrO₄スピネルの合成：

スピネルの化学組成に従って、対応する硝酸塩、硝酸亜鉛、硝酸アルミニウム、硝酸クロム及び硝酸マンガンを前駆体として選択し、そして、前駆体と尿素とを水中にて室温で混合し；上記の混合液を熟成させ(aging)；次いで、混合液を取り出し洗浄、濾過及び乾燥にかけ；そして、得られた固体を空気雰囲気下で焼成して、(110)結晶面方位に沿って成長するスピネル酸化物を得る。試料をまた、エッチング法によって処理して、多数の表面酸素空孔を有する触媒を合成する。エッチングプロセス及び処理後プロセスは、上記(I)の工程(2)及び工程(3)と同じである。試料は、大きな表面積及び多くの表面欠陥を有し、合成ガスの変換を触媒するために適用することができる。

【0043】

試料及びその調製条件を以下の表2に列挙する。同様に、表面酸素空孔は、以下の通り定義される：100%－理論上の酸化物中の酸素の化学量論量に対する表面酸素原子の百分率。

【0044】

【表2】

表2 スピネル材料の調製及びそれらの構造的特徴

試料番号	スピネル中の金属元素の化学量論比及び水中の金属の最終モル濃度(mmol/L)	熟成温度／℃及び期間(時間)	焼成温度℃及び期間(時間)	エッチング剤、温度／℃、雰囲気及び期間／分	表面酸素空孔
スピネル1	ZnCr=1:2, Znは50mMである	120, 24	600, 48	オレイン酸, 120, 5%H ₂ /Ar, 60	41%
スピネル2	ZnAl=1:2, Znは50mMである	130, 20	700, 24	オレイン酸, 120, 5%H ₂ /Ar, 60	72%
スピネル3	MnCr=1:2, Mnは50mMである	140, 18	750, 16	オレイン酸, 120, 5%H ₂ /Ar, 60	83%
スピネル4	MnAl=1:2, Mnは50mMである	145, 16	800, 10	オレイン酸, 120, 5%H ₂ /Ar, 60	20%
スピネル5	MnZr=1:2, Mnは50mMである	150, 12	900, 3	オレイン酸, 120, 5%H ₂ /Ar, 60	24%
スピネル6	MnAl=1:2, Mnは50mMである	140, 18	750, 16	オレイン酸, 120, 5%H ₂ /Ar, 60	73%
スピネル7	MnZr=1:2, Mnは50mMである	140, 20	750, 16	オレイン酸, 120, 5%H ₂ /Ar, 60	68%

【0045】

(I V) 活性金属酸化物が分散されたCr₂O₃、Al₂O₃又はZrO₂

Cr_2O_3 、 Al_2O_3 又は ZrO_2 を、活性金属酸化物のための担体又は分散剤として使用する。そのような分散された活性金属酸化物を、 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 又は ZrO_2 を担体とすることによる沈殿析出法を通して調製する。分散された ZnO の調製を一例として挙げると、市販の Cr_2O_3 、 Al_2O_3 又は ZrO_2 担体を事前に溶液に分散させ、次いで、酢酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛及び他の Zn 前駆体の 1 つ以上を原料とし、室温で混合された水酸化ナトリウム、重炭酸アンモニウム、炭酸アンモニウム及び重炭酸ナトリウムの 1 つ以上を使用して金属成分を沈殿させる。本明細書において、硝酸亜鉛及び水酸化ナトリウムを一例として挙げると、反応液中の Zn^{2+} のモル濃度は、0.067 M であり； Zn^{2+} と沈殿剤のモル分率の比は、1：8 であってよく；次いで、熟成を 160℃ で 24 時間実行して、 ZnO 酸化物が分散された担体 Cr_2O_3 、 Al_2O_3 又は ZrO_2 を得て、そして、触媒 A 中の分散剤の含量は、0.1 wt%、10 wt% 及び 90 wt% である。

10

【0046】

エッチングプロセスは、上記 (I) の工程 (2) における生成物 ZnO_3 、 ZnO_5 及び ZnO_8 の調製プロセスと同じである。多数の表面酸素空孔を有する触媒を調製する。表面酸素空孔は、それぞれ、65%、30% 及び 25% である。処理後プロセスは、上記 (I) の工程 (3) と同じである。

【0047】

上から下までの対応する生成物を分散酸化物 1～3 と表示する。

【0048】

20

同じ方法を使用して、 MnO 酸化物が分散された Cr_2O_3 、 Al_2O_3 又は ZrO_2 を得る。ここで、触媒 A 中の分散剤の含量は、5 wt%、30 wt% 及び 60 wt% である。表面酸素空孔は、それぞれ、62%、27% 及び 28% である。上から下までの対応する生成物を分散酸化物 4～6 と表示する。

【0049】

II. 触媒 B 成分 (ZSM-5) の調製：

(I) シート様 ZSM-5 ゼオライト

以下の物質のモル比に従ったシート様 ZSM-5 ゼオライトの調製：

【0050】

Si 源を、TEOS、シリカゾル及びホワイトカーボンブラックの 1 つ以上から選択し；そして、アルミニウム源を、メタアルミン酸ナトリウム、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 AlOOH 及びアルミニウムイソプロポキシドの 1 つ以上から選択する。

