

(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2014-505586

(P2014-505586A)

(43) 公表日 平成26年3月6日(2014.3.6)

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
<b>B O 1 D 53/26</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 53/26	1 O 2	4 D O 5 2
<b>B O 1 D 53/28</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 53/28		4 D O 5 6
<b>B O 1 D 11/00</b>	<b>(2006.01)</b>	B O 1 D 11/00		

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-547381 (P2013-547381)	(71) 出願人	513163292
(86) (22) 出願日	平成23年12月28日 (2011.12.28)		フェイエコン・ビー・ブイ.
(85) 翻訳文提出日	平成25年8月21日 (2013.8.21)		Feyeccon B. V.
(86) 国際出願番号	PCT/NL2011/050909		オランダ国、2012 エルジー・ハール
(87) 国際公開番号	W02012/091572		レム、ボス・エン・パールトストラート
(87) 国際公開日	平成24年7月5日 (2012.7.5)		11
(31) 優先権主張番号	10197431.9		Bos en Vaartstraat
(32) 優先日	平成22年12月30日 (2010.12.30)		11, 2012 LG Haarlem
(33) 優先権主張国	欧州特許庁 (EP)		, The Netherlands
		(74) 代理人	100108855
			弁理士 蔵田 昌俊
		(74) 代理人	100109830
			弁理士 福原 淑弘
		(74) 代理人	100088683
			弁理士 中村 誠

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン液体のコリン塩を使用する脱水方法

## (57) 【要約】

本発明は、含水媒質を脱水する方法に関し、前記媒質は少なくとも0.5 MPaの圧力を有する加圧ガスであり、前記方法は：含水媒質をドライイオン液体のコリン塩と接触させて、含水媒質を脱水することと；脱水した媒質を水和イオン液体のコリン塩から分離することとを含む。イオン液体のコリン塩は、驚くほど熱安定的であるため非常に容易に再生できるという利点がある。さらに、これらの液体コリン塩は、非毒性であり、概して不活性であるという利点がある。したがって、これらのイオン液体のコリン塩を適切に使用することで、その後に、食料品、飲料、栄養製剤、医薬品等の製造において使用される含水媒質を脱水できる。

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

含水媒質を脱水する方法であって、前記媒質が少なくとも 0.5 MPa の圧力を有する加圧ガスであり、前記方法が

前記含水媒質をドライオン液体のコリン塩と接触させて、前記含水媒質を脱水することと、

脱水した媒質を水和イオン液体のコリン塩から分離することと

を含む、方法。

**【請求項 2】**

前記ドライオン液体に対する水の溶解度 (mg/kg) が、同じドライオン液体に対する乾燥媒質の溶解度 (mg/kg) よりも少なくとも 10 倍高い、請求項 1 に記載の方法。

10

**【請求項 3】**

前記水和イオン液体を乾燥し、乾燥したイオン液体をドライオン液体として前記脱水工程で再利用することを含む、請求項 1 または 2 に記載の方法。

**【請求項 4】**

前記水和イオン液体の前記乾燥が、前記イオン液体を、80℃ を上回る温度まで加熱することを含む、請求項 3 に記載の方法。

**【請求項 5】**

前記ドライオン液体がコリンとカルボン酸の塩である、請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の方法。

20

**【請求項 6】**

前記含水媒質が、前記ドライオン液体と接触させると 0.01 ~ 10 % の水を含み、前記パーセンテージは乾燥媒質の重量によって計算される、請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の方法。

**【請求項 7】**

前記含水媒質が、乾燥媒質の少なくとも 50 重量 % の二酸化炭素、亜酸化窒素、メタン、エタン、エチレンプロパン、シクロプロパン、プロピレン、ブタンおよびこれらの混合物を含む、請求項 1 ~ 6 の何れか 1 項に記載の方法。

**【請求項 8】**

前記含水媒質が、乾燥媒質の少なくとも 50 重量 % の二酸化炭素を含む、請求項 7 に記載の方法。

30

**【請求項 9】**

前記含水媒質が、少なくとも 3 MPa の圧力を有する加圧ガスである、請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の方法。