30

【0051】

尿素は、最初に「b」軸に吸収されるので、「b」軸の方向の結晶の成長が阻害される。結晶は、最初に、「a」軸及び「c」軸に沿って成長し、したがってシートの形式で ZSM-5 を形成する。

【0052】

調製手順は、以下である：アルミニウム源を水に溶解し；ケイ素源、テンプレート剤（水酸化テトラプロピルアンモニウム TPAOH）及び尿素を連続して加え；攪拌して均一な溶液を得て、次いで、それを水熱反応器に入れて水熱反応させ；その後、得られた生成物を水で洗浄し；そして、最後に空気雰囲気下で 6 時間焼成してテンプレート剤を除去し、したがってシートの ZSM-5 が得られ、ここで、ZSM-5 シートの厚さは、10～200 nm であり、そして、メソ細孔及びマクロ細孔が ZSM-5 中に共存する。

40

【0053】

試料、それらの調製条件及びその構造的特徴を以下の表 3 に列挙する。

【0054】

【表 3】

表 3 シート様 Z S M-5 の調製及びそれらの構造的特徴

試料番号	S i 源	アルミニウム源	モル比	水熱温度 (°C)、 期間 (日)	六角柱シート、「a」軸、 「b」軸及び「c」軸の長さ (nm)	総比表面積におけるメソ細孔及びマクロ細孔の比表面積の百分率
シート 1	TEOS	メタアルミン酸ナトリウム	SiO ₂ : 0.005 Al ₂ O ₃ : 0.02 TPAOH: 10 H ₂ O: 0.1 尿素	160, 6	500, 200, 800	12
シート 2	シリカゾル	Al(OH) ₃	SiO ₂ : 0.0033 Al ₂ O ₃ : 1 TPAOH: 30 H ₂ O: 1 尿素	200, 2	800, 200, 1200	14
シート 3	TEOS	AlOOH	SiO ₂ : 0.05 Al ₂ O ₃ : 1 TPAOH: 30 H ₂ O: 3 尿素	180, 3	1500, 500, 1500	25
シート 4	シリカゾル	アルミニウムイソプロポキシド	SiO ₂ : 0.00125 Al ₂ O ₃ : 2 TPAOH: 50 H ₂ O: 5 尿素	180, 4	900, 80, 1000	15

【0055】

金属 Z n、G a、S n、M n、A g 及び Z r によって修飾されたシート様 Z S M-5 の調製手順は、以下である：調製手順は、上記 (I) の生成物シート 1 の手順と同じであり；違いは、以下である：Z S M-5 の調製を完了してテンプレート剤を焼成除去した後、所望の量の Z n (N O₃)₂、G a (N O₃)₃、S n (N O₃)₂、M n (N O₃)₂、A g N O₃ 及び Z r (N O₃)₂ の 1 つを脱イオン水に溶解し、これを初期含浸によって Z S M-5 上に 3 時間導き；そして、110℃で乾燥させた後、Z S M-5 を空気雰囲気下にて 600℃で 6 時間焼成する。修飾金属の総含量は、それぞれ、0.5wt.%、1wt.%、0.5wt.%、2wt.%、1wt.%及び 2wt.%である。得られたゼオライトは、試料シート 1 の場合と同じ寸法及び同じシリカ／アルミナ比を有する。

【0056】

対応する生成物は、シート 5～10 として定義される。

【0057】

(I I) 楕円形状 Z S M-5

核生成及び成長のプロセスにおいてテンプレート剤がない場合、結晶は熱力学的に最も安定な回転楕円構造へと成長する。静止状態下の結晶化の間の重力及び質量移動の影響のため、「a」軸、「b」軸及び「c」軸の方向の結晶の成長速度は、一貫性がない。それ故、楕円形状の Z S M-5 が形成される。

【0058】

手順は、以下の通り記載される：

【0059】

最初に、2つの溶液 A 及び B を調製し、ここで、溶液 A は、以下の成分を含有する：攪拌によって均一に混合された N a O H + シリカゾル + H₂O；

【0060】

溶液 B は、以下の成分を含有する：均一に混合され攪拌された N a A l O₂ + H₂O；

【0061】

次に、溶液 B を溶液 A に液滴添加し；滴下速度は、1 分当たり 2 滴であり；溶液 B を滴

下し、同時に均一に攪拌し；次いで、溶液 B を水熱反応器に移動させて、水熱反応を実行し、テンプレート剤なしで静止状態下にて結晶化に供して、そして、最後に空気雰囲気下にて 600℃で 6 時間焼成し、したがって楕円体 ZSM-5 が得られる。メソ細孔及びマクロ細孔が楕円体 ZSM-5 中に共存する。

【0062】

試料及びその調製条件を以下の表 4 に示す。

【0063】

【表 4】

表 4 楕円体 ZSM-5 の調製及びそれらの構造的特徴

試料番号	A 液	B 液	液滴添加温度 (°C)	水熱温度 (°C)、時間 (日)	長軸及び 2 つの短軸のサイズ	総比表面積におけるメソ細孔及びマクロ細孔の比表面積の百分率
楕円体 1	0.4g NaOH + 18g シリカゾル + 19g H ₂ O	0.015g NaAlO ₂ + 13g H ₂ O	25	160, 6	10 µm, 200 nm, 5 µm	13
楕円体 2	0.8g NaOH + 28g シリカゾル + 28g H ₂ O	0.24g NaAlO ₂ + 28g H ₂ O	35	200, 2	5 µm, 1 µm, 1 µm	17
楕円体 3	1.2g NaOH + 35g シリカゾル + 35g H ₂ O	0.075g NaAlO ₂ + 44g H ₂ O	15	180, 4	1 µm, 500 nm, 700 nm	19

【0064】

金属 Zn、Ga、Sn、Mn、Ag 及び Zr によって修飾された楕円体 ZSM-5 の調製手順は、以下である：調製手順は、上記 (I I) の生成物楕円体 1 の手順と同じであり；違いは、以下である：テンプレート剤なしで ZSM-5 の調製を完了してテンプレート剤を焼き出した後、Zn(NO₃)₂、Ga(NO₃)₃、Sn(NO₃)₂、Mn(NO₃)₂、AgNO₃ 及び Zr(NO₃)₂ の 1 つを所望の量に従って脱イオン水に溶解し、これを初期含浸によって ZSM-5 上に 4 時間導き；そして、110℃で乾燥させた後、ZSM-5 を空気中にて 630℃で 4 時間焼成する。修飾金属の含量は、それぞれ、0.5wt.%、1wt.%、0.5wt.%、2wt.%、1wt.% 及び 2wt.% である。得られたゼオライトは、楕円体 1 の場合と同じ寸法及び同じシリカ／アルミナ比を有する。

【0065】

得られた生成物を楕円体 4～9 と表示する。

【0066】

(I I I) パイ形状の ZSM-5

以下の手順に従うパイ形状の ZSM-5 の調製：

【0067】

Si 源を、TEOS 及びシリカゾルの 1 つ又は両方から選択し；そして、アルミニウム源を、メタアルミン酸ナトリウム、Al(OH)₃ 及び AlOOH の 1 つ以上から選択する。

【0068】

テンプレートとして TPAOH と共に静止状態で結晶化させて、パイ形状の ZSM-5 結晶を得る。結晶成長の初期段階に、ナノシートの形状の結晶が形成される。大きな H₂O/SiO₂ 比及び結晶周囲の比較的低いテンプレート剤の濃度のために、結晶は、パイ形状に連続的に成長するための十分な空間を有する。

【0069】

手順は、以下である：TPAOH をケイ素源に加え、次いで、ある特定量の H₂O を加

えて溶液 A を得て；溶液 A を水浴中にて 80℃で 24 時間攪拌し；アルミニウム源を NaOH 溶液に溶解して溶液 B を調製し；溶液 B を溶液 A に液滴添加し；次いで、3 時間攪拌し；その後、得られた溶液をステンレス製反応器に移動させて 2 日間結晶化させ；そして、水で洗浄した後、空気中にて 560℃で 5 時間焼成して、テンプレート剤を焼き出す。

【0070】

試料及びその調製条件を以下の表 5 に示す。

【0071】

【表 5】

表 5 パイ形状の ZSM-5 の調製及び構造的特徴

試料番号	Si 源	アルミニウム源	モル比	水熱温度 (℃)、 期間 (日)	「a」軸、「b」 軸及び「c」軸 の長さ (nm)	総比表面積におけるメソ細孔及びマクロ細孔の比表面積の百分率
パイ 1	TEOS	メタアルミン酸ナトリウム	SiO ₂ : 0.001 Al ₂ O ₃ : 0.5 TPAOH: 20 H ₂ O	160, 3	200, 150, 100	14
パイ 2	シリカゾル	Al(OH) ₃	SiO ₂ : 0.05 Al ₂ O ₃ : 0.5 TPAOH: 100H ₂ O	200, 1	500, 35, 500	16
パイ 3	TEOS	AlOOH	SiO ₂ : 0.002Al ₂ O ₃ : 0.02-2 TPAOH: 200 H ₂ O	180, 2	800, 500, 800	20

【0072】

金属 Zn、Ga、Sn、Mn、Ag 及び Zr によって修飾されたパイ形状の ZSM-5 の調製手順は、以下である：調製手順は、上記 (I I I) のパイ 1 についての手順と同じであり；違いは、以下である：パイ形状の ZSM-5 の調製を完了してテンプレート剤を焼き出した後、所望の量の Zn(NO₃)₂、Ga(NO₃)₃、Sn(NO₃)₂、Mn(NO₃)₂、AgNO₃ 及び Zr(NO₃)₂ の 1 つを脱イオン水に溶解し、これを初期含浸によって ZSM-5 上に 4 時間導き；そして、110℃で乾燥させた後、ZSM-5 を空気中にて 500℃で 4 時間焼成する。修飾金属の含量は、それぞれ、0.5wt.%、1wt.%、0.5wt.%、2wt.%、1wt.% 及び 2wt.% である。得られたゼオライトは、パイ 1 の場合と同じ寸法及び同じシリカ／アルミナ比を有する。