**【請求項 10】**

前記含水媒質が、液化ガスまたは超臨界流体である、請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の方法。

**【請求項 11】**

前記水和イオン液体を連続的に除去することと、前記水和イオン液体をドライオン液体で連続的に補充することを含む、請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の方法。

40

**【請求項 12】**

前記含水媒質の流れを、向流方式で、前記ドライオン液体の流れと接触させる、請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の方法。

**【請求項 13】**

a) 気体、液体または超臨界流体から選択される脱水した媒質を含水材料と接触させ、前記含水材料から水を抽出して前記媒質に入れ、それによって脱水材料および含水媒質を生成することと、

b) 前記含水媒質をドライオン液体のコリン塩と接触させて、前記含水媒質を脱水することと

50

を含む、請求項 1 ~ 1 2 の何れか 1 項に記載の方法。

【請求項 1 4】

以下のステップ：

c) 前記脱水した媒質を水和イオン液体から分離し、前記脱水した媒質をステップ a) に再循環させることと、

d) 前記水和イオン液体を乾燥して、ドライイオン液体を生成することと、

e) 前記ドライイオン液体をステップ b) に再循環させることと

をさらに含む、請求項 1 3 に記載の方法。

【請求項 1 5】

前記含水材料の含水量が少なくとも 3 分の 1 に減少する、請求項 1 3 または 1 4 に記載の方法。 10

【請求項 1 6】

前記含水材料が動物または植物の組織の損傷のない断片を含む、請求項 1 3 ~ 1 5 の何れか 1 項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【発明の概要】

【0001】

[発明の技術分野]

本発明は、ドライイオン液体を使用して含水媒質を脱水する方法に関し、前記媒質は少なくとも 0.5 MPa の圧力を有する加圧ガスである。加圧ガスは、気体、液体または超臨界状態であってもよい。 20

【0002】

[発明の背景]

気体、液体および超臨界流体を脱水する従来の方法は、液体または固体の乾燥剤による水の吸収 / 吸着を要することが多い。乾燥剤は、水を保有する媒質よりも、水に対してずっと高い親和力を有するべきであり、高い保水容量を有するべきである。さらに、理想的には、乾燥剤は、再生可能であり、不活性であり、非毒性であるべきである。最後に、乾燥剤は、水を保有する媒質に低溶解性であるべきである。

【0003】

液体乾燥剤は、固体乾燥剤に優る幾つかの利点、例えばポンプ能力および取り扱い易さがある。加えて、液体乾燥剤は、連続的（多段階式の）工程での使用に理想的に適しているという重要な利点がある。 30

【0004】

EP - A 1 3 1 0 5 4 3 は、炭化水素流を連続的に乾燥する方法であって、炭化水素流を、イオン液体乾燥用剤のフッ素化スルホン酸塩と接触させることを含む方法を記載している。この欧州特許出願の例は、トリエチルアンモニウムトリフラートを使用する含水ヘプタンの脱水を記載している。

【0005】

EP - A 1 3 5 4 8 6 3 は、炭化水素流を連続的に乾燥する方法であって、乾燥温度で液体または融解の形態の硫酸塩を含むイオン液体乾燥用剤によって該流れを乾燥するのに有効な温度で乾燥する方法を記載している。各例は、水で飽和したヘプタンの流れをドライイオン硫酸塩（ジエチルメチルアンモニウム硫酸水素塩）と接触させることによる、前記流れの脱水を記載している。 40

【0006】

[発明の概要]

本発明者らは、ドライイオン液体のコリン塩が、少なくとも 0.5 MPa の圧力を有する加圧ガスを脱水する乾燥剤として有利に使用できることを予期せず発見した。加圧ガスは、気体、液体または超臨界状態であってもよい。

【0007】

イオン液体のコリン塩は、驚くほど熱安定的であるため非常に容易に再生できるという 50

利点がある。さらに、これらの液体コリン塩は、非毒性であり、概して不活性であるという利点がある。したがって、これらのイオン液体のコリン塩を適切に使用することで、その後、食料品、飲料、栄養製剤 (nutritional formulations)、医薬品等の製造に使用される含水媒質を脱水できる。