【0073】

得られた試料をパイ 4～9 と表示する。

【0074】

I I I. 触媒の調製

触媒成分 A 及び触媒成分 B を必要な比で容器に加え、そして、材料及び／又は容器の速い移動処理に供して、押出力、衝撃力、せん断力及び摩擦力の 1 つ以上を発生させて、容器内部の材料に分離、粉碎、均一混合などをもたらす；温度及び処理雰囲気を変えることによって、力学的エネルギー、熱エネルギー及び化学エネルギーを相互変換し、それによって異なる成分間の相互作用をさらに増強することができる。

【0075】

機械的混合プロセスでは、混合温度を 20～100℃として設定することができ、そして、機械的混合プロセスを特定の雰囲気中で又は直接空気中で実行することができる。雰

囲気は、以下の1つ以上である：a) 窒素及び／又は不活性ガス；b) 混合ガス中の水素の体積比が5～50%である、水素、窒素及び／又は不活性ガスの混合ガス；c) 混合ガス中の一酸化炭素の体積比が5～20%である、一酸化炭素、窒素及び／又は不活性ガスの混合ガス；並びにd) 混合ガス中の酸素の体積比が5～20%である、酸素、窒素及び／又は不活性ガスの混合ガス。不活性ガスは、ヘリウム、アルゴン及びネオンの1つ以上である。

【0076】

機械的攪拌：触媒成分A及び触媒成分Bを攪拌棒と共に攪拌タンク中で混合し；そして、攪拌時間（5分～120分）及び攪拌速度（30～300 r／分）を制御することによって、触媒成分A及び触媒成分Bの混合度及び相対距離を調節する。

10

【0077】

ボールミリング：研磨材料及び触媒を使用することによって粉碎タンク中で高速で回転させ；そして、触媒に対して強い衝撃力及びミリングをもたらして、触媒成分A及び触媒成分Bを分散及び混合する効果を達成する。研磨材料（ステンレス、メノウ及び石英であることができ；そして、サイズ範囲は、5mm～15mmである）と触媒の比（質量比範囲は、20～100：1）を制御して、触媒の粒径及び相対距離を調節する。

【0078】

振動盤混合：触媒成分A及び触媒成分Bを予混合して、触媒を容器に入れ；振動盤の往復揺動又は円周方向揺動を制御することによって触媒成分A及び触媒成分Bの混合を実現し；そして、揺動速度（範囲：1～70 r／分）及び時間（範囲：5分～120分）を調節することによって、均一混合を実現して相対距離を調節する。

20

【0079】

機械的粉碎：触媒成分A及び触媒成分Bを予混合して、触媒を容器に入れ；そして、ある特定の圧力下（範囲：5kg～20kg）、相対運動を行い、粉碎によって混合して（速度範囲：30～300 r／分）、触媒成分の粒径及び相対距離を調節する効果及び均一混合を実現する効果を達成する。

【0080】

試料、調製条件及び構造的特徴を以下の表6に示す。

【0081】

【表 6】

表 6 触媒の調製及びそれらの構造的特徴

触媒番号	触媒成分 A	触媒成分 B	B に対 する A の重量 比	配合様式及び条件				A 粒子と B 粒子の 幾何学中心距離
				機械的攪 拌速度 (r/分) 及び 時間 (分)	粉碎 材料、 ボール サイズ、 及び粉碎 材料と 触媒の 質量比	ロッキ ングベ ッド揺 動速度 (r/分) 及び 時間 (分)	機械的研 磨圧 (kg) 及び相対 運動速度 (r/分)	
A	ZnO 1	シート 1	0.33	5, 30				3mm
B	ZnO 2	楕円体 1	0.5	100, 250				500 μm
C	ZnO 3	シート 1	2		5 mm ステン レス製 ボール, 50:1			52 μm
D	ZnO 4	楕円体 1	1		6 mm ステン レス製 ボール, 60:1			80 μm
E	ZnO 6	パイ 1	1			5, 10		2mm
F	ZnO 8	楕円体 2	3			60, 100		600 μm
G	ZnO 5	シート 2	3				5, 30	300 μm
H	スピネル 1	シート 3	1	100, 300				400 μm
I	スピネル 2	シート 4	5		6 mm メノウ ボール, 100:1			30 μm
J	スピネル 3	シート 5	1			70, 100		500 μm
K	スピネル 4	楕円体 2	3				15, 200	150 μm
L	スピネル 5	パイ 2	0.33				20, 300	100 μm
M	MnO 1	シート 7	1	100, 300				400 μm
N	MnO 2	楕円体 3	3		6 mm 石英, 100:1			15 μm
O	MnO 3	パイ 4	2		6 mm 石英, 100:1			15 μm
P	分散酸化 物 2	シート 3	1				10, 100	100 μm
Q	分散酸化 物 1	シート 1	1	100, 250				2mm

10

20

30

40

R	分散酸化物 4	楕円体 1	3		5 mm ステン レス製 ボール, 50:1			50 μm
S	分散酸化物 3	パイ 2	1				10, 100	100 μm
T	分散酸化物 5	シート 2	4			50, 60		1mm
U	分散酸化物 6	パイ 3	3				10, 100	100 μm
V	ZnO 1	楕円体 5	20		5 mm ステン レス製 ボール, 100:1			15nm
W	MnO 1	パイ 8	16	100, 200				400 μm
X	ZnO 7	シート 5	0.1				20, 100	500 μm
P1	MnO 1	シート 6	1				20, 300	100 μm
P 2	スピネル 1	シート 8	1.5	60, 100				2mm
P 3	ZnO 1	シート 9	4		5 mm ステン レス製 ボール, 50:1			15nm
P 4	ZnO 3	シート 10	4.5			50, 120		500 μm
T1	MnO 1	楕円体 4	2.5				10, 200	200 μm
T2	スピネル 1	楕円体 6	3				20, 200	150 μm
T3	ZnO 1	楕円体 7	5	100, 100				1mm
T4	スピネル 3	楕円体 8	6		10 mm ステン レス製 ボール, 50:1			10nm
T5	スピネル 5	楕円体 9	1.2			50, 100		500 μm
Q1	MnO 1	パイ 3	4.8	10, 50				500 μm
Q2	スピネル 1	パイ 5	10				5, 100	200 μm
Q3	ZnO 1	パイ 6	12			70, 120		500 μm
Q4	スピネル 3	パイ 7	8	120, 100				1mm
Q5	ZnO 3	パイ 9	15		10 mm メノウ ボール, 100:1			10nm
S1	スピネル 6	シート 1	3				10, 200	200 μm

10

20

30

40

S2	スピネル 6	楕円体 4	1		5 mm ステン レス製 ボール, 50:1			50 μ m
S3	分散酸化 物 4	楕円体 1	1.5			70, 120		500 μ m
S4	ZnO 4	シート 1	2				20, 200	150 μ m
S5	スピネル 2	シート 1	2			70, 300		400 μ m
S6	スピネル 7	シート 1	1.5		6 mm メノウ ボール, 100:1			30 μ m
S7	スピネル 7	楕円体 4	2				10, 300	100 μ m
比較 A	ZnO 9	シート 1	3			20, 30		2mm
比較 B	Zn 10	パイ 1	2	60, 100				2mm

10

【0082】

触媒反応の例

固定床反応を一例として挙げるが、触媒はまた移動床反応器にも適用可能である。装置は、質量流量制御器及びオンライン生成物分析クロマトグラフィーを備えている（反応器の排ガスは、クロマトグラフィーの計量バルブと直接連結されており、したがって周期的でリアルタイムのサンプリング及び分析が達成されよう）。

20

【0083】

本発明の上記の触媒 2 g を固定床反応器に入れる。反応器中の空気を Ar で置換し；次いで、温度を H_2 雰囲気中で 300 °C に上げ、次いで、合成ガス (H_2 / CO モル比 = 0.2 ~ 3.5) をその中に供給する。合成ガスの圧力は、0.1 ~ 6 MPa である。温度を 300 ~ 600 °C の反応温度まで上げ、そして、供給ガスの空間速度を 500 ~ 8000 ml/g/h の範囲で制御する。オンラインクロマトグラフィーを使用して、生成物をモニタリング及び分析する。

30

【0084】

反応温度、圧力、空間速度及び合成ガスの H_2 / CO モル比を変化させることによって、触媒性能を変化させることができる。全ての炭化水素における芳香族炭化水素（ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン及び他の芳香族化合物を含む）の選択性は、50 % ~ 85 % の高さであり、そして、CO の変換は 10 % ~ 60 % である。金属酸化物の水素化活性は高くないので、メタンの大量生産が回避される。メタンの選択性は低く、ここで、メタン、 $C_2 - 4$ 炭化水素及び $C_5 +$ 長い炭素鎖の炭化水素についての全体の選択性は、15 % ~ 50 % である。