#### 【 0 0 0 8 】

##### [ 発明の詳細な説明 ]

それに応じて、本発明の一側面は、含水媒質を脱水する方法に関し、前記媒質は少なくとも 0 . 5 M P a の圧力を有する加圧ガスであり、前記方法は、含水媒質をドライイオン液体のコリン塩と接触させて、含水媒質を脱水することと、脱水した媒質を水和イオン液体のコリン塩から分離することとを含む。

10

#### 【 0 0 0 9 】

本明細書で使用する用語「イオン液体」は、液体状態の塩を指す。イオン液体は、概してイオンおよび短寿命のイオン対で構成されている。これらの物質は、液体電解質、イオン性融体、イオン性流体、熔融塩、液体塩またはイオンガラスと様々に呼ばれる。分解または気化せずに溶融する塩は何れも、通常、イオン液体となる。

#### 【 0 0 1 0 】

本明細書で使用する用語「コリン塩」は、N , N , N - トリメチルエタノールアンモニウムカチオンと不確定の対アニオンで形成される塩を指す。

#### 【 0 0 1 1 】

本方法で使用するドライイオン塩は、含水媒質と接触させる時に液体である。本発明は、例えば周囲条件下でなく、本方法で使用する条件下でのイオン液体塩である塩の使用を包含する。

20

#### 【 0 0 1 2 】

ここにおいて使用される用語「ドライイオン液体」は、水を吸収 / 結合できるイオン液体を指す。当然ながら、水の活量または相対湿度が非常に低いドライイオン液体を使用することが好ましい。しかし、いくつかのイオン液体については、ドライイオン液体は、すべての水が除去されると非常に粘性となる可能性があるため、ある量の水を含んでいるとそれが利点となり得ることに留意されたい。

#### 【 0 0 1 3 】

本発明は、イオン液体のコリン塩と別の液体または固体成分との混合物の使用をも包含する、但し、コリン塩がイオン液体の形態で混合物中に存在することを条件とすることを理解すべきである。

30

#### 【 0 0 1 4 】

ドライイオン液体のコリン塩は、含水媒質と接触する時に、好ましくは、0 . 0 8 ~ 0 . 4、より好ましくは0 . 0 9 ~ 0 . 2 5、最も好ましくは0 . 1 ~ 0 . 2 の水の活量を有する。

#### 【 0 0 1 5 】

本方法では、含水媒質は、好ましくは、ドライイオン液体に対する水の溶解度 ( m g / k g ) が、同じドライイオン液体に対する乾燥媒質の溶解度 ( m g / k g ) よりも少なくとも5倍、より好ましくは少なくとも10倍、最も好ましくは少なくとも20倍高い、温度と圧力でドライイオン液体と接触させる。

40

#### 【 0 0 1 6 】

ドライイオン液体と含水媒質の接触は、好ましくは、0 ~ 8 0 、より好ましくは1 5 ~ 6 0 、最も好ましくは3 1 ~ 5 0 の範囲の温度で行われる。

#### 【 0 0 1 7 】

イオン液体と含水媒質の接触は、典型的には、少なくとも1 M P a、より好ましくは3 ~ 5 0 M P a、最も好ましくは5 ~ 2 5 M P a の圧力で行われる。

#### 【 0 0 1 8 】

含水媒質は、気体、液体および超臨界流体から適切に選択される。本発明の好ましい態

50

様において、含水媒質は、液化ガスまたは超臨界流体である。

【0019】

含水媒質は、好ましくは、乾燥媒質の少なくとも50重量%、より好ましくは少なくとも80重量%、最も好ましくは少なくとも90重量%の二酸化炭素、亜酸化窒素、メタン、エタン、エチレンプロパン、シクロプロパン、プロピレン、ブタンおよびこれらの混合物を含む。さらに好ましくは、含水媒質は、少なくとも50%、より好ましくは少なくとも80%、最も好ましくは少なくとも90%の二酸化炭素を含有するが、前記のパーセンテージは乾燥媒質の重量によって計算される。