【0085】

表 7 は、いくつかの触媒の適用及びそれらの触媒性能データを列挙する。

40

【0086】

【表 7】

表 7 いくつかの本発明の触媒の適用及びそれらの触媒性能データ

実施態様	触媒	GHSV (h ⁻¹)	温度 (°C)	H ₂ ／ COモ ル比	圧力 (MPa)	CO 変換 %	芳香族化 合物選択 性%	CH ₄ 選択 性%	C ₂ －C ₄ 炭化水素 選択性%	C ₅ ＋ 選択 性%
1	A	2500	400	2	3.5	32.5	51.8	14.2	29.7	56.1
2	B	3000	400	3	3	42.3	55.5	5.3	31.2	63.5
3	C	3000	360	2	2.5	32.5	51.2	4.2	25.5	70.3
4	D	8000	350	1	2.5	18.6	50.6	5.1	39.8	55.1
5	E	1000	450	3.5	6	32.8	53.4	9.5	32.2	58.3
6	F	2000	300	0.5	6	33.3	54.8	6.6	33.1	60.3
7	G	3000	380	2.5	2.5	20.3	61.2	7.7	23.7	68.6
8	H	500	350	2.5	5	59.6	53.4	12.8	26.9	60.3
9	I	2300	350	1	3.5	23.3	80.5	4.2	12.2	83.6
10	J	2000	350	2.5	5	43.3	74.7	5.5	15.6	78.9
11	K	1000	400	2.5	3	25.7	53.2	9.1	30.6	60.3
12	L	2500	300	1	4	21.2	58.2	4.5	21.8	73.7
13	M	3000	400	0.5	4	15.5	81.5	6.2	8.7	85.1
14	N	3100	300	1	6	10.2	50.5	2.1	43.4	54.5
15	O	3200	300	1	5	13.3	50.9	3.2	30.5	66.3
16	P	3000	350	2.5	5	33.8	59.6	6.9	23.7	69.4
17	Q	3000	350	1	3	28.8	54.2	8.6	31.1	60.3
18	R	2100	500	1	4	28.6	80.5	4.4	9.4	86.2
19	S	2500	400	1	3	29.6	59.8	5.7	28.6	65.7
20	T	4000	400	2	4	20.3	51.1	9.4	31.6	59
21	U	3500	400	3	3	16.4	54.8	7.2	29.4	63.4
22	V	3000	450	2.5	4	21.2	58.4	8.3	26.9	64.8
23	W	2000	400	3	3	30.2	50.3	10.4	31.7	57.9
24	X	2500	400	0.3	4	16.8	62.1	5.3	24.6	70.1
25	P1	3000	350	3	4	15.6	80.1	5.3	10.5	84.2
26	P 2	4500	400	2.5	3	11.8	61.3	8.2	19.6	72.2
27	P 3	4000	400	3	4	28.5	55.8	4	35.7	60.3
28	P 4	2000	320	2.5	3	10.9	51.3	8.7	32.6	58.7
29	T1	4000	450	3	4	20.1	64.1	3.2	26.3	70.5
30	T2	4200	400	2.5	4	25.8	55.3	10	31.3	58.7

10

20

30

40

31	T3	2500	350	3	3.5	18.3	51.2	5.3	21.6	73.1	
32	T4	3500	400	2.5	3	39	63.2	6.9	25	68.1	
33	T5	5000	400	3	3.5	50.7	51.3	8	33.8	58.2	
34	Q1	4000	350	2.5	4	29.2	56.1	7.8	26.9	65.3	
35	Q2	4200	400	2.5	2.5	22.4	52.5	4.1	33.9	62	
36	Q3	3500	350	3	4	38.3	57.1	6.3	26.9	66.8	
37	Q4	4000	350	2.5	4	19	52.3	4.5	35.1	60.4	
38	Q5	3000	400	3	3.5	34.2	61	6.7	30.4	62.9	10
39	S1	1000	450	2	4	26.9	86.2	3.8	9.2	87	
40	S2	2000	500	3	3	30.2	82.1	5.1	7.5	87.4	
41	S3	1500	450	1	2	31.8	84.8	4.6	5.7	89.7	
42	S4	2500	450	2	3	45.2	54.7	15.3	23.3	61.4	
43	S5	1000	500	2	3	52.5	51.1	18.9	20.3	60.8	
44	S6	2000	500	2	4	35.6	84.3	4.6	7.2	88.2	
45	S7	1500	450	1	3	32.7	80.5	4.3	9.8	85.9	20
参考例 1		3000	400	2.5	3	40.1	21	31	39.8	29.2	
参考例 2		2000	350	1	4	1.9	19.2	6.8	53.1	40.1	
参考例 3		4000	450	3	3	30.5	6.8	12.6	74.5	12.9	
参考例 4		2000	350	2.5	3	12.3	15.5	35.1	45.5	19.4	
参考例 5		3000	400	1	4	44.6	10.2	19.1	62.3	18.6	
参考例 6		3000	400	2	3.5	31.2	15.5	19.8	57.5	22.7	
参考例 7		3000	450	2.5	4	28.6	13.6	7.9	63.3	28.8	
参考例 8	比較 A	3200	320	3	2	3.6	30.7	19.1	44.5	36.4	
参考例 9	比較 B	4000	400	3	4	39.8	7.6	51.2	33.2	15.6	30

【0087】

参考例 1 で採用される触媒は、金属 $ZnCo$ + 触媒成分 A の楕円体 1 である。 Zn / Co のモル比 = 1 / 1。 $ZnCo / ZSM-5$ の質量比 = 1 / 1。他のパラメーター及び混合プロセスは、触媒 C の場合と同じである。

【0088】

参考例 2 で採用される触媒は、シート 2 試料と組み合わせられた表面酸素空孔のない TiO_2 である。他のパラメーター及び混合プロセスは、触媒 C の場合と同じである。

【0089】

参考例 3 で採用される触媒中のゼオライトは、Nankai University Catalyst Company から購入した市販のマイクロ細孔 $ZSM-5$ であり、ここで、シリカアルミナ比は 30 であり、これは ZnO_2 と組み合わせられる。

【0090】

参考例 4 で採用される触媒は、金属酸化物とゼオライト成分との間の距離が 5 mm であるという特徴を有する。全ての他のパラメーター及び混合プロセスは、触媒 C の場合と同じである。

【0091】

参考例 5 で採用される触媒は、金属酸化物成分がゼオライトの細孔チャンネル中に位置しており、かつ細孔チャンネルと密接に接触しているという特徴を有する。全ての他のパラメーターなどは、触媒 C の場合と同じである。

10

20

30

40

50

【0092】

参考例6で採用される触媒は、ゼオライト成分が楕円形状を有するが、粒径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ であるという特徴を有する。全ての他のパラメーター及び混合プロセスは、触媒Cの場合と同じである。

【0093】

参考例7で採用される触媒は、ゼオライト成分がシートの形状を有するが、粒径が $5 \mu\text{m}$ であり「b」軸の厚さが 700 nm であるという特徴を有する。全ての他のパラメーター及び混合プロセスは、触媒Cの場合と同じである。

【0094】

参考例8で採用される触媒は、触媒成分Aが ZnO 9、成分Bがシート1であるという特徴を有する。

10

【0095】

参考例9では、成分Aは Zn 10であり、そして、成分Bはパイ1である。

【0096】

上記表から、好ましい触媒成分Aと触媒成分Bの比 $0.3 \sim 5$ 、好ましい酸素空孔の量 $40 \sim 90$ 、好ましいゼオライトのシリカ／アルミナ比 $150 \sim 800$ 、より好ましい比 $300 \sim 800$ 、好ましい「b」軸の厚さ $30 \sim 200 \text{ nm}$ 及び成分Aと成分Bとの間の好ましい距離 $5 \text{ nm} \sim 1 \text{ mm}$ を含む、重要である一連の複合触媒のパラメーターが存在する。これらの好ましいパラメーターが同時に満たされるときだけ、高いCO変換及び芳香族炭化水素の高い選択性を実現することができる。

20

【0097】

さらなる説明は、以下の通り説明される：

【0098】

表7の触媒I、J、R及びP1について、触媒成分Aの酸素空孔の量は高く、触媒成分Bのゼオライトの「b」軸は短く、シリカ／アルミナ比は高く、そして、AとBとの間の距離、及びA／Bの質量比は適切であり、そして、上記因子は、好ましい範囲内である。それ故、芳香族炭化水素についての選択性は高く、 65% より大きい。

【0099】

対照的に、表7の触媒Qについて、触媒成分Aの表面酸素空孔の量は高く、触媒成分Bはシート1のゼオライトであり、そして、シリカ／アルミナ比、「b」軸の厚さ及びA／Bの質量比は全て好ましい範囲内であるが、成分Aと成分Bとの間の距離は 2 mm とあまりに離れており、好ましい範囲内ではない。それ故、所望の芳香族炭化水素の選択性は低く、 54.2% である。

30

【0100】

さらに、実施態様S1～S7の比較は、上記パラメーターの全てが特許請求の範囲に定義される好ましい範囲に入るとき、 Mn 酸化物を含有する触媒が高温度で Zn 酸化物系触媒よりも高い活性を示すことを示す。高温度は、 $400^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ の間の温度を指す。

【0101】

本発明の請求項1に定義される触媒を、合成ガスの1工程直接変換を経由した芳香族化合物の合成に使用できること、並びに、芳香族化合物の選択性が $50 \sim 85\%$ に達し得る一方で、副生成物であるメタンの選択性が非常に低く 15% 未満であることが分かる。特定の構造パラメーター、触媒及び反応条件が好ましい範囲内に入るとき、高い温度条件下でさえ、芳香族化合物について 60% の選択性、さらには 65% 以上の選択性を実現することができる。

40

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CN2016/089725		
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
C07C 15/00 (2006.01) i; C07C 1/04 (2006.01) i; B01J 23/00 (2006.01) i; B01J 29/40 (2006.01) i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC				
B. FIELDS SEARCHED				
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C07C; B01J				
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched				
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) DWPI, VEN, EPODOC, WPI: dalian institute of chemical physics, Mn, Zn, ZSM, H2, CO, cataly+, aromatic, hydrogen, carbon monoxide, pan xiulian, bao xinhe, oxide, syngas				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT				
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.		
A	EP0051326 B1 (SHELL INT RES MI BV) 04 July 1984 (04.07.1984) the whole document, especially claims 1 and 2, and tables A and C	1-12		
A	CN 105566047 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 May 2016 (11.05.2016) the whole document	1-12		
A	RU 2089533 C1 (KT I KATALITICHESKIKH I ADSORB) 10 September 1997 (10.09.1997) the whole document	1-12		
☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.				
<table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;"> * Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed </td> <td style="vertical-align: top;"> "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family </td> </tr> </table>			* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"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 "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 "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 "&" document member of the same patent family			
Date of the actual completion of the international search 13 January 2017		Date of mailing of the international search report 24 January 2017		
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451		Authorized officer ZHANG, Jing Telephone No. (86-10) 62084584		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/089725

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
EP 0051326 B1	04 July 1984	DE 3164592 D1	09 August 1984
		AU 7689481 A	06 May 1982
		ZA 8107462 B	27 October 1982
		EP 0051326 A1	12 May 1982
		ZA 8107462 A	27 October 1982
		AU 545588 B2	18 July 1985
		NZ 198789 A	18 November 1983
		CA 1199040 A	07 January 1986
		NL 8005952 A	17 May 1982
		JP S57108022 A	05 July 1982
CN 105566047 A	11 May 2016	None	
RU 2089533 C1	10 September 1997	RU 94025090 A	27 May 1996