【0020】

好ましくは、本方法では、水和イオン液体は連続的に除去され、連続的にドライイオン液体で補充される。したがって、本方法は、単一の操作で所望のレベルまで含水媒質の脱水が可能である。

10

【0021】

含水媒質は、好ましくは、例えばイオン液体塩を含水媒質中に噴霧して、イオン液体塩を含水媒質全体に分散させることによって、ドライイオン液体のコリン塩と接触させる。このようにして、比較的粘性のイオン液体塩の低い拡散速度の律速効果は効果的に最小化できる。

【0022】

別の有利な態様によれば、含水媒質は、イオン液体全体に前記媒質を分散させることによって、ドライイオン液体のコリン塩と接触させる。

20

【0023】

本方法の別の好ましい態様では、含水媒質の流れを、向流方式で、ドライイオン液体の流れと接触させる。

【0024】

本方法における脱水剤としてのイオン液体のコリン塩の使用で重要な利点は、水を水和イオン液体から比較的容易に除去できることにある。したがって、本発明の特に好ましい態様において、本方法は、水和イオン液体を乾燥し、こうして得た乾燥イオン液体をドライイオン液体として脱水工程で再利用することを含む。

【0025】

本発明のイオン液体のコリン塩は、驚くほど熱安定的であるという利点がある。したがって、特に好ましい態様において、水和イオン液体の乾燥は、前記イオン液体を、80を上回る温度、より好ましくは80~150、最も好ましくは100~130の温度まで加熱することを含む。

30

【0026】

本方法で使用するドライイオン液体のコリン塩は、好ましくは、コリンおよびカルボン酸の塩である。カルボン酸は、好ましくは、水酸基置換カルボン酸、より好ましくは2-ヒドロキシカルボン酸である。さらに好ましくは、カルボン酸は、乳酸塩、グリコール酸塩、 $\alpha$ -ヒドロキシ酪酸塩およびこれらの組合せから選択される。最も好ましくは、イオン液体のコリン塩は、乳酸コリン、グリコール酸コリンおよびこれらの組合せから選択される。

40

【0027】

本発明は、ドライイオン液体のコリン塩を別の液体または固体乾燥剤（例えばゼオライト）と組み合わせる本方法の態様を包含する。

【0028】

含水媒質は、ドライイオン液体と接触させると、典型的には、0.01~10%の水、より好ましくは0.03~3%の水、最も好ましくは0.1~1%の水を含有し、前記のパーセンテージは乾燥媒質の重量によって計算される。

【0029】

本方法において、含水媒質の含水量は、典型的には、少なくとも3分の1に減少する。より好ましくは、前記含水量は、少なくとも7分の1、最も好ましくは少なくとも10分

50

の 1 に減少する。

【 0 0 3 0 】

本方法は、典型的には、水の活量が 0 . 4 5 以下の脱水した媒質を得る。さらに好ましくは、脱水した媒質は、0 . 3 5 以下、最も好ましくは 0 . 2 5 以下の水の活量を有する。

【 0 0 3 1 】

本発明の特に有利な態様において、本方法は、

a ) 気体、液体または超臨界流体から選択される脱水した媒質を含水材料と接触させて、前記含水材料から水を抽出して前記媒質に入れ、それによって脱水材料および含水媒質を生成することと、

b ) 含水媒質をドライオン液体のコリン塩と接触させて、含水媒質を脱水することとを含む。

【 0 0 3 2 】

好ましくは、脱水した媒質は、少なくとも 0 . 5 M P a 、より好ましくは 3 ~ 5 0 M P a 、最も好ましくは 5 ~ 2 5 M P a の圧力を有する加圧ガスである。

【 0 0 3 3 】

有利には、この方法は、以下の追加のステップを含む。

【 0 0 3 4 】

c ) 脱水した媒質を水和イオン液体から分離し、前記脱水した媒質をステップ a ) に再循環させること。

【 0 0 3 5 】

さらに好ましくは、本方法は、以下のステップを追加として含む。

【 0 0 3 6 】

d ) 水和イオン液体を乾燥して、ドライオン液体を生成することと、

e ) ドライオン液体をステップ b ) に再循環させること。

【 0 0 3 7 】

ステップ a ) および b ) は、同時に操作しても、連続して操作してもよい。好ましくは、ステップ a ) および b ) は、同時に操作する。ステップ a ) および b ) は、同時に操作する場合でも、別々のコンパートメントで行ってもよい。

【 0 0 3 8 】

前記の方法は、動物、真菌または植物の組織の無傷の断片を含む含水材料の乾燥に特に適している。好ましくは、含水材料は、少なくとも 5 0 重量 % 、より好ましくは少なくとも 8 0 重量 % 、最も好ましくは少なくとも 9 0 重量 % の動物、菌または植物の組織の損傷のない断片を含む。

【 0 0 3 9 】

本方法において生成される脱水材料は、典型的には、1 5 重量 % 未満、より好ましくは 1 0 重量 % 未満、最も好ましくは 7 重量 % 未満の含水量を有する。

【 0 0 4 0 】

本発明を、以下の非限定的な各例によってさらに例示する。

【 0 0 4 1 】

[ 実施例 ]

例 1

十分な量の乳酸コリンを直径 1 2 c m の円筒圧力容器に導入し、容器の底に厚さ 2 c m の層を形成した。トマトのスライス ( 厚さ 5 m m 、直径 5 c m ) 2 枚を、容器の中に、イオン液体の表面から約 5 c m 上に置いた。

【 0 0 4 2 】

次いで、C O <sub>2</sub> で容器を 1 0 0 バールまで加圧し、温度 4 0 ° C に 2 0 時間保った。超臨界 C O <sub>2</sub> を、遠心ポンプ ( 1 1 5 k g / h ) によって容器の上部から容器の底部に再利用した。

【 0 0 4 3 】

圧力容器中で20時間後、トマトのスライスの重量は94%減少した。脱水したトマトは、0.40の $a_w$ を有し、乳酸コリンは0.41の $a_w$ を有していた。

【0044】

例2

例1で使用した乳酸コリンを実験の初めと終わりで解析した。解析したパラメーターは、 $a_w$ 、存在する水の量、 $CO_2$ 溶解度および密度を含んでいた。得られた結果を表1に示す。

【表1】

表1

乳酸コリン	$a_w$	水の取り込み	$CO_2$ 溶解度	密度
出発材料	0.12	-	--	1.2
水和塩	0.41	8 wt. %	3.98 wt. %	1.1
水和塩+余分な水	0.89	30 wt. %	2.96 wt. %	1.0

10

【0045】

例3

乳酸コリンに水20gを加えて水和させ、30gの乳酸コリンを得た。次いで、水和乳酸コリンを、125または150の温度に1時間保つことによって乾燥させた。水和乳酸コリンが、こうした高温で、イオン液体の乾燥特性に悪影響を及ぼさずに再生できることが分かった。

20

【0046】

水和および(125での)乾燥の手順を数回繰り返した。この水和/乾燥サイクルを繰り返した後に、イオン液体の乾燥特性に対して悪影響は見られなかった。

【0047】

例4

十分な量の乳酸コリンを直径8cmの円筒圧力容器(1L)に導入し、容器の底に厚さ約2.5cmの層を形成した(111.2グラム)。トマトのスライス(厚さ5mm、直径5cm、重さ9.5グラム)1枚を、容器の中に、イオン液体の表面から約5cm上に置いた。

30

【0048】

次いで、気体状 $CO_2$ で容器を20バールまで加圧し、14の温度に18時間保った。

【0049】

圧力容器中で18時間後、トマトのスライスの重量は20.5%減少した。乳酸コリンの水の活量は0.16 $a_w$ から0.18 $a_w$ に増加した。

40

【0050】

トマトのスライスの含水量の減少は僅かだったが、この実験は、イオン液体の乳酸コリンの、 $CO_2$ ガスから水を除去する能力を明白に実証している。この実験で使用した条件下で、 $CO_2$ は(20バールで)1リットルの $CO_2$ 当たり0.1g以下の水を吸収できる。トマトのスライスから除去した水の量は2gに相当し、これは実験で使用した二酸化炭素の量(11)で吸収できる水の量より何倍も多い。