国际检索报告		国际申请号 PCT/CN2016/089725												
A. 主题的分类 C07C 15/00(2006.01)i; C07C 1/04(2006.01)i; B01J 23/00(2006.01)i; B01J 29/40(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类														
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07C; B07J 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) DWPI, VEN, EPODOC, WPI: 催化剂, 锰, 锌, 氧化物, 合成气, 芳烃, 包信和, 潘秀莲, 大连化学物理研究所, Mn, Zn, ZSM, H2, CO, cataly+, aromatic, hydrogen, carbon monoxide														
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>EP 0051326 B1 (SHELL INT RES MIJ BV) 1984年 7月 4日 (1984 - 07 - 04) 全文, 尤其是权利要求1-2, 表A、表C</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105566047 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>RU 2089533 C1 (KT I KATALITICHESKIKH I ADSORB) 1997年 9月 10日 (1997 - 09 - 10) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	EP 0051326 B1 (SHELL INT RES MIJ BV) 1984年 7月 4日 (1984 - 07 - 04) 全文, 尤其是权利要求1-2, 表A、表C	1-12	A	CN 105566047 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 全文	1-12	A	RU 2089533 C1 (KT I KATALITICHESKIKH I ADSORB) 1997年 9月 10日 (1997 - 09 - 10) 全文	1-12
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
A	EP 0051326 B1 (SHELL INT RES MIJ BV) 1984年 7月 4日 (1984 - 07 - 04) 全文, 尤其是权利要求1-2, 表A、表C	1-12												
A	CN 105566047 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2016年 5月 11日 (2016 - 05 - 11) 全文	1-12												
A	RU 2089533 C1 (KT I KATALITICHESKIKH I ADSORB) 1997年 9月 10日 (1997 - 09 - 10) 全文	1-12												
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。														
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件														
国际检索实际完成的日期 2017年 1月 13日		国际检索报告邮寄日期 2017年 1月 24日												
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 张靖 电话号码 (86-10)62084584												

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/089725

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
EP	0051326	B1	1984年 7月 4日	DE	3164592	D1	1984年 8月 9日
				AU	7689481	A	1982年 5月 6日
				ZA	8107462	B	1982年 10月 27日
				EP	0051326	A1	1982年 5月 12日
				ZA	8107462	A	1982年 10月 27日
				AU	545588	B2	1985年 7月 18日
				NZ	198789	A	1983年 11月 18日
				CA	1199040	A	1986年 1月 7日
				NL	8005952	A	1982年 5月 17日
				JP	557108022	A	1982年 7月 6日
CN	105566047	A	2016年 5月 11日	无			
RU	2089533	C1	1997年 9月 10日	RU	94025090	A	1996年 5月 27日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I		テーマコード (参考)	
B 0 1 J 37/04 (2006.01)	B 0 1 J	37/04	1 0 1	
B 0 1 J 29/44 (2006.01)	B 0 1 J	29/44	Z	
B 0 1 J 29/48 (2006.01)	B 0 1 J	29/48	Z	
B 0 1 J 35/10 (2006.01)	B 0 1 J	35/10	3 0 1 G	
C 1 0 G 2/00 (2006.01)	C 1 0 G	2/00		
C 0 7 C 15/02 (2006.01)	C 0 7 C	15/02		
C 0 7 C 15/04 (2006.01)	C 0 7 C	15/04		
C 0 7 C 15/06 (2006.01)	C 0 7 C	15/06		
C 0 7 C 15/08 (2006.01)	C 0 7 C	15/08		
C 0 7 C 1/04 (2006.01)	C 0 7 C	1/04		
C 0 7 B 61/00 (2006.01)	C 0 7 B	61/00	3 0 0	

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US

(72)発明者 楊俊豪
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

(72)発明者 焦峰
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

(72)発明者 朱義峰
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

(72)発明者 包信和
中華人民共和国遼寧省大連市中山路457号

Fターム(参考) 4G169 AA02 BA01A BA01B BA04A BA05A BA05B BA07A BA07B BB04A BB04B
BB06A BB06B BB20C BC16A BC16B BC17A BC17B BC22A BC22B BC32A
BC32B BC35A BC35B BC51A BC51B BC58A BC58B BC62A BC62B BE08C
BE14C BE15C CB25 CB66 CC09 DA06 DA07 EB18X EC18X EC18Y
EC27 FB07 FB14 FB27 FB29 FB44 FB57 FC03 FC04 FC07
FC08 ZA11A ZA11B ZA46A ZA46B ZC03 ZC04 ZC07 ZD06 ZF05A
ZF05B
4H006 AA02 AC28 BA07 BA30 BA71 BC10 BC11 BE20 BE40 DA12
4H039 CA41
4H129 AA01 BA12 BB07 BC44 KA15 KB03 KB04 KB05 KC09X KC09Y
KC16X KC16Y KC18X KC18Y KC33X KC33Y KD14X KD14Y KD17X KD17Y
KD27X KD27Y KD30X KD30Y KD32X KD32Y KD44X KD44Y NA27 NA37