【0051】

例5

十分な量の乳酸コリンを直径8cmの円筒圧力容器(1L)に導入し、容器の底に厚さ約2.5cmの層を形成した(130.2グラム)。トマトのスライス(厚さ5mm、直

50

径 5 c m、重さ 7 . 5 グラム ) 1 枚を、容器の中に、イオン液体の表面から約 5 c m 上に置いた。

【 0 0 5 2 】

次いで、液体 C O<sub>2</sub> で容器を 6 0 パールまで加圧し、 1 4 の温度に 1 2 時間保った。

【 0 0 5 3 】

圧力容器中で 1 2 時間後、トマトのスライスの重量は 4 1 . 2 % 減少した。乳酸コリンの水の活量は 0 . 1 6 a<sub>w</sub> から 0 . 2 1 a<sub>w</sub> に増加した。

【 0 0 5 4 】

例 6

湿らせたスポンジを詰めた抽出器 ( 1 L の容器 )、充填カラム ( 充填高さ = 6 4 c m、直径 = 3 8 m m ) および乾燥ゼオライトを詰めた分離器 ( 1 L の容器 ) を含む装置を使用して、下記の実験を実施した。

【 0 0 5 5 】

抽出容器中で超臨界二酸化炭素を水で飽和させ、その後、飽和 C O<sub>2</sub> を充填カラムの底に供給した。カラム内で、C O<sub>2</sub> は乳酸コリンと接触した ( 向流 )。乳酸コリンを充填カラムの上に噴霧し、カラムの底から除去した。最後に C O<sub>2</sub> を 6 0 0 グラムのゼオライトを含有する容器に供給し、後乾燥させた。

【 0 0 5 6 】

各実験は、約 3 0 分間行った。各実験前、充填カラムを洗浄し乾燥した。乳酸コリンによる水分の取り込みは、スポンジの重量損失とゼオライトの重量増加を計算することによって決定した。

【 0 0 5 7 】

いくつかの試験は、吸収工程でこれらのパラメーターの影響を評価するために、様々な条件を使用して、上記の実験のセットアップで実施した。

【 0 0 5 8 】

使用した実験条件および得られた結果を表 1 にまとめる。

【 表 2 】

表1

	圧力 (パール)	温度 (°C)	CO <sub>2</sub> 流速 (kg/h)	IL流速 (ml/min)	初期 a <sub>w</sub> IL	最終 a <sub>w</sub> IL
1	100	40	15	4	0.100	—
2	100	40	15	8	0.111	0.184
3	150	40	15	4	0.115	0.275
4	150	50	15	4	0.115	0.234
5	100	40	15	4	0.121	0.221
6	150	50	15	4	0.117	0.226
7	100	40	15	4	0.107	0.201
8	100	40	15	4	0.042	0.113
9	100	40	15	4	0.084	0.167
10	100	40	15	4	0.136	0.204

【 0 0 5 9 】

実験から、充填カラムのセットアップを使用して、乳酸コリンが超臨界 C O<sub>2</sub> から水分



を除去できたことが明らかである。これは、スポンジの重量損失および乳酸コリンの水の活量の増加から明白になった。

【 0 0 6 0 】

本実験は、イオン液体が、低い水の活量、さらに非常に低い水の活量でさえも水を取り込むことができることをさらに示す。イオン液体がより多くの水を取り込むにつれて、この水の取り込みが水の活量を増加させる速度は着実に低くなることに留意されたい。

## 【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/NL2011/050909												
<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> INV. B01D53/26 B01D53/28 A23B7/022 A23L3/42 C10M133/08 ADD.														
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPO														
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) B01D A23B A23L C10M C10G C07C														
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 practical, search terms used) EPO-Internal														
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> <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>A</td> <td>EP 1 310 543 A1 (TOPSOE HALDOR AS [DK]) 14 May 2003 (2003-05-14) abstract paragraphs [0001], [0008], [0013], [0016] - [0019] -----</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 2 093 278 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 26 August 2009 (2009-08-26) abstract paragraphs [0003], [0013] - [0015], [0046] -----</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2008/147181 A1 (UNIV DELFT TECH [NL]; GROSS JOACHIM [NL]; JANSSENS PETER JOHANNES [NL]) 4 December 2008 (2008-12-04) abstract; claims 1,4,6 page 1, lines 1-4 page 3, lines 4-12 -----</td> <td>1-16</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	A	EP 1 310 543 A1 (TOPSOE HALDOR AS [DK]) 14 May 2003 (2003-05-14) abstract paragraphs [0001], [0008], [0013], [0016] - [0019] -----	1-16	A	EP 2 093 278 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 26 August 2009 (2009-08-26) abstract paragraphs [0003], [0013] - [0015], [0046] -----	1-16	A	WO 2008/147181 A1 (UNIV DELFT TECH [NL]; GROSS JOACHIM [NL]; JANSSENS PETER JOHANNES [NL]) 4 December 2008 (2008-12-04) abstract; claims 1,4,6 page 1, lines 1-4 page 3, lines 4-12 -----	1-16
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
A	EP 1 310 543 A1 (TOPSOE HALDOR AS [DK]) 14 May 2003 (2003-05-14) abstract paragraphs [0001], [0008], [0013], [0016] - [0019] -----	1-16												
A	EP 2 093 278 A1 (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH [DE]) 26 August 2009 (2009-08-26) abstract paragraphs [0003], [0013] - [0015], [0046] -----	1-16												
A	WO 2008/147181 A1 (UNIV DELFT TECH [NL]; GROSS JOACHIM [NL]; JANSSENS PETER JOHANNES [NL]) 4 December 2008 (2008-12-04) abstract; claims 1,4,6 page 1, lines 1-4 page 3, lines 4-12 -----	1-16												
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.														
* 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 document 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. *G* document member of the same patent family														
Date of the actual completion of the international search  3 April 2012		Date of mailing of the international search report  20/04/2012												
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 6818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Howe, Patrick												

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/NL2011/050909

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1310543	A1	14-05-2003	EP 1310543 A1 14-05-2003
		JP 4298264 B2 15-07-2009	
		JP 2003183674 A 03-07-2003	
		US 2003091489 A1 15-05-2003	
-----			
EP 2093278	A1	26-08-2009	CA 2652704 A1 05-08-2009
		CN 101502770 A 12-08-2009	
		EP 2093278 A1 26-08-2009	
		JP 2009185287 A 20-08-2009	
		US 2010029519 A1 04-02-2010	
-----			
WO 2008147181	A1	04-12-2008	NL 2000654 C2 20-11-2008
		WO 2008147181 A1 04-12-2008	
-----			

## フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN

(74)代理人 100103034

弁理士 野河 信久

(74)代理人 100095441

弁理士 白根 俊郎

(74)代理人 100075672

弁理士 峰 隆司

(74)代理人 100140176

弁理士 砂川 克

(72)発明者 ホフランド、ジェラルド・ウイレム

オランダ国、2 3 5 5 ビージー・ホーフマーデ、グラ - フ・ウイレム・ツェード・ラン 1 1

(72)発明者 デ・ブリエス、ティエルク・ヤン

オランダ国、5 6 3 1 ジェイエス・アイントホーフェン、ラティウムパッド 8

(72)発明者 ストルク、マールテン

オランダ国、3 8 1 2 シーイー・アーメルスフォールト、プンテンバーゲルラン 8 ビー

F ターム(参考) 4D052 AA01 AA02 CF00 DA06 GA04 GB00 GB04 GB11 GB12 HA49

4D056 AB01 AB14 AC02 AC11 AC21 AC24 BA16 CA05 CA21 DA02